



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE
VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS EM
REATORES PWR**

MYRTHES CASTANHEIRA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Reatores.

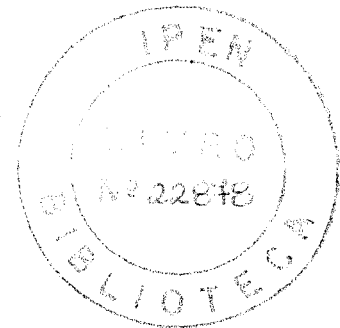
Orientador:
Prof. Dr. Luís Antônio Albiac Terremoto

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE
VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS EM REATORES PWR**

MYRTHES CASTANHEIRA



**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor na Área de
Tecnologia Nuclear - Reatores**

**Orientador:
Prof. Dr. Luís Antônio Albiac Terremoto**

**São Paulo
2004**

exemplar revisado pela autora

*Que as ações confirmem as
palavras:*

*“Só uma vontade séria, um esforço
persistente pode te conduzir à meta.
Pois a sorte jamais constitui um
mero acaso. E a vida à tua frente, só
devolve o que lhe deste, além disto,
nada mais.”*

Goethe

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pela possibilidade de realizar este trabalho.

Ao Institutt for Energiteknikk (Noruega), pelo privilégio de ter trabalhado no *Halden Reactor Project*, o que decisivamente contribuiu para a minha formação e opção pela área de análise de dados de desempenho do combustível nuclear.

Ao Centro de Engenharia Nuclear do IPEN, pelo suporte computacional e aquisição da licença do código FRAPCON.

A Superintendência de Combustível e Segurança Nuclear da ELETRONUCLEAR, pela disponibilização de informações sobre combustíveis irradiados no reator Angra 1.

Aos membros titulares e suplentes da Comissão Julgadora do Exame da Tese – Prof. Dr. Luís Antônio Albiac Terremoto (orientador, IPEN), Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen (Universidade Federal de Santa Catarina), Dr. Jorge Luiz Cachoeira Chapot (ELETRONUCLEAR), Prof. Dr. Antônio Teixeira e Silva (IPEN), Prof. Dr. Georgi Lucki (IPEN), Prof. Dr. José Augusto Perrotta (IPEN), Prof. Dr. Adalberto José Soares (IPEN) e Prof. Dr. Sérgio de Queiroz Bogado Leite (CNEN/RJ).

Ao Prof. Dr. José Augusto Perrotta, pelo enriquecimento do trabalho proporcionado por seus comentários e pelo sincero encorajamento e suporte que sempre me dedicou.

A Sra. Vanda Scanduzzi Costa (IPEN) e ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella (Universidade Federal de Santa Catarina), pela solidariedade e providencial apoio nos momentos difíceis.

Aos colegas do Centro de Engenharia Nuclear do IPEN, Prof. Dr. Daniel Kao Sun Ting e M.Sc. José Eduardo Rosa da Silva, pela cooperação nas discussões técnicas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Sra. Elza de Fátima Pinto e a Sra. Maria Aparecida de Sousa Macedo, pelo apoio na edição deste trabalho.

Aos meus pais, Sr. Horácio Moutinho Castanheira e Sra. Neusa Loro Castanheira, pela paciência, carinho e presença constante ao longo destes anos. A eles, meu agradecido reconhecimento.

ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS EM REATORES PWR

Myrthes Castanheira

RESUMO

Este trabalho apresenta uma ampla análise sobre os mecanismos atuantes na degradação da vareta combustível falhada em ambiente PWR. As investigações teóricas sobre falhas primárias e secundárias são baseadas em casos de falhas em combustíveis irradiados no reator Angra-1. Na metodologia de análise foram utilizados resultados de exames não-destrutivos (atividade do refrigerante, testes de *sipping* e inspeção visual), obtidos num trabalho conjunto da área de Engenharia do Combustível do IPEN/CNEN-SP com a ELETRONUCLEAR. A análise foi delineada por critérios correlacionando tipo de falha, tamanho de defeito e níveis de liberação de atividade e pela definição de cenários de evolução da degradação de falha em função do tamanho do defeito primário, baseados em dados empíricos disponibilizados na literatura internacional. Tal metodologia possibilita a correta discriminação das falhas sofridas pelo combustível e o entendimento de suas causas, origens e fatores contribuintes. A limitação do método recai no fato de que análises e interpretações mais apuradas somente são possíveis mediante realização de exames pós-irradiação destrutivos, o que nem sempre está disponível devido ao custo e logística envolvidos, principalmente em combustíveis irradiados em reatores comerciais. Visando reduzir esta carência de informações, foi proposta uma metodologia complementar de análise que incluiu o desenvolvimento de uma modelagem matemática para caracterização dos efeitos físicos dos mecanismos químicos individuais que constituem a fase de incubação do processo de degradação de uma vareta combustível após falha primária, integrada ao comportamento do combustível dentro do histórico de operação no reator durante regime estacionário e em transientes normais de potência. Com base em tal modelagem foi elaborado o programa computacional denominado DEGRAD-1. O objetivo prático deste programa é prever as regiões do *cladding*, susceptíveis à hidratação massiva. Algumas aplicações foram apresentadas para demonstrar a validade da metodologia e dos modelos propostos, através da simulação de casos reais de varetas combustíveis do reator Angra-1, cuja posição dos defeitos (primários e secundários) era conhecida e os tempos de formação eram estimados. Como resultado deste trabalho, através da modelagem desenvolvida, uma relação entre a concentração de hidrogênio no *gap* e a espessura de óxido depositada na parede interna do *cladding* foi identificada, a qual quando satisfeita, induzirá a hidratação massiva. A aplicação deste método requer dados precisos sobre a localização e tamanho ou tipo do defeito primário, cuja informação é indisponível para varetas combustíveis ainda em operação. Por esta razão, avaliações sistemáticas em diferentes posições axiais (*plenum*, meio e outras posições intermediárias) para determinar os efeitos do processo de degradação se tornam essenciais. A proposta de modelagem não é inédita, tendo sido desenvolvida para reatores BWR pelo EPRI-ANATECH (EUA) na década de 90 e mais recentemente, pelo TRINITI (Rússia) para reatores WWER. A novidade neste trabalho é a metodologia que complementa os métodos tradicionais de análise (usando dados a partir de técnicas não-destrutivas) com modelos matemáticos para a evolução do hidrogênio, oxidação e hidratação que incluem refinamentos e critérios aplicáveis a combustíveis PWR e utilizando o código FRAPCON-3 como ferramenta básica. A metodologia proposta neste trabalho constitui uma alternativa tecnológica, que se bem consolidada, pode vir a ser uma ferramenta de análise eficaz com aplicação prática em reatores de potência, podendo ser empregada para avaliar procedimentos operacionais ou alterações em projetos de combustíveis que mitiguem o impacto da operação com combustíveis falhados.

ANALYSIS OF FAILED FUEL RODS DEGRADATION MECHANISMS IN PWRs

Myrthes Castanheira

ABSTRACT

This work presents a comprehensive analysis of the degradation mechanisms of failed PWR fuel rods. Theoretical investigations of primary and secondary failures are based on cases of defected fuel operation in the Angra-1 reactor. For the methodology of analysis were made use of the non-destructive examination results (coolant activities monitoring, sipping tests, visual examination) accumulated in the course of a joint working of Fuel Engineering Division of IPEN/CNEN-SP and ELETRONUCLEAR. The analysis is based on the criteria correlating failure types, defect sizes, activities release level, and by definition of degradation evolution settings as a function of primary defect size. Both of them are based on empirical data available in the international literature. This methodology enables to correctly discriminate failures undergone by fuel, and understand their causes, origins, and contributor factors. The limitation of this method is that more accurate analysis and interpretation are possible only carrying out destructive examination which is not always possible to accomplish due to costs and logistics involved, specially in the case of commercial reactors fuel. In order to reducing this information lack a complementary analysis methodology is proposed. This method includes a modeling approach to characterization of the physical effects of the individual chemistry mechanisms that constitute the incubation phase of degradation phenomenon after primary failure that is integrated in the reactor operational history under stationary operational regime, and normal power transients. The computational program called DEGRAD-1 was developed based on this modeling approach. The practical outcome of the DEGRAD-1 program is to predict cladding regions susceptible to massive hydriding. Some applications are presented to demonstrate the validity of proposed method and models by actual cases simulation of fuel rods from Angra-1, which (primary and secondary) defects positions were known and formation time was estimated. As a result of this work, by using the developed modeling approach, a relationship between the hydrogen concentration in the gap and the inner cladding oxide thickness has been identified which, when satisfied, will induce massive hydriding. The application of this method requires the precise data on the location and size or type of the primary defect, which information for an operating fuel rod is unavailable. For this reason, systematic evaluations on different axial positions (plenum, and middle and other intermediate positions) to determinate the effects of degradation process become essential. This is not a novel modeling approach, since it was developed in the 90's for BWR's by EPRI – ANATECH (USA) and recently for WWER's by TRINITY (Russia). The novelty in this work is the methodology, which supplements the traditional analysis methods (using data from non-destructive techniques) with mathematical models for the hydrogen evolution, oxidation and hydriding that include refined approaches and criteria for PWR fuel, and using the FRAPCON-3 fuel performance code as the basic tool. The methodology proposed constitutes a technological alternative that, if well consolidated, can become an effective tool of failure fuel rod analysis for power reactors because it can be used to evaluate operational procedures or fuel design changes that mitigate the impact on post defect fuel operation.

SUMÁRIO

Página

Glossário.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	4
1.1. Objetivo da tese	4
1.2. Motivação e importância do tema	5
1.3. Relação do trabalho com outros similares.....	6
2. FENOMENOLOGIA DA DEGRADAÇÃO DE VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS.....	10
2.1. Deterioração de varetas combustíveis falhadas	10
2.2. Hidratação secundária no revestimento de vareta combustível falhada	13
2.2.1. Possíveis fontes de hidrogênio	13
2.2.2. Fatores que afetam a hidratação secundária	14
2.2.2.1. Tamanho do defeito primário	14
2.2.2.2. Condições operacionais	15
2.2.2.3. Ataque de produtos de fissão	16
2.2.3. Absorção e permeação do hidrogênio.....	17
2.2.4. Precipitação do hidreto	19
2.3. Modelo clássico da degradação de vareta combustível falhada.....	21
2.3.1. Cenários da degradação por hidratação secundária	21
2.3.2. Mecanismos da fase de incubação da degradação por hidratação secundária	22
2.3.3. Análise dos mecanismos da fase de incubação da degradação segundo o modelo clássico	23
2.3.4. Refinamento do modelo clássico da degradação de vareta combustível falhada.....	26
3. PROCESSOS ATUANTES NA FASE DE INCUBAÇÃO DA DEGRADAÇÃO	31
3.1. Oxidação da superfície interna do revestimento da vareta combustível	31
3.2. Radiólise do vapor na vareta combustível falhada	31
3.2.1. Transferência linear de energia.....	31
3.2.2. Produtos primários.....	33
3.2.3. Produtos secundários	35
3.2.4. Rendimentos radiolíticos e valores G	36
3.2.5. Fatores que afetam a radiólise do vapor	40
3.2.6. Estudos experimentais sobre a radiólise do vapor em altas temperaturas sob alta pressão	41
3.2.7. Reação de recombinação	46
3.3. Oxidação do combustível de UO_2	49
3.3.1. Evidências que apoiam a hipótese da oxidação do combustível.....	50
3.3.2. Evidências contra a hipótese da oxidação do combustível	54
3.3.2.1. Oxidação do UO_2 pelo vapor nas temperaturas normais de operação no reator	54
3.3.2.2. Efeito da penetração do gás nas trincas das pastilhas combustíveis	54
3.3.2.3. Testes realizados no HBWR (sistema fechado).....	55
3.3.2.4. Influência das limitações do transporte de vapor no <i>gap</i> sobre a oxidação do combustível.....	56
3.3.2.4.1. Resistência à difusão.....	56
3.3.2.4.2. Análise crítica do modelo de sistema aberto.....	57
3.3.3. Conclusão da análise	58

4. MODELAGEM PROPOSTA PARA OS PROCESSOS ATUANTES NA FASE DE INCUBAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS	60
4.1. Objetivo e delimitação.....	60
4.2. Cinética dos processos ativos durante a fase de incubação da degradação.....	60
4.3. Transporte axial da mistura gasosa no volume livre da vareta combustível.....	62
4.3.1. Difusão gasosa bi-molar.....	62
4.3.2. Formulação da equação de conservação através de método numérico.....	64
4.3.3. Concentração da mistura gasosa e difusão molecular.....	65
4.3.4. Transporte convectivo de massa.....	66
4.4. Produção de hidrogênio.....	68
4.4.1. Hidrogênio dissolvido no refrigerante do sistema primário.....	68
4.4.2. Produção de hidrogênio decorrente da oxidação da matriz combustível.....	68
4.4.3. Produção de hidrogênio decorrente da radiólise do vapor.....	69
4.4.3.1. Hipótese simplificadora para a reação de radiólise do vapor.....	69
4.4.3.2. Determinação do rendimento radiolítico primário do H ₂	69
4.4.3.3. Energia necessária para radiólise do vapor presente no <i>gap</i> da vareta combustível.....	70
4.4.3.4. Taxa de produção dos produtos radiolíticos H ₂ e H ₂ O ₂	74
4.4.3.5. Taxa resultante de produção radiolítica do H ₂ após a reação de recombinação.....	74
4.4.3.6. Taxa de recombinação do H ₂ e do H ₂ O ₂	75
4.4.3.7. Determinação da concentração do H ₂ O ₂	75
4.4.4. Produção de hidrogênio decorrente da oxidação do revestimento da vareta combustível pelo vapor.....	77
4.5. Absorção de hidrogênio pelo revestimento associada a hidratação massiva.....	78
4.6. Fluxo de hidrogênio no revestimento no processo de hidratação massiva.....	79
4.7. Taxa de oxidação da superfície interna do revestimento.....	81
4.8. Metodologia aplicada para simulação do desempenho de varetas combustíveis falhadas durante a fase de incubação da degradação.....	83
4.8.1. Simulação do desempenho no período pré-falha primária.....	83
4.8.2. Simulação do desempenho da vareta combustível no período pós-falha primária.....	85
4.8.2.1. Estabelecimento dos parâmetros de inicialização do programa DEGRAD-1.....	85
4.8.2.2. Estabelecimento de premissas e parâmetros para execução do programa DEGRAD-1.....	85
4.8.2.4. Programa-fonte e aplicação do DEGRAD-1.....	86
5. ANÁLISE DE CAUSA E EFEITO DE DEFEITOS E FALHAS SECUNDÁRIAS EM VARETAS COMBUSTÍVEIS PWR	87
5.1. Identificação de falha através da monitoração da atividade.....	87
5.1.1. Mecanismos de liberação de produtos de fissão em vareta combustível falhada.....	87
5.1.2. Monitoração da atividade e indicadores.....	89
5.1.3. Níveis de atividade no reator Angra-1.....	91
5.1.3.1. Monitoração da atividade do refrigerante durante operação do reator Angra-1.....	91
5.1.3.1.1. Indicação de falha a partir da atividade do ¹³¹ I.....	92
5.1.3.1.2. Determinação de <i>tramp uranium</i> a partir da atividade do ¹³⁴ I.....	93
5.1.3.2. Monitoração durante os testes de <i>sipping</i> na parada do ciclo 6 do reator Angra-1.....	93
5.2. Caracterização de falhas primárias e secundárias através da análise dos resultados de inspeções visuais.....	94
5.2.1. VC F27A16 (ciclo 4).....	94
5.2.2. VC G16A7 e VC G16A1 (ciclo 6).....	95
5.2.3. VC G21A16 (ciclo 6).....	96
5.2.4. VC G26A16 (ciclo 6).....	99
5.2.5. VC G29P15 (ciclo 6).....	101
5.2.6. VC G40A15 (ciclo 6).....	101
5.2.7. VC H07N1 (ciclo 6).....	104

5.3. Identificação dos cenários de evolução da degradação (modelo refinado) em função do tipo e tamanho do defeito e atividade do ¹³¹I no refrigerante	105
5.3.1. Hipóteses para os casos de <i>blister</i> no revestimento e trinca no tampo superior da vareta falhada	106
5.3.2. Hipótese para os casos de extensa região hidretada e <i>blister</i> no revestimento da vareta falhada	107
5.3.3. Hipótese para o caso de <i>bulge</i> e bandas periódicas de hidratação no revestimento da vareta falhada...	107
5.3.4. Hipótese para o caso de trinca axial no revestimento com <i>blister</i> rompido da vareta falhada	108
5.4. Aspectos sobre a evolução da fase de deterioração da degradação.....	108
5.4.1. Razões pelas quais apenas certas varetas combustíveis desenvolvem falha secundária.....	108
5.4.2. Diferenciação entre defeitos por hidratação primária e por hidratação secundária	109
5.4.3. Formação de trinca como evolução da hidratação secundária	110
5.4.4. Propagação de trinca como evolução direta do defeito primário.....	111
5.4.5. Formação de trinca decorrente de corrosão ou hidratação na parede externa do revestimento	111
5.5. Análise dos resultados da modelagem dos processos atuantes na fase de incubação da degradação através de simulação com o programa DEGRAD-1	112
5.5.1. VC G16A01	116
5.5.1.1. Estudo de caso – falha primária na grade espaçadora GR5	116
5.5.1.2. Estudo de caso – falha primária na grade espaçadora GR7	119
5.5.1.3. Comentários sobre os resultados	121
5.5.2. VC H07N01	122
5.5.3. VC G21A16	125
5.5.4. VC F27A16	129
5.6. Considerações sobre causas e mitigação de falhas primárias em combustíveis PWR.....	133
5.6.1. Tendências no reator Angra-1	133
5.6.2. Tendências no cenário mundial	135
6. CONCLUSÕES.....	138
APÊNDICE A – Simulação com o código FRAPCON-3 do desempenho da VC G16A01 na condição isenta de falha em função do histórico operacional nos ciclos 5 e 6 do reator Angra-1	140
APÊNDICE B - Programa-fonte DEGRAD-1 (versão resumida) - modelagem proposta para a fase de incubação da degradação de vareta combustível falhada em ambiente PWR.....	146
ANEXO 1 - Localização dos elementos combustíveis danificados no ciclo 4 do reator Angra-1 (Chapot e Freire, 1994; Castanheira, 2002).....	158
ANEXO 2 - Localização dos elementos combustíveis danificados no ciclo 6 do reator Angra-1 (Castanheira, 2002; Chapot et al., 2003).....	159
ANEXO 3 - Características típicas da atividade liberada em função das causas de falha em combustível PWR (IAEA, 1998; Cheng, 1998).....	160
ANEXO 4 - Dose equivalente do ¹³¹I no ciclo 4 do reator Angra-1 (Chapot et al., 2003)	161
ANEXO 5 - Dose equivalente do ¹³¹I no ciclo 6 do reator Angra-1 (Chapot et al., 2003)	162
ANEXO 6 – Atividade de ¹³⁴I no ciclo 6 do reator Angra-1 (Chapot, 2001)	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164

TABELAS

Página

TABELA 2.1 - Razão crítica de $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ na hidratação direta do <i>Zry-2</i> (Cox, 1985)	24
TABELA 3.1 - Energias e alcances da radiação ionizante no vapor	33
TABELA 3.2 - Rendimentos radiolíticos de produtos primários da radiólise da água.....	34
TABELA 3.3 - Radicais livres da radiólise do vapor e da água líquida	36
TABELA 3.4 - Energias de ligação nos produtos primários da radiólise do vapor.....	39
TABELA 3.5 - Rendimentos radiolíticos do H_2 a partir de irradiações do vapor puro por fragmento de fissão (Boyd e Miller, 1968).....	41
TABELA 3.6 - Rendimentos radiolíticos iniciais e constantes da velocidade de reação de recombinação determinados experimentalmente (Olander et al., 1997a).....	48
TABELA 4.1 - Rendimentos radiolíticos do H_2 na radiólise do vapor puro irradiado em alta temperatura	69
TABELA 5.1 - Plano de ação do reator Angra-1 em função do nível de DEI-131 no SRR (<i>Furnas</i> , 1997).....	92
TABELA 5.2 - Atividade liberada no descarregamento do ciclo 6 por elementos combustíveis que apresentaram varetas combustíveis com degradação (Perrotta e Terremoto, 1997).....	94
TABELA 5.3 - Correlação entre o tamanho de defeito e a causa geradora da falha em vareta combustível PWR... 105	
TABELA 5.4 - Posições de referência das grades espaçadoras e das regiões axiais de varetas combustíveis do reator Angra-1	115
TABELA 5.5 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC G16A01 com falha primária na altura da GR5.....	118
TABELA 5.6 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC G16A01 com falha primária na altura da GR7.....	120
TABELA 5.7 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC H07N1 - falha primária abaixo da GR8	124
TABELA 5.8 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC G21A16 com falha primária na altura do <i>plenum</i> superior.....	128
TABELA 5.9 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC F27A16 com falha primária abaixo da GR5.....	131

FIGURAS

Página

FIGURA 1.1 – Seqüência típica de procedimentos para avaliação de falha em combustível (Jan, 1992).....	7
FIGURA 2.1 - Estágios do desenvolvimento da falha em vareta combustível a partir de hidretação secundária em revestimento de <i>zircaloy</i> (Locke, 1972)	11
FIGURA 2.2 - Curva de Locke: limites de falha propostos para combustível LWR com revestimento de <i>zircaloy</i> (Locke, 1979)	16
FIGURA 2.3 - Tempo de incubação para a absorção do hidrogênio pelo zircônio a 400 °C (Cox, 1985)	17
FIGURA 2.4 - Gráficos de p_{H_2O} em função de p_{H_2} para as condições limites abaixo das quais pode ocorrer hidretação massiva	18
FIGURA 2.5 - Absorção de hidrogênio pelo <i>Zry-2</i> à temperatura de 400 °C (Marshall, 1967)	20
FIGURA 2.6 - Diagrama de fases Zr-H (Tipton, 1960; Muller et al., 1968).....	20
FIGURA 2.7 - Estágios de operação de vareta combustível falhada em estado estacionário (Locke, 1972)	21
FIGURA 2.8 - Tempo requerido para o equilíbrio da pressão entre a massa refrigerante e o <i>gap</i> na localização do defeito primário em função do diâmetro equivalente do defeito, à pressão externa de 10 MPa (Lees, 1977).....	24
FIGURA 2.9 - Perfil qualitativo típico de concentração através da seção internamente hidretada do revestimento (Markowitz,1963).....	25
FIGURA 2.10 - Cenários de evolução da degradação de falha em vareta combustível em função do tamanho do defeito.....	26
FIGURA 3.1 - Rendimentos radiolíticos iniciais em função da energia de parada LET para água líquida a 25 °C (Allen,1961)	34
FIGURA 3.2 - Esquema da variação dos rendimentos radiolíticos de produtos da radiólise de vapor puro em função do tempo (Olander et al., 1997a)	38
FIGURA 3.3 - Dependência do rendimento radiolítico do H_2 em relação à densidade do vapor durante radiólise por fragmentos de fissão de ^{235}U (Kalashnikov et al., 1985 <i>apud</i> 1992)	42
FIGURA 3.4 - Dependência do rendimento radiolítico do H_2 em relação à densidade do vapor durante radiólise por partículas alfa (Kalashnikov et al.,1990)	42
FIGURA 3.5a - Rendimentos radiolíticos globais do H_2 a partir de vapor puro saturado em diferentes temperaturas (densidades) (Li e Olander, 1999)	44
FIGURA 3.5b - Dependência do rendimento radiolítico do H_2 em relação à densidade do vapor durante radiólise por partículas alfa: comparação entre resultados experimentais apresentados por Li e Olander (1999) e Kalashnikov et al.(1990)	44
FIGURA 3.6 - Dependência da constante da velocidade de recombinação com a densidade do vapor (Olander et al., 1997a).....	48
FIGURA 3.7 - Resultados típicos de medidas de microdureza obtidos na análise micro-estrutural de pastilhas de UO_2 de varetas combustíveis falhadas do BWR Chinshan de Taiwan em 1988 (Lin et al., 1994)	49
FIGURA 3.8a - Comparação da seção transversal metalográfica com a distribuição prevista da razão O/U (Lewis et al., 1992).....	50
FIGURA 3.8b - Oxidação do UO_2 progredindo ao longo dos contornos de grãos causando a separação de grãos da matriz da pastilha (Lewis et al., 1992).....	50
FIGURA 3.9a – Modelo de reação/transporte em duas zonas para o vapor que penetra as pastilhas trincadas de UO_2 (Olander et al., 1999).....	55
FIGURA 3.9b – Perfis de concentração calculados a partir do modelo de oxidação em duas zonas (Olander et al., 1999)	55
FIGURA 4.1 - Esquema dos processos químicos e difusionais numa vareta combustível falhada	61
FIGURA 4.2 – Componentes do fluxo convectivo no <i>gap</i> da vareta combustível falhada	66

FIGURA 4.3 - Geometria dos recoils de fragmento de fissão dentro do gap.....	71
FIGURA 4.4 - Tempo de incubação para absorção de hidrogênio em função da espessura de ZrO ₂ (Montgomery e Rashid, 1994)	79
FIGURA 4.5 - Representação do modelo de crescimento de <i>sunburst</i> de hidreto	80
FIGURA 4.6 – Fatores de posição dos elementos combustíveis no quadrante sudeste do núcleo do reator Angra-1	84
FIGURA 5.1a - EC F27 (face sul, abaixo da GR2). <i>Blister</i> de hidreto na VC A16 (Chapot, 1994)	95
FIGURA 5.1b - EC F27 (face leste). Danos por manuseio (Chapot, 1994)	95
FIGURA 5.2a - EC G16 (lado leste, abaixo da GR2). Hidratação nas VC A7 a A1 (Tecnatom,1997)	95
FIGURA 5.2b - EC G16 (lado norte, entre GR4 e GR5). Indicação de detalhes dos defeitos secundários em vareta (Tecnatom, 1997)	96
FIGURA 5.2c - EC G16 (face norte, GR2 ou GR5). Ponto de <i>fretting</i> por contato entre a VC A1 e a mola da grade (Tecnatom, 1997)	96
FIGURA 5.3a - EC G21 (face sul). Trinca no tampão superior da VC A16 e indícios de <i>fretting</i> entre aletas de grade GR1 e varetas (Tecnatom, 1997).....	97
FIGURA 5.3b - EC G21 (face sul, acima da GR2). Deposição de <i>cruds</i> nas VC I16 a B16 (Tecnatom, 1997)	97
FIGURA 5.3c - EC G21 (face sul, acima da GR4). Deposição de <i>cruds</i> nas VC G16 a A16 (Tecnatom, 1997).....	97
FIGURA 5.4 - Seção transversal metalográfica de vareta <i>Westinghouse</i> de <i>Zry-4</i> em região afetada por 20 µm de <i>crud</i> e 69 µm de óxido na elevação axial 317,5 cm (Wilson e Comstock, 1998).....	98
FIGURA 5.5 - Trinca típica através da zona termicamente afetada pela solda no tampão de uma vareta combustível CANDU, resultante da alta tensão gerada por PCI tendo o hidrogênio ou iodo como iniciador da trinca (SCC) (Carter e Manzer, 1992)	98
FIGURA 5.6a - EC G26 (face sul). Hidratação diferenciada impressa na superfície externa do revestimento da VC A16 (Perrotta, 2002).....	99
FIGURA 5.6b - EC G26 (face leste, entre GR7 e GR8). <i>Bulge</i> na VC A16 e oxidação no revestimento das varetas VC A14 e A15 (Perrotta, 2002).....	99
FIGURA 5.7 - Deposição típica preferencial de <i>crud</i> e bandas periódicas de hidratação associadas com a altura da coluna de pastilhas em varetas combustíveis na altura das grades superiores em EC situado em região de alta potência no núcleo de PWR da <i>Westinghouse</i> (Wilson e Comstock, 1998).....	100
FIGURA 5.8 - EC G29 (face oeste, entre GRs 2 e 3). Região com oxidação diferenciada na VC P15 (Tecnatom, 1997)	101
FIGURA 5.9a - EC G40 (face leste, entre GR2 e GR3). <i>Blister</i> rompido na VC A15 (Tecnatom, 1997)	102
FIGURA 5.9b - EC G40 (face leste). Fissura com infiltração no tampo superior da vareta A15 (Tecnatom, 1997)	102
FIGURA 5.10 - Defeito típico por hidratação secundária e trinca a uma certa distância da região da solda afetada por contaminação no tampão superior em vareta combustível de PWR dos EUA (Cheng et al., 1998).....	103
FIGURA 5.11a - EC H07 (face norte, entre GRs 2 e 3). Trinca axial e <i>blister</i> de hidreto na VC N1 (Chapot et al., 2003)	104
FIGURA 5.11b - EC H07 (face norte, acima da GR8). <i>Debris</i> posicionado entre as VC F1 e G1 (Chapot et al., 2003)	105
FIGURA 5.12 - Fluxograma dos fenômenos envolvidos na degradação do revestimento da vareta combustível	113
FIGURA 5.13 – Cinéticas da produção de hidrogênio decorrentes da radiólise do vapor no <i>gap</i> e da oxidação do revestimento da vareta combustível falhada (DEGRAD-1)	114
FIGURA 5.14 – Potência axial da VC G16A01 falhada no ciclo 6 (DEGRAD-1).....	116
FIGURA 5.15 – Perfil axial da espessura de ZrO ₂ na superfície interna do revestimento da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em j = 8 (centro da GR5)	117
FIGURA 5.16 – Fração molar axial do hidrogênio no <i>gap</i> e no <i>plenum</i> da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em j = 8 (centro da GR5).....	117

FIGURA 5.17 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 4$ (centro da GR7)	119
FIGURA 5.18 – Fração molar axial do hidrogênio no <i>gap</i> e no <i>plenum</i> da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 4$ (centro da GR7)	120
FIGURA 5.19 – Potência axial da VC H07N01 falhada no ciclo 6 (DEGRAD-1)	122
FIGURA 5.20 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC H07N01 após 253 dias no ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 1$ (abaixo da GR8)	123
FIGURA 5.21 – Fração molar axial do hidrogênio no <i>gap</i> e no <i>plenum</i> da VC H07N01 após 253 dias no ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 1$ (abaixo da GR8)	124
FIGURA 5.22 – Potência axial da VC G21A16 falhada a partir da última elevação de potência no ciclo 6 (DEGRAD-1)	126
FIGURA 5.23 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC G21A16 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = \textit{plenum}$ superior (cordão de solda do tampão)	126
FIGURA 5.24 – Fração molar axial do hidrogênio no <i>gap</i> e no <i>plenum</i> da VC G21A16 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = \textit{plenum}$ superior (cordão de solda do tampão)	127
FIGURA 5.25 – Potência axial da VC F27A16 falhada após a 1 ^a rampa a 95% da potência nominal no ciclo 4 (DEGRAD-1)	129
FIGURA 5.26 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC F27A16 após 130 dias no ciclo 4 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 8$ (centro da GR5)	130
FIGURA 5.27 – Fração molar axial do hidrogênio no <i>gap</i> e no <i>plenum</i> da VC F27A16 após 130 dias no ciclo 4 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 8$ (centro da GR5)	131
FIGURA 5.28 - Causas potenciais de defeitos e danos até ciclo 10 de operação do reator Angra-1 (Castanheira, 2002)	133
FIGURA A.1 – Queima média do combustível da VC G16A01 (FRAPCON-3)	140
FIGURA A.2 – Liberação de gases de fissão da VC G16A01 (FRAPCON-3)	140
FIGURA A.3 – Potência média da VC G16A01 (FRAPCON-3)	140
FIGURA A.4 – Potência axial da VC G16A01 (FRAPCON-3)	141
FIGURA A.5 – Relocação da superfície da pastilha combustível na VC G16A01 (FRAPCON-3)	141
FIGURA A.6 – Espessura radial do <i>gap</i> na VC G16A01 (FRAPCON-3)	142
FIGURA A.7 – Temperatura axial na superfície da pastilha combustível na VC G16A01 (FRAPCON-3)	142
FIGURA A.8 – Temperatura do gás contido no <i>plenum</i> da VC G16A01 (FRAPCON-3)	143
FIGURA A.9 – Temperatura na parede interna do revestimento da VC G16A01 (FRAPCON-3)	143
FIGURA A.10 – Temperatura na parede externa do revestimento da VC G16A01 (FRAPCON-3)	144
FIGURA A.11 – Espessura da camada de óxido na parede externa do revestimento da VC G16A01 (FRAPCON-3)	144
FIGURA A.12 – Temperatura axial do refrigerante externo à VC G16A01 (FRAPCON-3)	145

Glossário

ANS	<i>American Nuclear Society</i> (EUA).
BG	Nível de radiação (ou atividade) de fundo no refrigerante do circuito primário do reator.
<i>Blister</i>	Defeito na forma de bolha na superfície externa do revestimento da vareta combustível decorrente da formação de precipitados massivos de ZrH_2 , em resultado da expansão de 14 a 16% em volume da fase δ -hidreto (Douglas, 1963).
<i>Bulge</i>	Defeito na forma de protuberância de formato irregular decorrente da formação de precipitados massivos de ZrH_2 em região localizada na superfície externa do revestimento da vareta combustível.
BWR	<i>Boiling Water Reactor</i> . Reator refrigerado a água leve fervente.
CANDU	<i>Canadian Deuterium Uranium</i> . Reator canadense refrigerado a água pesada pressurizada.
CNTP	Condição normal de temperatura e pressão (25 °C e 1 atm).
cps	Contagens por segundo.
<i>Crud</i>	Depósitos de produtos de corrosão sobre o revestimento de vareta combustível (IAEA, 1993).
<i>Debris</i>	Corpos estranhos (metálicos e não-metálicos) presentes no SRR, introduzidos involuntariamente durante inspeções, operações de reparo e manutenção dos componentes do circuito primário (IAEA, 1998). Podem ainda ser considerados como <i>debris</i> , os fragmentos metálicos oriundos das grades espaçadoras dos elementos combustíveis, que se desprenderam devido a rompimento ocasionado por falhas durante o manuseio ou atrito por vibração. <i>Debris</i> metálicos, quando circulando no SRR, projetam-se através da placa de apoio inferior do elemento combustível, danificando a parte inferior da vareta.
Defeito	Qualquer tipo de dano numa vareta combustível que resulte na necessidade de reparar ou remover o elemento combustível do núcleo; pode ser classificado em três categorias: com liberação de atividade (falha); com potencial liberação de atividade (i.e., que ainda não provocou vazamento, mas que é provável de \square aze-lo se o elemento combustível continuar em operação) e sem liberação de atividade.
DEI-131	Dose equivalente I-131 ou I-131 equivalente. Concentração de ^{131}I ($\mu Ci/g$), que, isoladamente, produziria a mesma dose na tireóide que uma mistura isotópica de ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I e ^{135}I , sendo dada por (Chapot, 2004): $DEI-131 = [^{131}I] + 0,036 [^{132}I] + 0,27 [^{133}I] + 0,017 [^{134}I] + 0,084 [^{135}I]$.
DHC	<i>Delayed Hydride Cracking</i> . Trincamento do revestimento da vareta combustível por hidretação retardada. A trinca se propaga de forma gradual devido à redistribuição do H_2 à frente da ponta da trinca primária, sob um nível de tensão abaixo do limite superior de escoamento. A alta mobilidade do H_2 possibilita a redistribuição do hidreto no revestimento. Se os níveis de tensão forem suficientemente altos, a concentração local de H_2 pode exceder o limite de solubilidade no sólido e plaquetas de hidreto podem precipitar na direção da trinca primária. Quando uma plaqueta atinge um comprimento crítico, ela não suporta a tensão local e então se rompe. A trinca avança esta distância. A repetição deste processo causa a continuação do trincamento, obedecendo a um período de incubação para formação uma nova zona de hidretação na ponta da trinca. As condições necessárias para a ocorrência de DHC são a presença de uma trinca primária, suficientemente alta concentração de H_2 , tensão interna com um fator de intensidade maior que o valor limite na ponta da trinca (Huang e Mills, 1991).
EC	Elemento combustível.
EDF	<i>Electricité de France</i> (França).
EPRI	<i>Electric Power Research Institute</i> (EUA).
Falha	Trinca ou orifício penetrante no revestimento da vareta combustível, através do qual produtos de fissão vazam para o refrigerante do primário; desta forma, uma “falha” surgiria a partir da deterioração extensiva de um defeito em operação, devendo a vareta combustível ser removida imediatamente do núcleo do reator, já que poderia resultar, num pior caso, em falha grave do revestimento com contaminação do circuito primário com particulados do combustível (Locke, 1972).
ff	Fragments de fissão.
<i>Fretting</i>	Corrosão por atrito acelerada por vibrações diferenciais numa zona interfacial. Aplica-se aos casos de atrito entre grades espaçadoras, entre o revestimento da vareta combustível e a grade espaçadora (aletas e mola).
<i>Fretting por debris</i>	Desgaste da superfície externa do revestimento da vareta causado pelo aprisionamento e subsequente excitação vibracional de <i>debris</i> , resultando na maioria dos casos em erosão e perfuração do revestimento. Podem ficar presos entre a vareta combustível e a grade espaçadora, geralmente na base do elemento combustível e menos freqüentemente em grades mais elevadas, onde vibram sob influência do fluxo refrigerante (Baily, 1991).
FSAR	<i>Final Safety Analysis Report</i> .

Gap	Espaço livre entre a superfície externa da pastilha combustível e a superfície interna da parede do revestimento da vareta combustível, ou então entre a periferia da pastilha de UO_2 e a camada de ZrO_2 produzida no processo de oxidação do revestimento.
GR	Grade espaçadora integrante da estrutura metálica do elemento combustível.
HBWR	<i>Halden Boiling Water Reactor</i> (Noruega).
Hidretação acelerada	Resultante da absorção de hidrogênio que excede à fração nominal de <i>pickup</i> no revestimento da vareta combustível.
Hidretação esperada	Resultante da absorção de hidrogênio no processo de oxidação do revestimento da vareta combustível.
Hidretação massiva	Formação de regiões localizadas de precipitados de ZrH_2 de fase δ no revestimento da vareta combustível de <i>zircaloy</i> , causados pela absorção muito acelerada de hidrogênio.
Hidretação primária	Hidretação interna ao revestimento de varetas combustíveis não defeituosas devido a fontes internas de hidrogênio; o doador está presente na vareta íntegra e a hidretação é a causa primária de falha.
Hidretação secundária	Hidretação interna ao revestimento de varetas combustíveis; o doador de hidrogênio é o refrigerante que ingressou para dentro da vareta através de um defeito existente no revestimento; a falha por hidretação é um fenômeno secundário.
HRP	<i>Halden Reactor Project</i> (Noruega). Programa multinacional de pesquisas na área de tecnologia nuclear, patrocinado através de acordos firmados entre o <i>Institutt for Energiteknikk</i> da Noruega e organizações (privadas e governamentais) de países membros da OECD e afins.
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> (Austria).
<i>In mast sipping</i>	Teste não destrutivo para detectar liberação de produtos de fissão gasosos ou voláteis a partir de varetas combustíveis, realizado na operação de descarga do núcleo. O sistema é instalado na máquina de recarga de combustível no prédio do reator. Quando o núcleo está sendo descarregado, cada elemento combustível é elevado até uma posição superior dentro da haste do sistema e a pressão diferencial causada pela mudança de elevação promove a liberação de produtos de fissão para fora da vareta combustível falhada. Um fluxo de ar é continuamente injetado sob o conjunto que arrasta os produtos gasosos (e voláteis) liberados. Este fluxo é coletado acima do nível da piscina, sendo então direcionado para uma unidade de medição por espectrometria gama. A contagem é realizada sobre o pico do isótopo ^{133}Xe e dura cerca de 2 minutos com o elemento combustível na posição superior dentro da haste antes da movimentação subsequente da máquina de recarga (IAEA, 1998).
INPO	<i>The Institute of Nuclear Power Operation</i> (EUA).
<i>Knock-out</i>	Processo de colisão elástica de fragmentos de fissão primários com átomos estacionários de urânio ou oxigênio do combustível ou com outras partículas energéticas criadas numa cascata de colisão (Olander, 1976). Embora ocorra uma maior liberação (particularmente de partículas colididas de primeira ordem) nas proximidades da superfície da pastilha, tais partículas possuem menos energia, ~ 200 eV a 100 keV (Olander, 1976; Lewis, 1987), em comparação com ~ 84 MeV por <i>recoil</i> , resultando em muitas ordens de magnitude a menos de deposição de energia no <i>gap</i> (Lewis, 1987).
LHR	<i>Linear Heat Rate</i> . Taxa linear de geração de calor (potência axial).
LWR	<i>Light Water Reactor</i> . Reator refrigerado a água leve. O uso desta abreviação se refere simultaneamente aos reatores BWR, PWR e WWER.
N_{av}	Número de Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$ moléculas/mol.
NEA	<i>Nuclear Energy Agency</i> (França). Entidade do OECD que atua nas áreas de gerenciamento de rejeitos radioativos, proteção radiológica, lei, segurança, desenvolvimento e ciência nuclear.
OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i> . Organização sediada na França que tem estabelecido internacionalmente instrumentos de acordo, decisões e recomendações multilaterais através de comitês entre países membros, nas áreas de macro-economia, negócios, educação, desenvolvimento, ciência e educação.
PCI	<i>Pellet Cladding Interaction</i> . Interação entre o revestimento e a pastilha combustível. Falhas por PCI resultam dos efeitos combinados de expansão (inchamento) da pastilha combustível que gera tensões no revestimento e a presença de um ambiente agressivo (I, Cs, H_2). A tensão interna e espécies químicas podem provocar a iniciação de trinca via SCC (IAEA, 1998).
PCMI	<i>Pellet Cladding Mechanical Interaction</i> . Interação mecânica entre revestimento e pastilha combustível devido a relocação ou acomodação das pastilhas, ou mesmo por lascas da pastilha retidas em posições com fechamento do <i>gap</i> , causando tensões circunferenciais e axiais no revestimento. As tensões axiais provocam <i>ratcheting</i> no revestimento. As tensões circunferenciais (impostas quando o <i>gap</i> está fechado) podem, se fortes o suficiente, resultar em falha do revestimento por fratura frágil (Tverberg, 1999).

PF	Produto de fissão.
Pickup	Taxa de absorção de hidrogênio devido à oxidação do revestimento da vareta combustível.
PIE	<i>Post Irradiation Examination</i> . Exame pós – irradiação.
Plenum	Espaço na parte superior da vareta combustível reservado para acomodar os gases de fissão produzidos durante a irradiação. Neste espaço, há uma mola cuja função é manter a coluna de pastilhas unida (principalmente durante seu manuseio e transporte do elemento combustível) e também acomodar as expansões diferenciais entre a coluna de pastilha e o revestimento da vareta, minimizando altas tensões.
PWR	<i>Pressurized Water Reactor</i> . Reator refrigerado a água leve pressurizada.
Queima do combustível	Energia térmica produzida por unidade de massa inicial do combustível irradiado.
Ratcheting	Elongação axial do revestimento da vareta (em adição ao esperado crescimento do <i>zircaloy</i> decorrente da irradiação) após seqüências de desligamento e partida do reator em decorrência das tensões axiais (Tverberg, 1999).
Recoil	Processo pelo qual os fragmentos de fissão atravessam a matriz sólida do combustível e vão perdendo energia na sua trajetória, principalmente devido à interação com elétrons da matriz combustível. Quando toda energia cinética inicial for despendida, o fragmento então repousa como um produto de fissão. Entretanto, se o fragmento de fissão interceptar a superfície da matriz antes de esgotar sua energia cinética, ele é liberado (<i>recoil</i> direto). Isto ocorre quando a fissão se processa a uma distância da superfície do combustível menor que o caminho médio (7 a 9 μm) dos fragmentos de fissão em UO_2 (Olander, 1976). Segundo modelo teórico baseado na teoria mecanicista desenvolvido por Lewis (2000, 2002), um fragmento de fissão deixa a matriz de UO_2 com sua energia cinética inicial reduzida (em média) por um fator de 3.
(pseudo) Ridging	Defeito resultante da concentração de precipitados de ZrH_2 no revestimento da vareta combustível, na forma de pseudo-estrias que coincidem com a posição axial das interfaces entre pastilhas combustíveis.
R	Constante universal dos gases = $82 \text{ cm}^3\text{atm/mol.K} = 8,314 \text{ MPa.cm}^3/\text{mol.K}$ (ou J/mol.K) = $1,9858 \text{ cal/mol.K}$.
SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i> . Trinca no revestimento de vareta combustível devido à corrosão sob tensão. Geralmente é um processo lento que ocorre sob uma tensão interna mais baixa que a tensão de fratura do material original em um ambiente corrosivo. Três condições fundamentais devem ser simultaneamente satisfeitas para sua ocorrência: tensão no material com suficiente duração e intensidade, susceptibilidade do material e ambiente agressivo (IAEA, 1998).
Split	Falha no revestimento da vareta combustível na forma longa trinca axial. Tendem a causar elevada liberação de atividade e alta contaminação do refrigerante devido a grande perda de material combustível.
SRR	Sistema de Refrigeração do Reator (circuito primário).
Starvation	Condição de esgotamento provocada pelo consumo da quantidade disponível de oxigênio ou água presentes no meio na forma de vapor ou gás, o que resultará na descontinuação de certas reações químicas ou mecanismos de transporte devido à sua indisponibilidade.
Sunburst	Plaqueta de precipitados massivos de ZrH_2 com orientação radial e perfil característico na forma de “raios de sol”.
Tramp uranium	Partículas da pastilha combustível, presentes no sistema de refrigeração do reator devido às falhas em varetas combustíveis (a presença de produtos de fissão no refrigerante do circuito primário pode também ser decorrência da dopagem natural com urânio em revestimentos de <i>zircaloy</i> e da contaminação com pó de UO_2 da superfície do tubo durante o processo de fabricação (Furnas, 1988)).
VC	Vareta combustível.
Wet sipping can	Teste não destrutivo para detectar liberação de produtos de fissão a partir de varetas combustíveis durante a operação de descarga do núcleo. O teste está baseado na detecção dos raios- γ emitidos pelos radionuclídeos. O método utiliza o incremento da pressão interna da vareta combustível falhada devido ao aquecimento da água, ou à elevação do elemento combustível, para expelir os produtos de fissão para a água contida num recipiente (<i>can</i>) posicionado na piscina de estocagem de combustível irradiado.
WWER ou VVER	<i>Voda-Vodyanoi Energeticheskiy Reaktor</i> . Reator de projeto russo tipo PWR.
Zry	<i>Zircaloy</i> .

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo da tese

Este trabalho tem por objetivo apresentar uma análise ampla dos mecanismos atuantes na degradação da vareta combustível falhada em ambiente PWR.

Para este fim, foi proposta uma metodologia de análise que utiliza resultados das medidas da atividade no refrigerante do SRR, observações obtidas através de exames não-destrutivos realizados no descarregamento dos elementos combustíveis e resultados da simulação do comportamento da vareta combustível falhada durante a operação, mediante modelos representativos dos mecanismos físico-químicos atuantes durante a fase de incubação do processo de degradação da vareta combustível.

A título de estudo de caso, o cenário é direcionado para varetas combustíveis com pastilhas do tipo UO_2 e revestimento de *Zry-4*, com diferentes projetos (enriquecimento, diâmetro da pastilha, espessura do revestimento da vareta e tamanho de *gap*), submetidas a diferentes condições operacionais (grau de queima do combustível e potência linear), durante regime estacionário e em transientes normais de potência do reator Angra-1.

Para esta finalidade, o trabalho de análise foi desenvolvido em quatro partes:

- Revisão da experiência passada de falhas em combustíveis irradiados no reator Angra-1, com base nos resultados da atividade do refrigerante durante operação, testes de *sipping* e exame visual. Análise de causa e efeito das principais falhas primárias e secundárias identificadas.
- Proposição e desenvolvimento da modelagem matemática da cinética de transporte da mistura gasosa dentro da vareta combustível, integrada aos processos químicos relacionados a radiólise do vapor, oxidação do combustível e oxidação e hidratação do revestimento da vareta combustível. Um único método é usado para relacionar o transporte de hidrogênio no *gap* e sua absorção pelo revestimento. O objetivo da modelagem é prever onde e quando surgirão regiões susceptíveis a hidratação massiva no revestimento. Com base nesta modelagem proposta, foi elaborado um programa computacional, ao qual foi dado o nome de DEGRAD-1.
- Estabelecimento de uma metodologia de análise do desempenho da vareta combustível durante a operação nas condições pré e pós-falha primária.
- Validação de tal metodologia e do programa DEGRAD-1, através da simulação de casos reais de degradação de varetas combustíveis do reator PWR Angra-1, com falhas primárias (por *fretting* com grade espaçadora, *fretting* por *debris*, dano por manuseio e falha na solda do tampão superior) e falhas secundárias (*blister* de hidreto e trinca no revestimento) desenvolvidas, cujas posições eram conhecidas e os tempos de formação estimados.

Como contribuição para a realização deste estudo, destaca-se o trabalho da doutoranda no *Institutt for Energiteknikk* (Noruega) no período de 1999-2000, como parte do projeto multinacional de pesquisa HRP (Castanheira, 2000b), referente à análise de uma série de testes experimentais realizados no HBWR, voltados para o estudo das cinéticas das reações de

hidretação e oxidação do revestimento, após falha simulada da vareta combustível¹. Este trabalho também resultou na implantação, pela doutoranda no Centro de Engenharia Nuclear do IPEN/CNEN-SP, de um complexo banco de dados de programas experimentais e de testes de combustíveis realizados pelo HRP (Castanheira, 2001a, 2001b, 2001c, 2001d).

Tal experiência, juntamente com as informações disponibilizadas sobre casos reais de falha em varetas combustíveis irradiadas no reator Angra-1 e aquelas disponíveis na literatura internacional aberta, foi utilizada para o entendimento e para o refinamento quantitativo dos modelos dos processos químicos relacionados à degradação de varetas combustíveis falhadas, apresentados neste trabalho.

1.2. Motivação e importância do tema

O objetivo normalmente estabelecido pelos reatores nucleares de potência é a operação com um núcleo livre de defeitos, segundo o critério INPO de falha "zero"². Entretanto, a probabilidade de ocorrência de falha é real perante a presença de 30 a 60 mil varetas combustíveis num núcleo de reator de grande porte. As consequências de uma falha primária variam desde um ligeiro aumento na atividade da água refrigerante até aquelas que requerem paradas antecipadas do reator para a remoção do combustível falhado.

Normalmente, as plantas nucleares não re-inserem combustíveis falhados no reator, embora algumas indústrias (p. ex., EDF), permitam a reinserção de elementos combustíveis falhados, sujeitos a critérios em testes de *sipping*. Mas, a falha do combustível afeta a operação da planta, já que os limites da atividade do refrigerante ou dos gases de fissão liberados devem estar dentro das especificações técnicas.

Um outro aspecto a ser considerado é que a operação contínua de combustíveis falhados pode levar à sua degradação e induzir a liberação de quantidades adicionais de produtos radioativos para o refrigerante. No instante em que se desenvolve um defeito primário penetrante no revestimento de *zircaloy* de uma vareta combustível em operação, o refrigerante flui através da perfuração ocupando os vazios internos da vareta e desencadeia complexos processos de transporte e reações químicas, o que exerce um importante papel no subsequente desempenho termomecânico da vareta. O revestimento se torna fragilizado pelo hidrogênio gerado nas reações químicas e se formam regiões hidretadas. A extensão da degradação física varia em função do tipo, localização e tempo em que o defeito primário foi formado, do projeto da vareta combustível e do histórico operacional de potência. Sob certas condições, a vareta combustível pode se deteriorar gravemente, possibilitando o escape de partículas do combustível para o refrigerante do SRR e o resultante elevado nível de atividade pode ser suficiente para impedir a operação do reator.

¹ Os resultados destas atividades (Castanheira, 2000a) não estão incluídos neste trabalho de tese devido à restrição de divulgação imposta pelo HRP por terem caráter proprietário.

² O documento INPO SOER 90-02, estabelecendo em 1990 a meta de defeito zero em combustível (taxa de falha anual de 10^{-6} ou 1 ppm), incrementou os anseios das plantas nucleares em melhorar a confiabilidade do combustível.

O impacto prejudicial das falhas em varetas combustíveis sobre os custos operacionais e a disponibilidade das plantas nucleares, a exposição de pessoal à radiação, o envolvimento com a regulamentação de análise de segurança e a aceitação pública da energia nuclear, tem levado a indústria nuclear a devotar considerável esforço na tarefa de identificar o número e a natureza dos defeitos que se apresentam no combustível, de modo que as plantas nucleares possam instituir um programa de medidas para mitigar o impacto das falhas (IAEA, 1998).

Desde o início da década de 90, a IAEA tem motivado a troca de experiências no cenário mundial sobre a análise das causas básicas e dos mecanismos de falha de combustível em reatores refrigerados a água (PWR, BWR, CANDU e WWER). Através do entendimento dos fenômenos físicos e químicos associados à degradação do combustível com falha primária, é possível se avaliar as ações mitigantes em potencial que poderiam reduzir as consequências de uma vareta combustível falhada. Por este motivo, foi recomendado no *Technical Meeting on Fuel Failure in Water Reactors: Causes and Mitigation*, realizado em 2002, que experimentalistas e teóricos devem ser encorajados a desenvolver modelos e códigos de simulação da degradação de varetas combustíveis falhadas (IAEA, 2003).

Uma vez que nem todos os defeitos primários levam à rápida degradação, é importante avaliar os parâmetros que desencadeiam o processo; a hidratação secundária parece ser importante, mas é apenas uma parte do quadro geral.

A motivação para realizar este trabalho de tese está na necessidade de um entendimento complementar sobre os fenômenos implícitos na degradação de uma vareta combustível com falha primária penetrante no revestimento e em concordância com a recomendação da IAEA. Também deve dar subsídio para as empresas operadoras definirem tomadas de decisão em relação a elementos combustíveis falhados e assessorar na avaliação do potencial impacto de futuras falhas no combustível.

1.3. Relação do trabalho com outros similares

O maior objetivo derivado de uma política da qualidade para o combustível nuclear é a avaliação contínua e sistemática dos mecanismos de falha com contramedidas imediatas para eliminar ou pelo menos minimizar o risco de falha em operação futura. O conhecimento das causas de falhas em combustíveis é um importante elemento na identificação de novas falhas, na avaliação do seu impacto durante a operação e no planejamento de paradas da planta.

Os procedimentos correspondentes a uma sequência típica para avaliação de falha do combustível podem ser subdivididos em cinco estágios, cujas ações parcialmente se sobrepõem, conforme mostrado na FIG. 1.1.

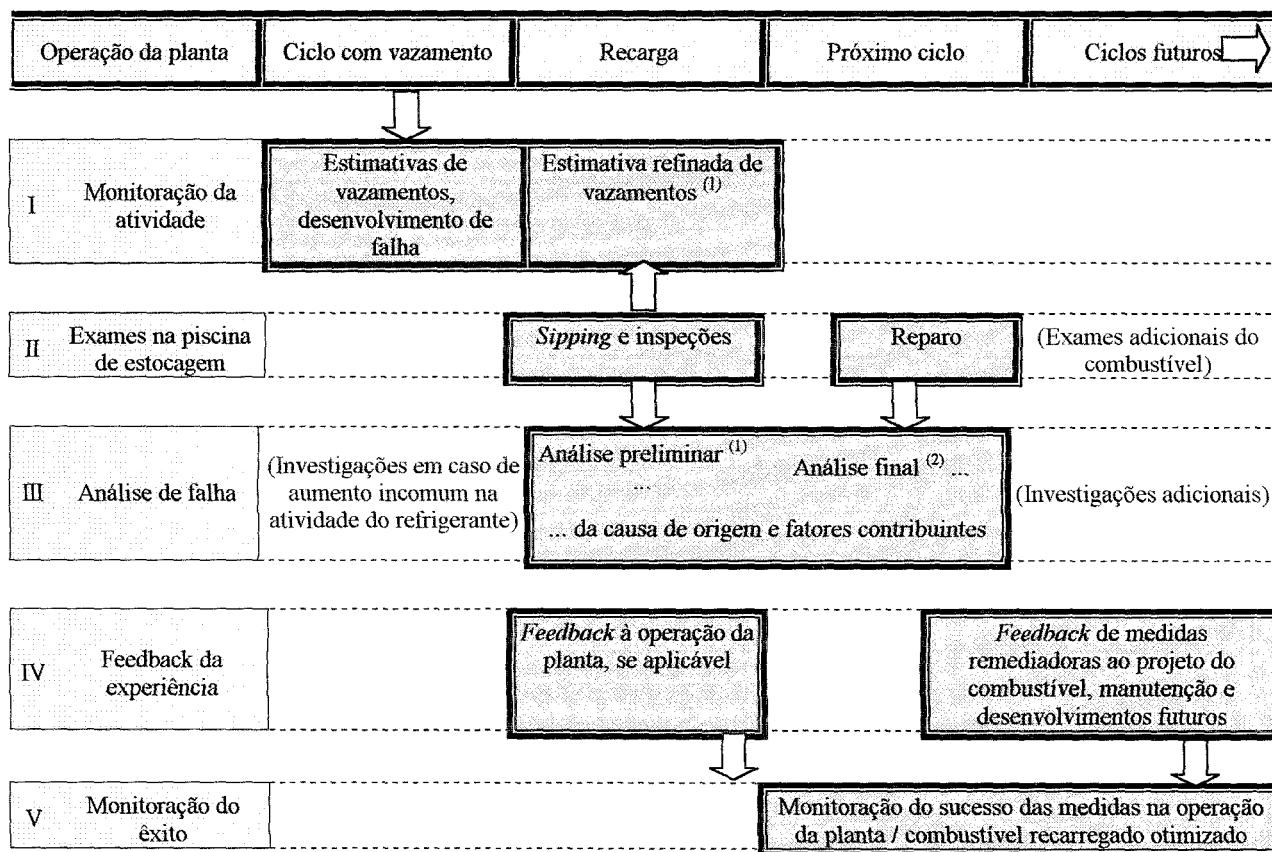


FIGURA 1.1 – Seqüência típica de procedimentos para avaliação de falha em combustível (Jan, 1992)

A análise de falha, que se enquadra no terceiro estágio do esquema acima apresentado, consiste na correta discriminação e análise complementar de falhas no combustível, visando o completo entendimento das causas de origem e dos fatores contribuintes. A tarefa tem início com avaliações detalhadas das inspeções (e eventuais reparos) realizadas, requerendo uma correta interpretação das observações visuais e dos resultados medidos, visando distinguir entre falhas primárias e secundárias ou parciais e os danos penetrantes na parede do revestimento em caso de vareta combustível danificada³.

Os trabalhos apresentados por Castanheira (2002) e Chapot et al. (2003) revisam a experiência passada e recente dos combustíveis irradiados no reator Angra-1: todos os defeitos que resultaram em liberação de atividade ou não, e mesmo aqueles que potencialmente poderiam vir a liberar atividade para o refrigerante (se continuassem sob irradiação no núcleo do reator), ocorridos até a parada do ciclo 10 de operação em junho de 2002, foram sistematicamente

³ Isto requer que o especialista seja versado em diferentes disciplinas que possibilitem corretas interpretações com a reconstrução da mais provável seqüência de eventos que levaram ao dano. Dependendo do caso individual, tais análises complementares devem ser realizadas (a) pela avaliação ou recálculo das características de exigência térmica do combustível, história de potência e de queima durante operações anteriores do reator, (b) via checagem dos procedimentos operacionais do núcleo ou de manuseio do combustível, (c) pela análise da influência dos dados químicos e termo-hidráulicos da água e (d) pela procura de correlações para especificar aspectos de projeto e fabricação do combustível. Em alguns casos, testes adicionais de laboratório e trabalho analítico, ou mesmo exames em células quentes, seriam requeridos para que se chegue ao esclarecimento final. (Jan, 1992). Uma descrição completa destas atividades não é viável neste trabalho, pois os procedimentos detalhados variam caso a caso.

discriminados e descritos. A análise de causa-efeito das falhas primárias e secundárias identificadas foi amplamente desenvolvida, o que também incluiu análise qualitativa de degradação das varetas combustíveis falhadas e, complementarmente, uma abordagem dos aspectos referentes à atividade liberada resultante da falha de combustível.

Na década de 90, o EPRI desenvolveu estudos para o estabelecimento de técnicas de monitoração e caracterização de falhas, guias para determinação da localização das varetas falhadas no núcleo, ocorrência e número das mesmas, e ainda, sobre as causas da atividade de produtos de fissão no refrigerante do sistema primário, sobre as conseqüências da operação com defeitos e causa-raiz de falhas nos combustíveis (Cheng et al., 1998).

Adicionalmente, o EPRI patrocinou um programa experimental no Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade da Califórnia (Berkeley), direcionado ao esclarecimento dos mecanismos da degradação do combustível falhado em ambiente BWR (Olander et al., 1997a), com o objetivo de desenvolver um modelo que ajudasse a prever o comportamento de varetas combustíveis falhadas. O código DEFECT (*Defective Fuel Element Code-T*) foi desenvolvido em colaboração com a ANATECH (Montgomery et al., 1994). O programa FREY-01 do EPRI para simulação de desempenho do combustível foi usado como base nos esforços de modelagem do código DEFECT, ao qual foram acoplados modelos para oxidação, produção de hidrogênio e formação de hidreto, incorporados dentro de um modelo de transporte axial de gás com estrutura numérica compatível com o método de elementos finitos usado no FREY-01. A interação entre as capacidades do FREY-01 e do código DEFECT possibilitam a determinação da formação de defeitos secundários e a propagação de trincas axiais em revestimento de *Zry-2* com ou sem *liner* de Zr em ambiente BWR. Os resultados da previsão numérica do DEFECT corroboraram as informações de casos reais de falha secundária (*splits*), devido à formação de hidretos massivos no revestimento de varetas combustíveis com barreira da *GE Nuclear Energy*, irradiadas em reatores BWR (EUA), tendo como modo de falha primária *fretting* por *debris* e PCI ou SCC (Yagnik et al., 1997).

Em Afanasieva et al. (2003), pesquisadores do *Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research* (TRINITY) da Federação Russa apresentam a modelagem do cenário de iniciação e crescimento de hidretos massivos em revestimento de Zr de varetas combustíveis irradiadas em ambiente WWER, tendo por base um modelo mecanicista de hidretação e levando em conta o comportamento térmico da vareta combustível, oxidação do UO_2 em atmosfera vapor-hidrogênio sob irradiação, difusão do hidrogênio no zircônio e no hidreto e crescimento da fase hidreto. O comportamento termomecânico da vareta combustível é calculado utilizando o código RTOP-2. Um modelo de oxidação foi implementado a este código para representar os efeitos da dinâmica da temperatura do combustível sobre a oxidação combustível e do revestimento, assim como, sobre o acúmulo de hidrogênio dentro da vareta. O modelo de oxidação trata também da radiólise do vapor devido aos fragmentos de fissão. O transporte de hidrogênio no revestimento de Zr é modelado considerando termodifusão. O cálculo do crescimento de hidretos massivos é desenvolvido em geometria 2-D. O módulo numérico permite cálculos do comportamento termomecânico do combustível sob condições variáveis de

potência e de composição da fase gasosa dentro da vareta combustível e oxidação não-homogênea do combustível. O módulo é capaz de prever a redistribuição do hidrogênio no revestimento de Zr e o crescimento de *blister* de hidreto. Resultados preliminares foram apresentados sobre a previsão numérica de possível falha secundária do revestimento devido à formação de hidretos massivos no revestimento numa vareta combustível com umidade residual (como modo de falha primária).

Tendo em vista que os trabalhos da EPRI e da TRINITI são basicamente voltados para reatores BWR e WWER respectivamente, optou-se no atual trabalho por concentrar esforços na modelagem e no estabelecimento de uma metodologia de análise da degradação de varetas combustíveis falhadas em ambiente PWR, por ser este o tipo de reator de potência em operação no país.

2. FENOMENOLOGIA DA DEGRADAÇÃO DE VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS

O comportamento da vareta combustível após ocorrência de falha primária consiste de três macro-fases que, conjuntamente, constituem o processo de degradação: incubação, deterioração e liberação de radioatividade, que representam as etapas sequenciais durante as quais as características físicas exibidas pelo combustível defeituoso se desenvolvem. Durante o período de incubação, a depleção do vapor resulta em regiões no *gap* ricas em hidrogênio, promovendo desta forma a formação de hidretos e a fragilização do revestimento. É durante o período de incubação que se estabelecem regiões localizadas na vareta combustível que agem como locais iniciais para a fase de deterioração. Uma vez que existam condições favoráveis, a progressão dentro da fase de deterioração se torna dependente da história operacional da vareta combustível. A fase de deterioração é definida pela formação e extensão do dano físico no revestimento resultando em exposição do combustível ao refrigerante.

2.1. Deterioração de varetas combustíveis falhadas

Os defeitos secundários que se formam no revestimento surgem em diferentes formas, tais como (pseudo) *ridging*, *bulge* e *blister* de hidreto, orifício, trinca (axial ou transversal) e *split* que, algumas vezes, dificultam a identificação da causa primária. A aparência da hidretação primária é similar à da secundária, podendo resultar em defeitos com qualquer uma das formas exemplificadas.

O cenário de deterioração, cujas conseqüências são menos adversas, é a formação de poucos e isolados *blisters* de hidreto não perfurados. Neste caso, os níveis de atividade liberada para o circuito primário são geralmente toleráveis, sem trincas ou aberturas de tamanho significativo que exponham o UO_2 diretamente ao refrigerante.

A fase de deterioração se desenvolve em quatro estágios, como mostrado na FIG.2.1, sendo descrito a seguir (Douglas, 1963; Wheeler, 1971):

- I. Início da hidretação massiva na superfície interna do revestimento pelos mecanismos propostos por Locke (1979).
- II. Crescimento de uma região de hidretos massivos de orientação radial (*sunburst*), com trincas radiais próximas à parede interna. Migração do hidrogênio em direção à parte externa da parede por difusão térmica.
- III. A migração acentuada de hidrogênio para a parede externa (mais fria) do revestimento produz precipitados de hidretos em ambos os lados da parede do revestimento. Uma trinca radial se propaga através da parede, sob um campo de tensões localizadas.
- IV. Transferência completa do *sunburst* para o lado externo do revestimento.

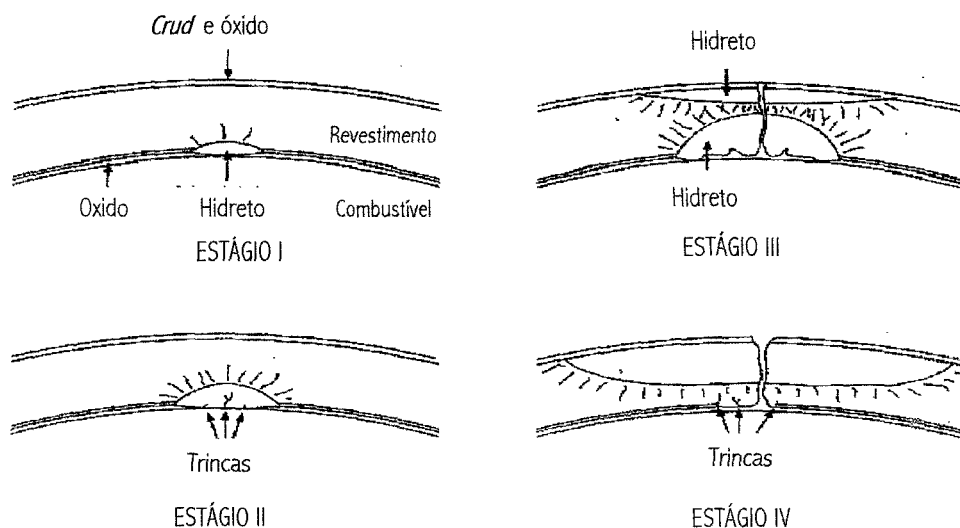


FIGURA 2.1 - Estágios do desenvolvimento da falha em vareta combustível a partir de hidretação secundária em revestimento de *zircaloy* (Locke, 1972)

Este processo geralmente (mas não sempre) provoca falha no revestimento com perfuração ou crescimento de trinca. Dependendo das condições de operação, os defeitos por hidretação secundária deterioram formando apenas *bulges* ou *blisters* com alguma descamação externa. O revestimento hidretado pode operar por um longo período de tempo sem que surja a falha, desde que não ocorram tensões associadas a rampas de potência durante a operação do reator (Locke, 1972; Pickman, 1975).

Os danos secundários em PWR (tipicamente) ocorrem em maior número na parte superior da vareta combustível, na região de alta temperatura, ou na região da solda dos tampões. A degradação é mais grave em reatores BWR do que em PWR, devido às diferentes condições do refrigerante (pressão, fração de vapor) e do material do revestimento (composição, microestrutura). Os tipos de defeitos que se apresentam em varetas combustíveis PWR e BWR são, essencialmente, os mesmos, exceto pelas longas trincas axiais (*splits*) no combustível BWR⁴ (IAEA, 1998).

A formação atípica de *splits* em varetas combustíveis BWR depende de três fatores relacionados ao revestimento da vareta: tipo (com ou sem *liner*)⁵, processo de fabricação⁶ e

⁴ Exemplos desta situação são os vários incidentes de falha de combustível BWR usando revestimento com *liner* de Zr de alta pureza, que resultaram em perda de material combustível para o refrigerante e em altos níveis de atividade (IAEA, 1998).

⁵ O recurso de utilização de *liner* metalurgicamente ligado à superfície interna do revestimento de *Zry-2* é amplamente utilizado para remediar falhas por PCI em varetas combustíveis BWR. No início dos anos 80, Zr puro (esponja) foi introduzido por apresentar excelente resistência ao PCI. Mas, durante testes realizados verificou-se que o *liner* de Zr puro sofre rápida corrosão sob vapor, sendo este um potencial problema nos eventos de falha de vareta (por qualquer causa) com ingresso de refrigerante, o que levaria a provocar severos danos secundários (*International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, 1991, 1994). O PIE das varetas combustíveis com *splits* do BWR *Oskarshamn-3* (Suécia) em 1989, levaram à conclusão que a utilização de *liner* de Zr acelerou a degradação das varetas devido à ocorrência dos seguintes fenômenos (Schrire et al., 1994): acentuada absorção de hidrogênio devido à rápida corrosão do *liner*; redução da condutividade térmica decorrente da oxidação, o que elevou a temperatura do combustível e do gás presente no *gap* das varetas e conseqüentemente, incrementou a

modo de operação⁷. Dois mecanismos principais foram propostos para justificar a formação e crescimento de longas trincas axiais:

1. A hidratação secundária inicia uma trinca que então se propaga de modo auto-induzido devido à oxidação do *liner* de Zr e ainda, devido ao inchamento do combustível que causa tensões circunferenciais⁸ por DHC (Yang et al., 1994; Schrire et al., 1994; Jonsson et al. 1991).
2. A iniciação da trinca, seja causada por hidratação secundária ou por defeito primário, é causada por rampa de potência e a formação da longa fissura na vareta combustível com ou sem *liner* ocorrerá na rampa de potência seguinte (Armijo, 1994).

expansão térmica das pastilhas causando aceleração da degradação; aumento significativo da tensão no revestimento devido à expansão volumétrica com o *liner* oxidado.

⁶ Constatou-se que as varetas combustíveis produzidas antes de 1986 eram mais resistentes que a maioria das produzidas recentemente, que apresentam precipitados intermetálicos mais finos, o que torna o *Zry-2* mais susceptível à formação de fissuras (Lin et al., 1994; Armijo, 1994; Marlowe, 1995). Isto é resultado do melhoramento implementado no tratamento térmico do *Zry-2*, visando reduzir a corrosão nodular. Materiais com precipitados intermetálicos muito finos (~ 0,05 µm) mostram pouca tendência à corrosão nodular e se comportam bem em meios oxigenados (BWR), mas exibem corrosão uniforme acelerada em meios hidrogenados (PWR) com taxa de corrosão quase que independente da temperatura. Já, em refrigerante oxigenado, materiais com precipitados grandes (> 0,2 µm) indicam grave corrosão nodular, a qual é praticamente independente da temperatura dentro da faixa de 290 a 350 °C (Garzarolli et al., 1989).

⁷ Segundo Armijo (1994), desde que a maioria dos projetos mais antigos de combustíveis BWR era sujeita a restrições operacionais de modo a proteger os combustíveis sem *liner* dos efeitos por PCI gerados nas rampas de potência, considerou-se que tais restrições auxiliavam a proteger da degradação os antigos combustíveis com *liner* falhados. Na maior parte do tempo, o BWR opera com os elementos de controle profundamente inseridos que são usados para compensação de queima. O movimento dos elementos de controle induz mais distorções na distribuição de potência das varetas combustíveis adjacentes e necessita o uso de recomendações operacionais para reduzir o risco de PCI. Tais regras estabelecem as principais limitações sobre a taxa de incremento de potência durante a partida do reator após recarga ou após mudança na seqüência de elementos de controle e sobre a velocidade de retirada das mesmas numa região de alta potência, quando o combustível não está pré-condicionado.

Através da experiência recente verifica-se que nenhuma falha por PCI foi confirmada em combustível de PWR de projeto moderno. Em reatores PWR é possível a operação do núcleo em carga constante, sem inserção pronunciada dos elementos de controle, já que a compensação pode ser feita através do controle fino de boro no refrigerante. Mudanças rápidas de carga podem ser realizadas pela inserção temporária dos elementos de controle, sem grande perturbação da potência local. Os reatores mais modernos são equipados com sofisticado sistema de controle de distribuição de potência, usando dados de entrada diretamente dos detectores do núcleo. Desta forma, eles podem operar com picos de potência muito mais baixos e ter praticamente poucas restrições para operações com segmento de carga, exceto durante a partida da planta após a recarga. Seguimento de carga diário implica variações de potência que podem atingir de 20 a 80% da potência máxima nominal. Essa variação pode ser realizada em horas, dependendo de demanda diária do sistema elétrico a que a central nuclear está conectada. Centrais nucleares de grande porte normalmente não operam em seguimento de carga, mas sim na base do sistema. As variações de carga são programadas com antecedência e têm limitações. No caso do reator PWR Angra-1, só são permitidas rampas de 3% da potência máxima por hora (Furnas, 1997).

⁸ De acordo com Schrire et al. (1994), tensões circunferenciais no revestimento podem ser geradas pela expansão térmica do combustível, oxidação superior a U_4O_9 , inchamento de bolhas de gases de fissão ou oxidação interna do revestimento (especialmente na presença de um *liner* de Zr puro). Os resultados de PIE em varetas combustíveis BWR falhadas indicaram inchamento no combustível relativamente pronunciado. Em varetas falhadas com trincas, foi observado um significativo incremento no *gap* à frente da trinca, sugerindo que a contribuição do inchamento do combustível para a tensão circunferencial do revestimento diminui rapidamente com o aumento da distância a partir da ponta da trinca.

2.2. Hidretação secundária no revestimento de vareta combustível falhada

2.2.1. Possíveis fontes de hidrogênio

O hidrogênio pode ser introduzido ou gerado dentro de uma vareta combustível falhada através das seguintes fontes:

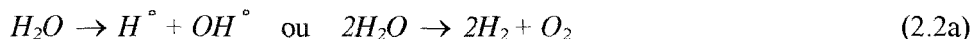
a) Hidrogênio dissolvido no refrigerante: em reatores PWR, o refrigerante é mantido com hidrogênio dissolvido pelo sistema de controle químico do SRR, o que cria condições adicionais propícias ao desenvolvimento do processo de hidretação no revestimento da vareta (Kennard et al., 1997); vide também item 4.4.1 deste trabalho.

b) Corrosão do zircaloy pela água refrigerante: a reação de corrosão gera hidrogênio de acordo com a reação

$$\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2 \quad (2.1)$$

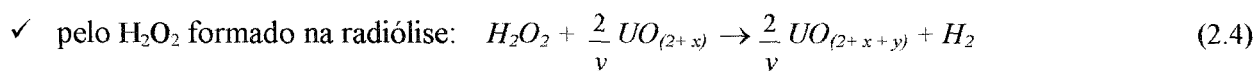
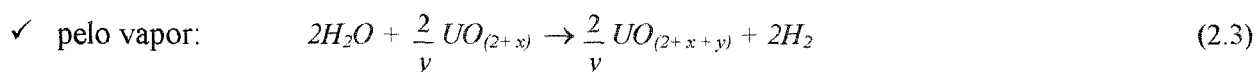
O ganho de peso da camada de óxido é diretamente proporcional ao aumento no fluxo de calor. Em reatores PWR, cerca de 25% do hidrogênio produzido na oxidação do zircaloy penetra uniformemente a matriz metálica e o restante é liberado para a mistura gasosa presente no *gap* da vareta (Rudling e Wikmark, 1999). Vide explicações detalhadas sobre tal processo nos itens 3.1, 4.4.4 e 4.7 deste trabalho.

c) Radiólise da água: quando a água líquida é irradiada com alta energia, a decomposição ocorre através de duas principais reações (Markowitz, 1963):



sendo que a ocorrência relativa de cada reação depende do tipo de irradiação: a decomposição da água por raios γ atua em $\sim 80\%$ pela reação (2.2a) e a decomposição por partículas alfa ou por fragmentos de fissão procede em $\sim 90\%$ pela reação (2.2b). A decomposição radiolítica do vapor é provocada pelo *recoil* de produtos de fissão, sendo favorecida a reação (2.2b) (Markowitz, 1963). Estes radicais, ao serem irradiados, podem sofrer uma variedade de reações levando à reconversão do H_2 e do H_2O_2 para H_2O e (na ponta da cadeia) a reações com o material do revestimento da vareta ou com o combustível. Vide explicações detalhadas sobre tais processos nos itens 3.2 e 4.4.3 deste trabalho.

d) Oxidação do combustível:



A presença do hidrogênio inibe as reações acima mencionadas, portanto a razão entre as pressões parciais $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ se torna um importante parâmetro. Mesmo taxas tão baixas quanto 10^{-3} - 10^{-5} são suficientes para inibir a reação de oxidação pelo vapor. Por outro lado, as moléculas de peróxido podem oxidar o combustível, mesmo em presença de considerável quantidade de hidrogênio. A razão decresce com o aumento da concentração de oxigênio (Markowitz, 1963): para a oxidação de $\text{UO}_{2,0}$ a 830°C o limite é $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 10^{11}$ e para

$\text{UO}_{2,15}$ na mesma temperatura, $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 5 \times 10^6$. Vide explicações detalhadas sobre tais processos nos itens 3.3 e 4.4.2 deste trabalho.

Adicionalmente às fontes acima citadas, indutoras do processo de hidretação secundária do revestimento de *zircaloy*, cabe ressaltar a possibilidade de ocorrência de hidretação primária, que pode ser gerada pela presença das seguintes fontes de hidrogênio, acaso estejam presentes numa vareta combustível íntegra (Markowitz, 1963; Cox, 1983 *apud* Olander, 1993): impurezas no gás de enchimento (He ou Ar), decomposição radiolítica de contaminação orgânica, teor de hidrogênio nas pastilhas combustíveis (preso nos poros e dissolvido no retículo cristalino do UO_2) e umidade absorvida pela pastilha de UO_2 .

2.2.2 Fatores que afetam a hidretação secundária

2.2.2.1. Tamanho do defeito primário

Muitos experimentos foram realizados usando varetas combustíveis com defeitos intencionais, sendo atualmente reconhecido que, na sua maioria, tais testes não são representativos do comportamento de defeitos operacionais. Os defeitos que ocorrem durante irradiação em reator de potência são freqüentemente pequenos ($\ll 25 \mu\text{m}$) no estágio inicial. Desta forma, as taxas de ingresso de vapor através destes micro-orifícios seriam menores, comparadas com as taxas através de orifícios intencionalmente fabricados (diâmetro $\geq 100 \mu\text{m}$), que são muito largos para simular o lento ingresso de vapor através dos pequenos defeitos operacionais. A hidretação massiva seria menos provável de ocorrer nos defeitos intencionalmente fabricados, pois uma grande quantidade de vapor (oxidante) estaria presente durante todo o tempo de operação, causa da formação de um filme protetor de óxido sobre a superfície interna do revestimento (Locke, 1979; Pickman, 1989).

Adicionalmente, a penetração da água dentro do *gap* permitirá a equalização da pressão interna com a pressão externa do refrigerante, eliminando assim qualquer tendência a um progressivo colapso do revestimento por fluência mecânica. Assim, áreas do *gap* fortemente fechadas, o que inibiria o fluxo de vapor, não devem ocorrer até mais tarde durante a operação de varetas combustíveis com falha primária, quando então o *gap* poderia se fechar devido ao inchamento do combustível ou por bloqueio do *gap* por produtos de corrosão ou pelo próprio combustível (Clayton, 1989).

Além disto, o fluxo de refrigerante através de um defeito relativamente grande ($\geq 0,1 \text{ mm}$) poderia fornecer novamente o oxidante esgotado na reação de oxidação, tal que a razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ crítica não excedesse. Ciclos na potência poderiam causar a inundação do *gap*, inibindo portanto a formação da razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ crítica, se o tempo entre ciclos for menor que o tempo requerido para que a razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ crítica fosse atingida. Ao contrário, a ocorrência de uma falha primária menor reduzirá a mudança na razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ por ciclo, o que, por sua vez, reduz o tempo requerido para decompor a nova atmosfera até a razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ promotora da hidretação crítica. A combinação de um pequeno defeito, ocorrendo durante um modo de operação relativamente estável (livre de ciclos de potência), resultaria em

pouca penetração de refrigerante e a superfície interna do revestimento receberia pouco fluxo de hidrogênio ou pouco re-enchimento com H₂O, ambos inibidores da hidratação.

Outro aspecto é que micro-orifícios ou trincas no revestimento de varetas combustíveis defeituosas em operação nem sempre levam à hidratação excessiva, já que tais defeitos podem ser selados logo após seu surgimento (autocicatrização) pela camada de óxido depositado na parede, com pouco ou nenhum dano por hidratação (Locke, 1979; Davies, 1979; Clayton, 1989).

Durante irradiações experimentais realizadas no *Chalk River Laboratory*, foi observado que defeitos deste tipo não se desenvolveram (com liberação de produtos de fissão em quantidades detectáveis) até que a vareta combustível tivesse atingido o grau de queima de ~ 40 MWh/kgU (que representou ~ 1 mês de operação). Concluiu-se que pequenos orifícios tendem a permanecer estáveis em varetas combustíveis com potência linear abaixo de 400 W/cm (Manzer e Dennier, 1995). Manzer et al. (1992) relataram que varetas combustíveis do reator *CANDU Point Lepreau* com excesso de H₂ falharam a uma potência linear acima de 500 W/cm. Supôs-se (em função da atividade de ¹³³Xe no refrigerante que sinalizou a presença de falha) que um pequeno orifício tenha se desenvolvido após 1 ou 2 dias da inserção inicial dos elementos combustíveis no núcleo⁹.

2.2.2.2. Condições operacionais

As condições operacionais relacionadas ao efeito do fluxo de calor e ao efeito da fluência neutrônica sobre a vareta combustível podem afetar o processo de hidratação secundária. As duas estão correlacionadas, sendo o fluxo de calor uma função direta da taxa de fissão.

A hidratação acelerada e a massiva aumentam com o aumento do fluxo de calor, existindo um fluxo de calor crítico, acima do qual a vareta combustível falhada rapidamente deteriora (Storrer e Locke, 1970; Locke, 1972, 1979; Clayton, 1989).

Locke (1972, 1979) foi o primeiro a correlacionar o fluxo de calor com o tempo de irradiação no reator para a falha de varetas combustíveis defeituosas¹⁰, de onde deduziu que os períodos de tempo decrescem e a hidratação acelerada e massiva aumentam em mais elevados fluxos de calor. A partir da FIG.2.2, Locke concluiu que os níveis limitantes são ~ 120 a 150

⁹ O orifício era suficientemente grande para permitir que ¹³³Xe escapasse, mas pequeno o suficiente para impossibilitar o ingresso de refrigerante nas varetas e a liberação de produtos de fissão de meia-vida curta (¹³⁷I e ⁸⁷Br). A atividade no refrigerante do circuito primário em cada canal foi medida por um sistema de detecção de nêutrons atrasados (DN) para ¹³⁷I e ⁸⁷Br, cuja atividade acusa *tramp uranium* no núcleo. Quando o sinal DN médio começa a aumentar, significa que está ocorrendo liberação de urânio para o refrigerante; o combustível suspeito é identificado, sendo então substituído na recarga. No caso citado, sem a liberação destes halogênios, os defeitos não poderiam ter sido localizados pelo sistema DN. Supôs-se que o tamanho do defeito tenha aumentado semanas mais tarde, após ter atingido um grau de queima de 50 MWh/kgU. Quando isto aconteceu, os defeitos foram localizados com o sistema DN (Manzer et al., 1992).

¹⁰ Baseando-se em dados da experiência operacional de vários reatores, ele estabeleceu um limiar de falha conhecido como "*curva de Locke*". No entanto, os tipos e procedimentos de fabricação dos combustíveis na época eram diferentes dos atuais, e assim, uma aplicação direta do limiar proposto às condições atuais de degradação de falha seria questionável, tendo em vista a comprovação de que a origem da hidratação secundária é dependente do grau de queima da vareta para defeitos muito pequenos, como no caso de defeitos de fabricação e por PCI (Manzer e Dennier, 1995).

W/cm² (fluxo de pico) para refrigerante à temperatura de 260 a 360 °C, indicados para operação com varetas combustíveis falhadas (nesta faixa de potência, o tempo decorrido para a falha varia de ~ 100 até 1000 dias e acima de 150 W/cm², o tempo para a falha decresce rapidamente).

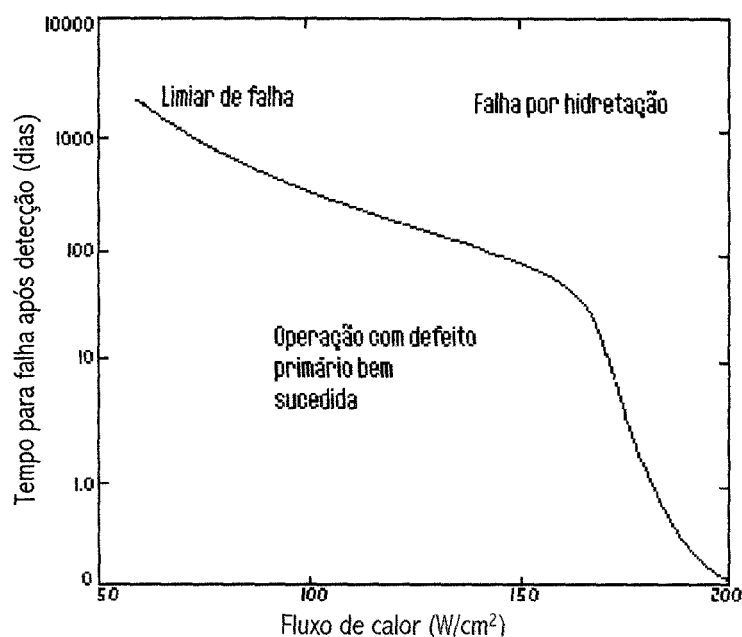


FIGURA 2.2 - Curva de Locke: limites de falha propostos para combustível LWR com revestimento de *zircaloy* (Locke, 1979)

Quanto ao efeito do fluxo neutrônico¹¹, observou-se que a irradiação acelera a corrosão do *zircaloy* (e, conseqüentemente, a liberação de hidrogênio) devido aos danos (que tem caráter volumétrico) causados por nêutrons rápidos tanto na matriz metálica como no filme de óxido protetor do revestimento (Asher e Kirstein, 1979). A influência da irradiação sobre a corrosão do *zircaloy* decresce com o aumento da temperatura, como decorrência do incremento no recozimento do dano de radiação (Dickson et al., 1979; Hillner, 1982; Clayton e Fisher, 1985).

2.2.2.3. Ataque de produtos de fissão

O filme protetor de óxido de zircônio pode ser eventualmente danificado por bombardeamento de produtos de fissão de alta energia, desta forma possibilitando que o hidrogênio penetre o filme de óxido (Garzarolli et al., 1979; Davies, 1979; Locke, 1979). Além disto, produtos de fissão corrosivos, tais como o iodo, podem reagir com o revestimento de *zircaloy* formando ZrI_4 . Este composto reage com o vapor formando HI, o qual acentua o processo de hidretação (Clayton, 1989). Estas reações são auto-sustentadas e continuam ocorrendo até que todo iodo escape da vareta combustível ou que até que uma camada de ZrO_2 seja formada no local (Olander, 1976). Por outro lado, a influência do iodo explicaria o aumento na taxa de hidretação em varetas combustíveis danificadas (Lewis et al., 1993a, 1993c), que ocorre durante transientes operacionais do reator (rampas de potência, paradas e partidas do reator).

¹¹ Para explicações detalhadas sobre os efeitos da irradiação sobre a corrosão das ligas de Zr, vide TECDOC-684 e TECDOC-996 da IAEA (1993, 1998).

A quantidade de produtos de fissão no *gap* está também relacionada com a potência da vareta, já que os mecanismos de liberação de produtos de fissão, a partir da matriz combustível, dependem da taxa de fissão e da temperatura. O tamanho do defeito primário poderá, neste caso, também exercer um importante papel, pois o fluxo de água para dentro do *gap* pode reduzir o inventário crítico de produtos de fissão.

2.2.3 Absorção e permeação do hidrogênio

O *zircaloy* é protegido contra a penetração do hidrogênio por um filme de óxido na superfície do revestimento. Este filme é uma boa barreira contra a reação com o H_2 , contanto que quantidade suficiente de oxigênio esteja presente para manter o meio oxidante (Shannon, 1963).

Existe uma razão crítica entre o hidrogênio e o oxidante (variável em função da temperatura, pressão e oxidante), abaixo da qual a ação protetora do filme de óxido permanece protetora. Mesmo em presença de trincas, a camada interna do óxido persiste, pois novas camadas se formam na interface óxido – metal (propriedade de autocatratização). Se a razão entre o hidrogênio e o oxidante estiver acima do valor crítico, haverá insuficiente oxidante para manter o filme de óxido e a taxa de dissolução do oxigênio no metal excederá a taxa de formação de novo óxido (Pemsler, 1962). Então, após um período de incubação, se iniciará a reação direta do metal com hidrogênio.

O processo de “quebra” do filme de óxido depositado na superfície do revestimento (com a dissolução do óxido nos contornos de grão) leva à formação de poros em tais locais, que permitem a penetração do hidrogênio, possibilitando assim reação direta com o metal. O tempo de incubação depende da natureza da camada de óxido (FIG.2.3).

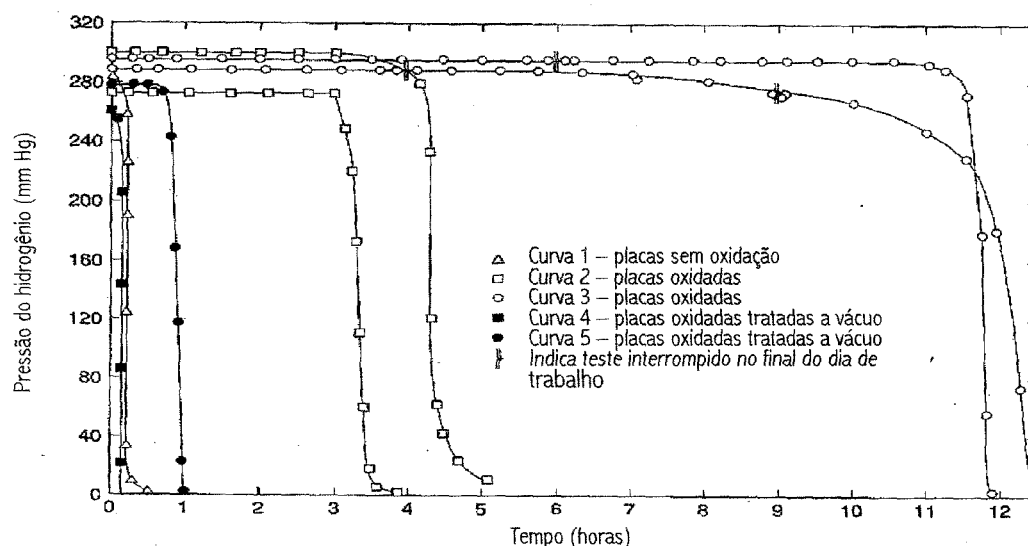


FIGURA 2.3 - Tempo de incubação para a absorção do hidrogênio pelo zircônio a 400 °C (Cox, 1985)

No caso da reação da água com o *zircaloy*, o hidrogênio entra em contato com o metal como parte integral da reação de corrosão. O próton é descarregado com a migração do elétron através do filme de óxido e o átomo de hidrogênio resultante, ou recombina para formar

H₂ gasoso, ou difunde dentro do metal. A razão entre as taxas destes dois processos determina a porcentagem de hidrogênio absorvida (Hillner, 1964).

A razão crítica entre as pressões parciais $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ foi medida em função da pressão do hidrogênio, da temperatura e das condições da superfície em ambiente contendo vapor e hidrogênio (Zima, 1960 *apud* Olander, 1993; Une, 1978; Garzarolli et al., 1979). Não se observou nenhuma pré-oxidação na superfície do revestimento na faixa de 10^2 - 10^6 para 350 a 400 °C e $p(\text{H}_2)$ variando de 0,06 até 1 atm.

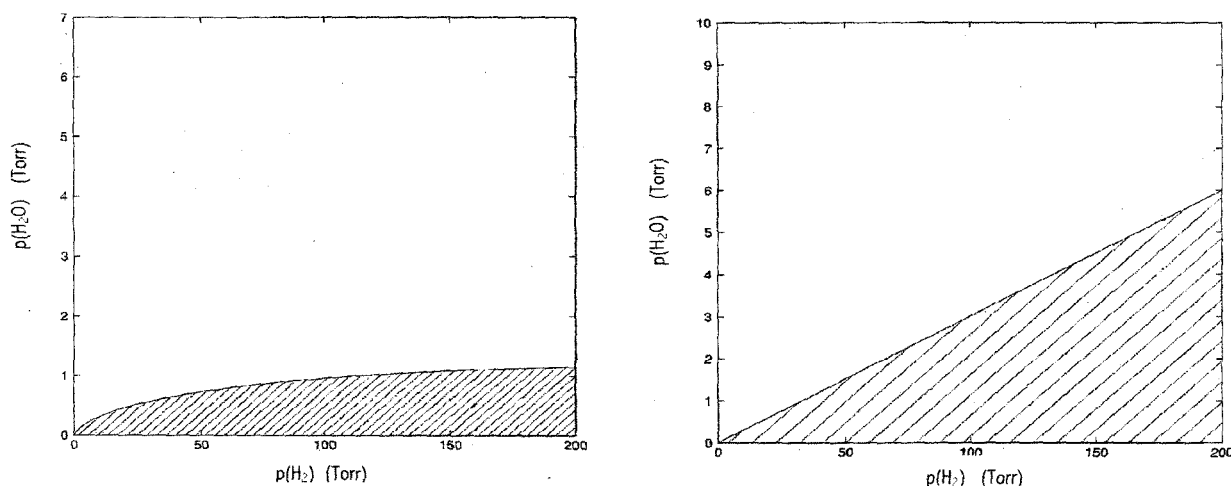
Zima (1960) concluiu que a seguinte condição deve ser obedecida para que a hidretação do Zry-2 ocorra na faixa de 300 a 400 °C:

$$p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) > 6 [p(\text{H}_2)]^{2/3} \quad (\text{Torr}) \quad (2.5)$$

Por outro lado, Mogard e Grounes (1991) sugerem a seguinte condição:

$$\log [p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})] > 1,5 \pm 0,5 \quad \text{para } p(\text{H}_2) > 2 \text{ Torr} \quad (2.6)$$

Estas equações estão representadas na FIG. 2.4, onde as áreas demarcadas são zonas de possível hidretação.



a) referente à equação (2.5)

b) referente à equação (2.6)

FIGURA 2.4 – Representação gráfica de $p(\text{H}_2\text{O})$ em função de $p(\text{H}_2)$ para as condições limites abaixo das quais pode ocorrer hidretação massiva (Zima, 1960; Mogard e Grounes, 1991)

A equação (2.6) reflete o fato de que uma concentração muito pequena de H₂O em H₂ já é suficiente para evitar a reação direta do H₂ com a superfície metálica e hidretação massiva. Nos pontos onde ocorre o processo de quebra da camada de óxido, se desenvolve rápida penetração de hidrogênio e se formam hidretos distribuídos heterogeneamente na superfície destes locais. A comparação entre diversos resultados experimentais sobre a hidretação do *zircaloy* com os valores obtidos pela equação (2.5) apresentou uma ampla dispersão, a qual é atribuída à influência de outras variáveis¹², além da razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ da mistura gasosa.

¹² Estas variáveis e seus efeitos sobre o surgimento de hidretos são as seguintes (Clayton, 1989): geometria do espécime de teste, tipo de pré-tratamento da superfície, tipo de *zircaloy*, tipo de tratamento térmico (α -Zr ou β -Zr), temperatura (ocorrência de hidretação mais provável a altas temperaturas); tempo (quanto mais longo o teste, as razões limites para hidretação são menores), pressão de H₂ (a susceptibilidade de hidretação aumenta com $p(\text{H}_2)$).

Nenhum dos estudos experimentais realizados controlou sistematicamente todos estes parâmetros e apenas um dos trabalhos utilizou $p(\text{H}_2) > 1 \text{ atm}$ ¹³. Concluiu-se que para se determinar quantitativamente as condições de inicialização da hidretação com suficiente precisão eram necessários testes adicionais utilizando corpos de prova que simulassem as condições esperadas no *gap* da vareta combustível em operação, sendo explorados, especificamente, os efeitos do tempo, temperatura e pressão de H_2 sobre a razão crítica $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$.

2.2.4 Precipitação do hidreto

A reação de hidretação do *zircaloy* é reversível: $\text{Zr} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{ZrH}_2$ (2.7)

Este processo abrange quatro etapas: absorção do hidrogênio na superfície metálica, dissolução do hidrogênio na superfície e difusão dentro da matriz metálica, saturação da superfície e da matriz e formação de fase δ - hidreto. As superfícies deste material, estando isentas de qualquer camada de óxido, reagem imediatamente com o hidrogênio com taxas dependentes da temperatura e pressão do hidrogênio. Acima de um certo valor crítico de pressão, a saturação do hidrogênio na superfície metálica ocorre muito rapidamente, seguida pela formação uniforme de hidretos (FIG.2.5).

¹³ Um limitado número de estudos experimentais é disponível na área de hidretação massiva. Experimentos foram conduzidos em laboratório para determinar as cinéticas de reação que levam à formação de hidretos de Zr. Os efeitos da temperatura e pressão do H_2 sobre a taxa de reação foram investigados por Marshall (1967) e Une (1978). Em $p < 0,2 \text{ atm}$, a taxa de absorção exibiu dependência com a pressão do H_2 . A 1 atm , a taxa de absorção era insensível à pressão de H_2 devido à saturação da superfície das amostras. Amostras inteiras foram convertidas à ZrH_2 no final dos testes realizados por Une (1978). Nestes experimentos, a fonte de H_2 era ilimitada (estas condições não simulavam as condições de hidretação em varetas combustíveis em ambiente LWR, onde o suprimento de H_2 é limitado e a pressão significativamente mais alta). Lunde (1972) avaliou as condições de superfície que levam à formação de hidretos massivos localizados ou à absorção de H_2 usando tubos de *Zry-2* e H_2 a 2-4 atm em autoclave por 48 horas. Absorção uniforme ocorreu nas amostras de tubos como-fabricados e precipitação massiva de ZrH_2 ocorreu apenas nas amostras contaminadas por fluoretos (não foi relatado se o comportamento da hidretação localizada era dependente da pressão de hidrogênio). Todos os pesquisadores citados relataram uma demora na absorção de H_2 em função da espessura de ZrO_2 depositado sobre a superfície das amostras ou a não ocorrência de absorção (tempos de 8 horas foram medidos por Une (1978) para espessuras de $1,6 \mu\text{m}$; Lunde (1972) usou autoclave com vapor padrão por 3 dias a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando uma espessura de $2 \mu\text{m}$ e absorção desprezível de H_2). Os resultados destes experimentos podem ser assim resumidos: a formação de precipitados massivos de hidretos ocorre apenas quando a superfície da camada de ZrO_2 é localmente quebrada, permitindo o fluxo de H_2 para dentro da superfície do material; a taxa de absorção é independente da pressão em altas pressões (a reação de absorção é controlada pela difusão do H_2 no *zircaloy*).

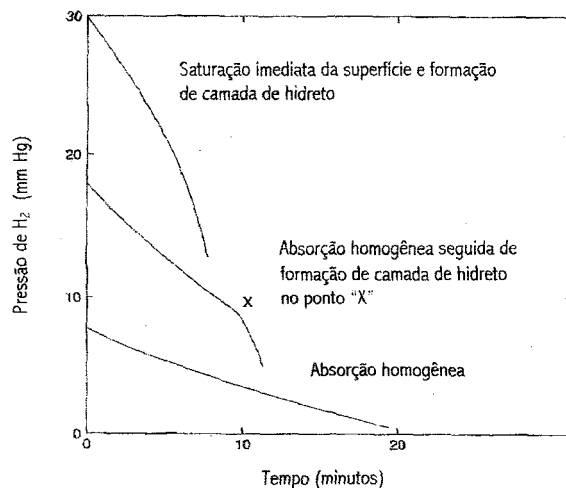


FIGURA 2.5 - Absorção de hidrogênio pelo Zr-2 à temperatura de 400 °C (Marshall, 1967)

Vários tipos de hidretos são formados, como mostrado no diagrama de fases Zr-H (FIG.2.6), onde também são apresentados os limites de solubilidade do hidrogênio no zircônio em várias temperaturas.

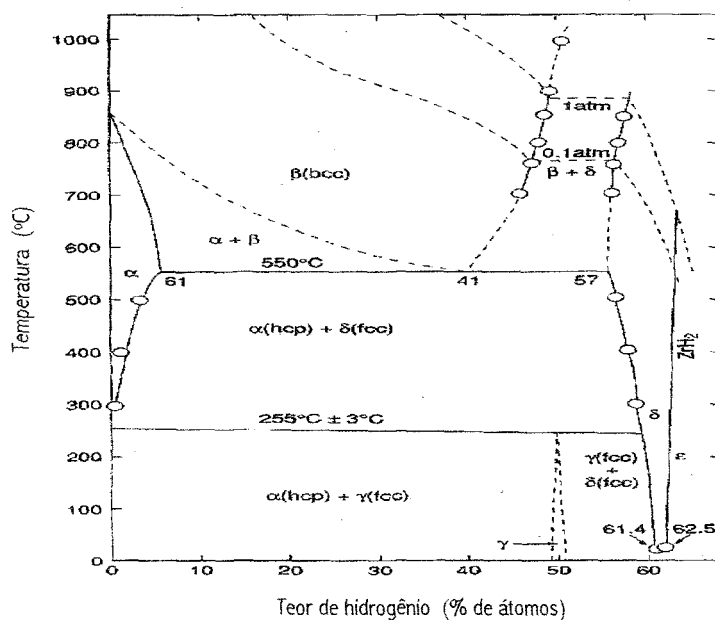


FIGURA 2.6 - Diagrama de fases Zr-H (Tipton, 1960; Muller et al., 1968)

À temperatura ambiente, a solubilidade do hidrogênio consiste em poucas ppm e à temperatura normal de operação no revestimento da vareta combustível (300 °C), o limite de solubilidade é ~ 100 ppm. A concentração de hidrogênio, que exceda o limite de solubilidade, precipita como ZrH_2 de fase δ . A forma e a morfologia dos precipitados de hidreto são influenciadas pela textura metalúrgica e natureza das tensões na matriz metálica. O hidreto precipita no revestimento de *zircaloy* de varetas combustíveis em operação na forma de plaquetas com três tipos de orientação: radial, circunferencial e randômica. As propriedades mecânicas do *zircaloy* são significativamente afetadas pela presença, tipos e orientação de hidreto. O efeito mais destrutivo dos precipitados é a redução da ductilidade do revestimento

levando à falha por fragilização. Os hidretos radialmente orientados são os que apresentam efeito mais deletério sobre a ductilidade, pois agem como locais de iniciação de trinca.

2.3. Modelo clássico da degradação de vareta combustível falhada

O modelo clássico de degradação de vareta combustível falhada é baseado no mecanismo e cenário proposto por Locke (1972, 1979).

2.3.1. Cenários da degradação por hidretação secundária

Segundo Locke (1972), o desenvolvimento da maioria dos defeitos passa por quatro estágios de degradação em termos da atividade liberada e tempo de operação, como representado na FIG.2.7 e descrito a seguir.

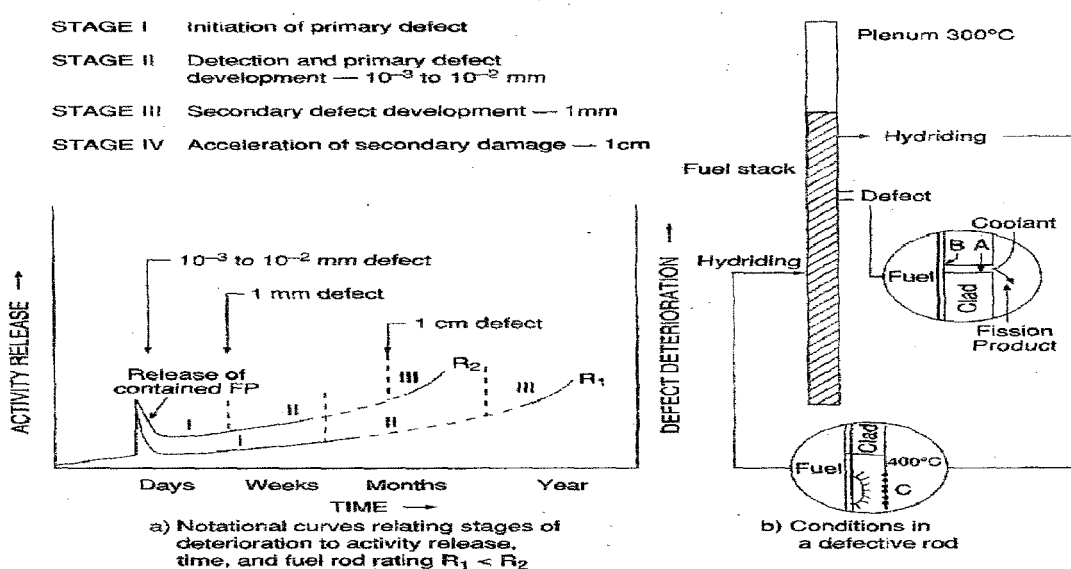


FIGURA 2.7 - Estágios de operação de vareta combustível falhada em estado estacionário (Locke, 1972)

- **Estágio I - Surgimento do defeito primário:** Como a pressão do refrigerante é muito maior que a pressão interna da vareta combustível, o refrigerante ingressante se transforma em vapor, preenchendo o *gap* e o *plenum* de modo a equalizar a pressão, o que finalizará este estágio. O tempo para equalização da pressão pode variar de poucos minutos a algumas horas ou dias. Após a equalização da pressão, produtos de fissão gasosos escapam da vareta combustível para o refrigerante do circuito primário. Esta ocorrência fornece a primeira evidência da existência de falha em vareta combustível. A oxidação do revestimento e a erosão tensionam a área do defeito primário e mecanicamente o alargam até cerca de 0,015 mm.
- **Estágio II - Detecção e desenvolvimento do defeito primário:** Durante o estágio II, o defeito gerado pela hidretação secundária é produzido num certo ponto ao longo do comprimento da parede interna do revestimento (a localização deste defeito secundário seria distante do defeito primário e provavelmente situado numa região submetida a picos de potência e fluxo máximo de calor). No final deste estágio, o *subburst* já penetrou a parede do revestimento e pode ocorrer uma alteração no nível da atividade liberada para o refrigerante devido à

ocorrência de trinca na posição do defeito secundário. Nesta fase, o defeito primário pode atingir até 1 mm de diâmetro equivalente. A taxa de liberação de gases de fissão aumenta lentamente.

- **Estágio III** - *Desenvolvimento do defeito secundário*: Neste estágio, o combustível foi exposto ao refrigerante através de defeito primário com 1 cm² de diâmetro equivalente. O mecanismo que agora controla a deterioração do defeito é a oxidação do revestimento hidretado. Esta deterioração é mais rápida que o processo de alargamento do defeito primário.
- **Estágio IV** - *Aceleração do dano secundário*: Neste estágio, o revestimento começa a se romper.

2.3.2. Mecanismos da fase de incubação da degradação por hidretação secundária

Os mecanismos propostos por Locke (1979) são resumidos a seguir:

1. Devido às diferenças de pressão entre o refrigerante e a pressão interna, a água é forçada a entrar na vareta combustível através de uma falha existente no revestimento, para equalizar a pressão.
2. Com a penetração da água para dentro do *gap*, ela se transforma em vapor e parte deste vapor sofre radiólise formando H₂ e H₂O₂.
3. Com a passagem do vapor e dos produtos da radiólise sobre a superfície interna da vareta, eles reagem com o revestimento e com o combustível, próximos ao orifício do defeito primário. O combustível e o *zircaloy* oxidam e mais hidrogênio é produzido. Uma parcela do hidrogênio produzido na oxidação do *zircaloy* é absorvida pela matriz do metal e o restante permanece na mistura gasosa no *gap*.
4. A taxa de fluxo da mistura gasosa ao longo do *gap* é função da diferença de pressão, do tamanho do orifício da falha primária e do tamanho do *gap*.
5. A concentração de hidrogênio na mistura gasosa aumenta continuamente ao longo do *gap* com a oxidação pelo vapor da superfície interna do revestimento.
6. O gradiente de temperatura mais elevado no revestimento ocorre na posição de pico do fluxo de calor. É neste ponto que ocorre a maior difusão térmica do hidrogênio absorvido na matriz metálica (em direção à superfície externa do revestimento da vareta). Também neste ponto, a temperatura da superfície interna do revestimento é mais elevada e, portanto, é a região do revestimento onde as propriedades de autocicatrização do filme do óxido formado são as mais elevadas.
7. Quando a mistura gasosa passa pela posição de pico de fluxo de calor, ele se torna mais enriquecido em hidrogênio, portanto sendo menos provável a cicatrização de qualquer defeito no filme de óxido.
8. Sob condições de baixa taxa de fluxo de vapor e suficientemente alta taxa de oxidação do revestimento e do combustível, é possível que, em algum ponto ao longo do caminho do

fluxo do gás, uma “razão crítica” do vapor em relação ao hidrogênio seja produzida, a qual pode causar alta absorção de hidrogênio.

9. Quando esta condição prevalece, o hidrogênio poderá penetrar em qualquer defeito ou descontinuidade no filme de óxido depositado sobre a superfície interna do revestimento. Uma vez começado o processo, esta região da camada de óxido se torna um sorvedouro de hidrogênio, onde ocorrerá uma rápida hidratação massiva que resultará num defeito do tipo *sunburst*.
10. O hidrogênio é removido da corrente gasosa pelo revestimento e o oxigênio é consumido durante a oxidação do revestimento e do combustível. A perda gasosa do *gap* para a matriz sólida permite que mais refrigerante flua para dentro, de modo a equalizar a pressão. A taxa de fluxo da água que ingressa é ajustada para se igualar à taxa de consumo de hidrogênio na hidratação.

2.3.3. Análise dos mecanismos da fase de incubação da degradação segundo o modelo clássico

Os mecanismos descritos da fase de incubação do processo de degradação de uma vareta combustível falhada apresentam algumas dificuldades que serão discutidas a seguir.

- **Primeiro comentário:** No modelo clássico, supõe-se que a composição da mistura gasosa vai continuamente mudando, enquanto o gás flui ao longo do *gap*. A razão entre as pressões parciais, $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$, aumenta com o movimento da mistura gasosa, a uma taxa de fluxo determinada pela diferença de pressão, pelos tamanhos do *gap* e do orifício do defeito primário. Supõe-se ocorrer uma grande mudança em $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ quando o gás passa através da posição de pico de potência, além da qual uma razão de $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ crítica é atingida e a hidratação massiva ocorre. Este processo pode acontecer durante o período transiente de penetração do refrigerante, após a criação do defeito primário, mas terminaria quando a pressão no *plenum* atingisse a pressão do refrigerante e, então, o fluxo de gás ao longo do *gap* cessaria.

Como já mencionado anteriormente, o transiente de tempo (quando a água penetra pela primeira vez na vareta) para equalização da pressão é curto. Segundo Lees (1977 *apud* Ölander e Vaknin, 1993), este período pode variar de uns poucos minutos a horas, para um tamanho de defeito com diâmetro de $\sim 5 \mu\text{m}$ e até uns poucos dias, para orifícios ainda menores (FIG.2.8).

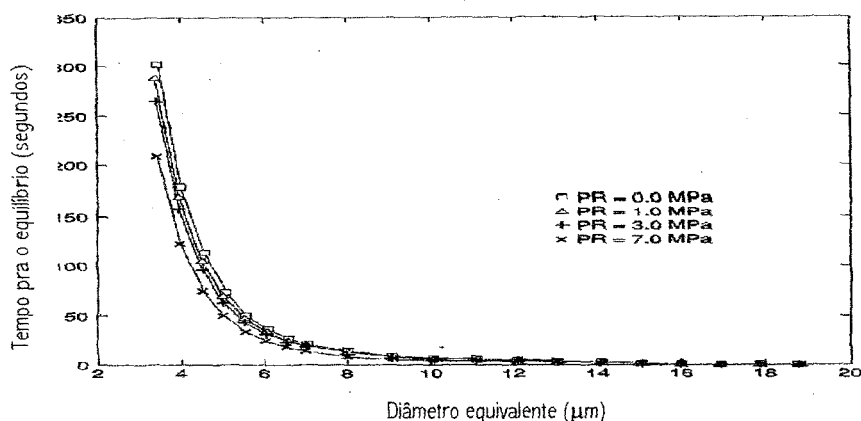


FIGURA 2.8 - Tempo requerido para o equilíbrio da pressão entre a massa refrigerante e o *gap* na localização do defeito primário em função do diâmetro equivalente do defeito, à pressão externa de 10 MPa (Lees, 1977)

Em todo caso, o período transiente é muito pequeno, quando comparado aos poucos meses necessários para que um defeito secundário se inicie e se desenvolva. Portanto, parece razoável considerar a ocorrência de outros processos quando pressão total está uniforme.

- **Segundo comentário:** A importância das condições do meio sobre as propriedades de autocicatrização do filme de ZrO_2 já foi abordada anteriormente. Vários pesquisadores (Shannon, 1963; Marshall, 1967; Uetsuka et al., 1982) estabeleceram valores críticos para a razão $p(H_2)/p(H_2O)$, que marcam a mudança na atmosfera do *gap*, de oxidante para redutora, e relataram que a razão crítica atinge 10^3 em 300 °C e 10^2 em 400 °C. Resultados discrepantes foram apresentados na equação (2.5) (representada na FIG. 2.4a) proposta por Zima (1960 *apud* Olander, 1993) e na compilação de valores, realizada por Cox (1985), deduzidos por diversos pesquisadores:

TABELA 2.1 - Razão crítica de $p(H_2)/p(H_2O)$ na hidratação direta do *Zry-2* (Cox, 1985)

Temperatura (°C)	Pressão de H_2 (atm.)	Razão crítica
343	$6,5 \times 10^{-2} - 1,0$	$10^0 - 10^8$
400	$1,3 \times 10^{-2}$	10^2
320	1,0	10^5
300	1,0	10^5
400	1,0	10^2

Embora seja de concordância geral que outras espécies oxidantes (p. ex., H_2O_2) estejam presentes na atmosfera do *gap*, nenhuma referência foi encontrada na literatura sobre a influência destas espécies sobre as condições críticas necessárias para induzir a hidratação massiva. Além disto, nenhum dado foi encontrado sobre as cinéticas de oxidação do combustível na presença do H_2O_2 .

Apesar disto, Markowitz (1963) afirma que esta reação é essencial a hidratação porque produz H_2 e previne a oxidação do metal. Ele presume que o hidrogênio é produzido no *gap* por dois processos paralelos: radiólise do vapor de água, resultando em H_2 e H_2O_2 , através da equação (2.2b); e oxidação do combustível pelo H_2O_2 , produzindo H_2 , através da equação (2.4).

Ele ainda afirma que a taxa de produção de H_2 por estes dois processos fornece uma taxa de absorção no revestimento, suficiente para iniciar a formação dos precipitados de hidretos nas superfícies interna e externa do revestimento. O hidrogênio que penetra pela parede interna (mais quente) se distribuiria ao longo da espessura do revestimento, segundo o gradiente térmico. Isto resultaria num perfil de distribuição de concentração e num fluxo de hidrogênio associado, devido à difusão térmica. Mas nenhum aumento na concentração de hidrogênio na região interna ocorreria, se o hidrogênio se difundisse através do revestimento em direção à região externa com a mesma taxa de quando ele penetra na parede interna.

Entretanto, Markowitz (1963) mostrou qualitativamente que, se a taxa de absorção de hidrogênio na superfície interna do revestimento é igual ou maior que o máximo fluxo possível na região de fase α do *zircaloy*, então o hidreto precipitaria sobre a superfície interna da parede e o perfil de concentração exibiria um mínimo (FIG.2.9). Uma vez que a superfície interna estivesse hidretada, o consumo do hidrogênio estaria limitado à taxa de movimento do hidrogênio através da camada de hidreto. Se a taxa de absorção do hidrogênio é maior que este limite de fluxo, o excesso precipitaria sobre a superfície interna e expandiria a penetração do hidreto dentro do metal. O sistema, como descrito, estaria no estágio II ou III, conforme mostrado na FIG.2.7.

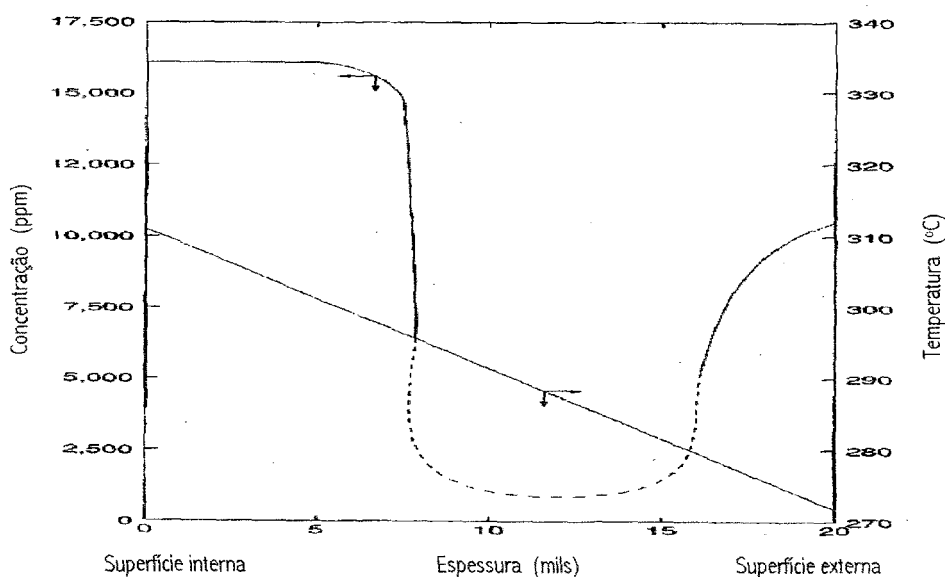


FIGURA 2.9 - Perfil qualitativo típico de concentração através da seção internamente hidretada do revestimento (Markowitz, 1963)

Duas conclusões advêm desta análise:

- O hidrogênio absorvido difundirá para o lado externo (mais frio) e se depositará lá, contanto que a superfície interna do revestimento esteja livre da camada de hidreto e o fluxo de hidrogênio seja insuficiente para iniciar a precipitação do hidreto. Por outro lado, se a precipitação de hidreto já se iniciou em algum lugar sobre superfície interna do revestimento, este ponto se torna um sorvedouro para adicional absorção de hidrogênio.
- O processo é controlado pela temperatura da parede interna e pelo gradiente térmico através do revestimento. Qualquer mudança no perfil de temperatura através do revestimento pode

produzir fluxos de hidrogênio acima do valor crítico (necessário para o início da formação de hidretos) ou diminuir o perfil do limite de solubilidade para valores abaixo do perfil de concentração existente. Em ambos os casos, a precipitação de hidretos teria início.

2.3.4. Refinamento do modelo clássico da degradação de vareta combustível falhada

➤ CENÁRIOS

Recentemente, pôde ser detectada a liberação de produtos de fissão em varetas combustíveis falhadas com diâmetro equivalente de defeitos na faixa de 0,1 a 100 μm , através da utilização de um método de teste de vazamento com hélio durante a fabricação (Loktev et al., 2000). Com tais resultados, é possível supor cinco tipos de cenários de evolução da degradação de falha em função do tamanho do defeito primário, complementando o modelo de Locke, conforme apresentado na FIG.2.10 e descrito a seguir.

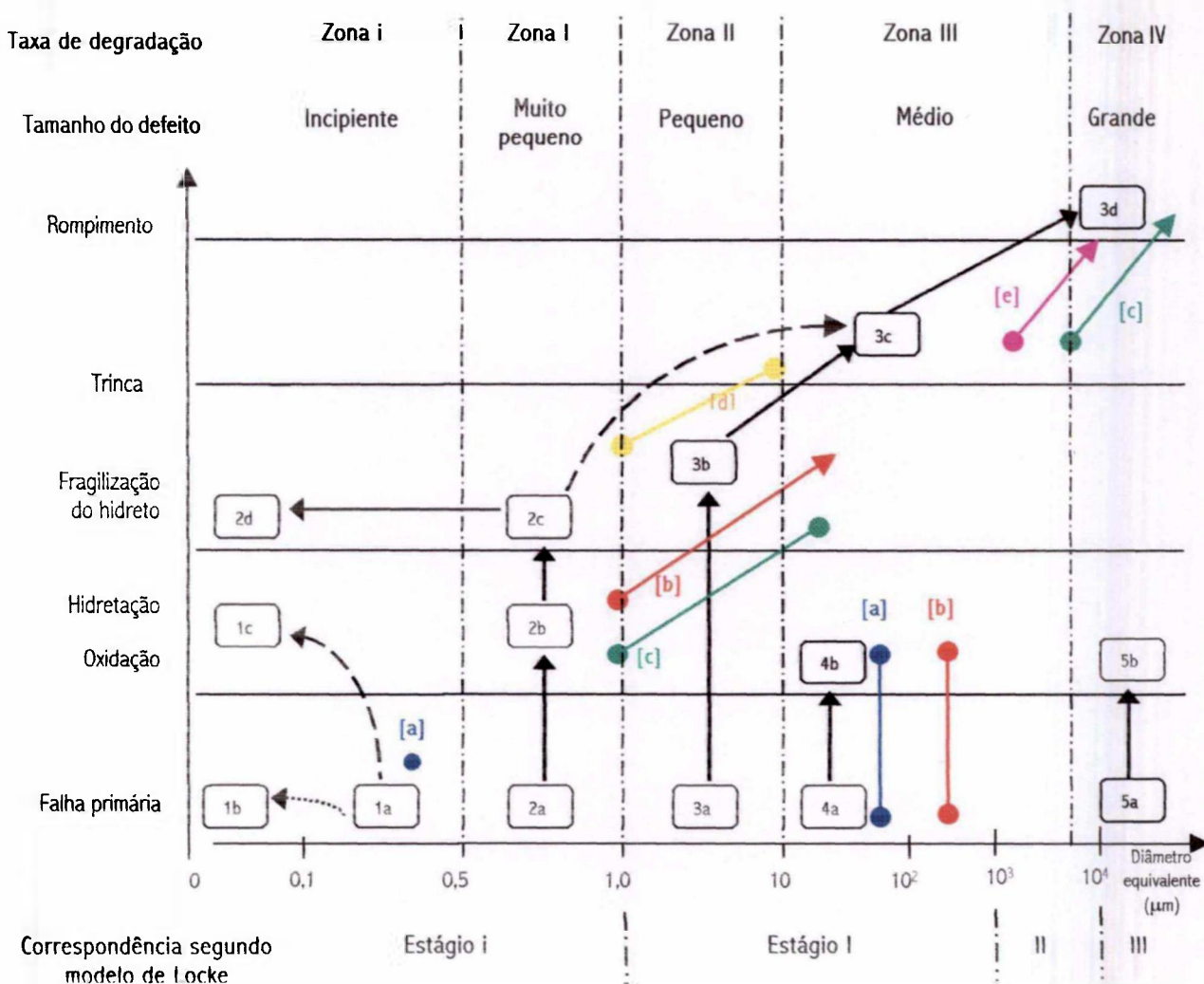


FIGURA 2.10 - Cenários de evolução da degradação de falha em vareta combustível em função do tamanho do defeito

[a] Loktev et al. (2000); [b] Lewis et al. (1997); [c] Davies e Potts (1991); [d] Lewis et al. (1988,1990b); [e] Lewis et al.(1990a)

- **Zona i:** O primeiro tipo é o fechamento de um vazamento mínimo (*cenário 1a-1b*). Os defeitos com tamanho menor que 0,5 μm têm uma pequena capacidade de penetração para

gás e água e a quantidade de água fluindo para dentro da vareta será menor que o necessário para causar qualquer hidratação ou oxidação local. Quanto maior o tamanho de defeito primário, maior a afluência de água.

- **Zona I:** Na faixa de 0,5-1 μm , a vareta, sujeita à falha primária penetrante, pode receber água suficiente para uma hidratação inicial durante algumas dezenas de horas (*cenário 2a-2c*), antes do fechamento do defeito primário (*cenário 2c-2d*).
- **Zona II:** A partir de 1 μm , a velocidade de vaporização da água (desde o defeito e em movimento para o volume interno da vareta) e a velocidade de distribuição do vapor de água e de hidrogênio dentro da vareta são similares. O processo de corrosão do revestimento se desenvolve mais rapidamente. No local do defeito ou em algum outro ponto da parede do revestimento, estabelece-se a condição favorável para hidratação (*cenário 3a-3b*). Sob PCI (ou PCMI), o revestimento pode sofrer fissura ou trincar e um segundo defeito pode ser gerado (*cenários 3b-3c ou 2c-3c*). Quanto mais forte o PCI (PCMI), mais pontos de corrosão se formarão. Se o dano provocado for muito extenso, a vareta combustível pode romper (*cenário 3c-3d*). Mudanças na pressão do refrigerante, na temperatura do combustível ou no nível de potência devem causar picos de liberação de gás de fissão para dentro do refrigerante no circuito primário.
- **Zonas III e IV:** Os dois últimos tipos de comportamento de falha ocorrem numa faixa de tamanho de defeito maior que dezenas e centenas de micra. Com um tamanho de defeito primário a partir de 10 μm , atinge-se o limiar para o processamento da total oxidação da superfície interna do revestimento, antes que qualquer hidratação local se estabeleça. Este tipo de evolução não está ligado a nenhuma propagação de defeito adicional. Uma maior quantidade de água ingressa rapidamente na vareta combustível (tal quantidade varia em função da gravidade do defeito), oxidando a superfície interna do revestimento. Esta oxidação por vapor de água reprime uma maior hidratação da parede interna da vareta (*cenários 4a-4b e 5a-5b*).

De modo geral, os dados publicados (referenciados entre colchetes) confirmam o quadro apresentado na FIG.2.10. No entanto, parece que há uma tendência para a região de maior tamanho de defeito. Na *zona III*, isto pode ser explicado pelas diferenças entre o tamanho real e o tamanho equivalente¹⁴ de um defeito, assim como pela influência da condição real dentro da vareta combustível (temperatura do combustível, tamanho do *gap*). Por causa disto, tanto o *cenário 3* como o *cenário 4*, podem ocorrer na *zona III*.

Os defeitos primários de tamanho incipiente a pequeno são tipicamente gerados por PCI (SCC) ou PCMI, por corrosão e por defeitos de fabricação na solda ou no tampão da vareta combustível (Pickman, 1989). Nesta categoria se enquadram desde os incipientes defeitos não penetrantes até micro-orifícios assim como um amplo espectro de micro-trincas (pequenas e estreitas fissuras) penetrantes, produzindo vazamento que pode não ser detectado no reator ou

¹⁴ A grandeza denominada “tamanho equivalente” (ou “diâmetro equivalente”) refere-se à representação dimensional na forma de um orifício circular, de um defeito real com qualquer formato. Tal normalização é comumente usada com a finalidade de estabelecimento de comparações.

que se detectável, produz apenas pequenas liberações de atividade. Os defeitos considerados incipientes possuem tamanho equivalente menor que $0,5 \mu\text{m}$ e os defeitos muito pequenos possuem tamanho equivalente na faixa de $0,5$ a $1 \mu\text{m}$, sendo não detectáveis a partir de $3,5 \mu\text{m}$ ou menos (Pickman, 1989). Os defeitos considerados pequenos têm sido caracterizados em PIE, tipicamente, como trincas com cerca de 5 mm de comprimento e $1-2 \mu\text{m}$ de largura e até mesmo por orifícios com diâmetro variando de 1 a $10 \mu\text{m}$ (Locke, 1979; Davies, 1979; Pickman, 1989).

Este porte de defeito admitirá algum refrigerante por um curto período de tempo ou a uma taxa muito lenta. Segundo Locke (1979), num orifício com $15 \mu\text{m}$ de diâmetro, a equalização da pressão ocorreria em poucas horas, enquanto em outro com $1 \mu\text{m}$ levaria cerca de 3 anos; em uma trinca estreita com a mesma área, o tempo requerido seria maior apenas por um fator de 3 ou 4. Conseqüentemente, para os menores defeitos, a equalização nunca ocorrerá pois as reações internas manteriam o gradiente de pressão. Se um incremento de potência, for o fator causador do defeito primário, sendo um transiente de curta duração, uma pequena trinca provavelmente se fecharia, efetivamente parando o vazamento. Nesta condição, a cicatrização por oxidação da superfície é uma forte possibilidade (Pickman, 1989).

Locke (1979) e Clayton (1987) defendem a hipótese de que tais pequenos defeitos aumentariam por causa da oxidação e da erosão. A evidência de erosão é tênue, mas a oxidação interna próxima ao local do defeito primário juntamente com alguma oxidação do UO_2 local (acompanhada por um incremento de volume) poderia distender a face externa do revestimento (por impulsão do óxido) e então abrir um pouco mais o defeito inicial. Provavelmente, este não é um processo rápido, mas embora a oxidação da superfície interna do revestimento seja acelerada pela temperatura, ela ainda é relativamente lenta. Tal cenário é equivalente ao representado por varetas falhadas no segundo dos quatro estágios do processo de degradação descrito por Locke (1979).

Pequenos defeitos podem também resultar em hidratação secundária distante do defeito primário, situação esta mais provável de surgir em varetas combustíveis com baixo grau de queima (*gap* aberto) submetidas à alta potência. Em tais casos, tem-se a imediata penetração de água ou vapor ao longo da vareta com a razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ aumentando rapidamente, tal que em algum ponto a camada de ZrO_2 é localmente quebrada e hidratação massiva pode se desenvolver. A nucleação heterogênea de hidretos (ou seja, um certo número de pequenas áreas de hidretos) pode se desenvolver, juntamente com hidratação acelerada em algumas regiões. Outra observação é a hidratação em ranhuras ou em pontos quentes nos tampões, onde o filme de óxido depositado na parede interna é mínimo, tais como áreas de solda ou outras zonas afetadas pelo calor. A ocorrência de formação de *sunbursts* incompletos é possível, devido à falta de suprimento contínuo de H_2 a uma taxa suficiente. Tais eventos podem gerar áreas de fragilidade residual (Davies, 1979).

Em caso de varetas com médio a alto grau de queima (*gap* estreito a fechado), os defeitos bem pequenos admitem o ingresso de água tão lentamente e o vapor se move dentro do *gap* (para equalizar a pressão) tão vagarosamente, que altas razões $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ podem se desenvolver próximas ao local do defeito primário, levando à ocorrência de hidratação acelerada ou mesmo massiva nas vizinhanças. Este cenário parece aceitável como um mecanismo para deterioração nos locais com vazamento primário.

Os defeitos a partir de 10 μm de diâmetro equivalente são tipicamente gerados por médio a severo PCI/PCMI, *fretting* na vareta combustível com grade espaçadora/mola, *fretting* induzido por *debris* e dano de manuseio.

Regra geral, o *fretting* típico com a grade espaçadora deteriora a uma taxa mais lenta por alguns meses (vide ANEXO 3) e então desenvolve novos e grandes defeitos, sempre em locais secundários e sempre associados a hidratação massiva do revestimento. Na experiência de Locke (1979), os defeitos que rapidamente deterioram são aqueles devidos a PCI ou a *fretting* com múltiplos locais de falha. Existem casos de defeitos primários de tamanho médio que desenvolveram defeitos secundários de hidreto dentro de poucos a dezenas de dias, enquanto outros sobreviveram por mais de 100 dias (Pickman, 1989; Leuthrot et al., 1991).

No que diz respeito ao *fretting* por *debris*, a característica dos defeitos gerados é que uma grande perfuração pode rapidamente ocorrer, com dimensões dependendo do tamanho, forma e tipo de impacto do objeto causador do *fretting*. Em tais defeitos, a equalização da pressão ocorre rapidamente no local perfurado e o fluxo de refrigerante através do defeito não limitará o suprimento de H_2 para ataque do revestimento. Com tal disponibilidade imediata de H_2O nos internos da vareta, é provável que não ocorra nenhuma hidratação no local do defeito primário, mas sim oxidação interna do revestimento, tanto localmente como nas vizinhanças da falha primária, em ambas direções axiais. Os mesmos fatores governam os defeitos gerados por hidratação secundária, como no caso dos pequenos defeitos primários (anteriormente discutido), mas aqui não é necessário o incremento do tamanho do defeito primário sobre um longo período de tempo de modo a haver H_2 disponível a uma taxa suficiente.

Em outras palavras, neste caso o tamanho do vazamento não é determinante para a formação de hidratação massiva. Havendo um tamanho suficiente de *gap* entre a pastilha e o revestimento da vareta no momento da formação do defeito primário penetrante, é menos provável que seja atingida a necessária alta razão $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ do que com um pequeno *gap*, porque a difusão do vapor de H_2O ou a difusão de espécies radiolíticas oxidantes será mais rápida. Para que a razão crítica $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ (ou seja, alta pressão parcial crítica do hidrogênio) seja atingida, uma taxa mais rápida de consumo de oxigênio é necessária. As condições internas locais da vareta (temperatura interna do revestimento, gradientes de temperatura do UO_2 e trincas ou porosidades conectadas) terão influência. O gradiente da taxa axial de calor pode também ser de importância no que diz respeito à variação local do *gap*. A combinação de todos estes fatores determinará se os hidretos secundários se formarão e, neste caso, onde em relação ao defeito penetrante gerado pelo *fretting*.

Em suma, para defeitos primários inicialmente grandes, a taxa de deterioração local pode ser grande no que diz respeito ao incremento da atividade liberada por causa do abundante suprimento de O_2 para reagir com o UO_2 próximo ao defeito. A formação de UO_2 hiperestequiométrico sobre uma longa distância, juntamente com a oxidação local na superfície perfurada e a degradação da condutância do *gap* sobre um longo comprimento da vareta, leva a um grande aumento na liberação dos produtos de fissão em um curto espaço de tempo. Em tais casos, uma espessa camada de U_3O_8 pode ser encontrada próxima ao defeito primário e este material quebradiço pode escapar para o refrigerante. Este é o extremo mais severo do espectro de falha (Pickman, 1989).

➤ MECANISMOS

Tão logo o defeito primário se forme através da parede do revestimento, os seguintes mecanismos se desenvolverão (Olander e Vaknin, 1993):

1. Como a pressão do refrigerante é muito maior que a pressão interna da vareta, a água entra no *gap*, transformando-se em vapor durante este processo.
2. Devido à grande diferença no gradiente de pressão, o vapor flui dentro do *gap*. Após um período de tempo relativamente curto (poucas horas ou dias, dependendo do tamanho do defeito primário), a equalização da pressão entre o *gap*, o *plenum* e o refrigerante é atingida.
3. Os seguintes processos se desenvolvem, em paralelo:
 - Oxidação da superfície interna do *zircaloy* resultando em espessamento da camada interna de ZrO_2 e produção de hidrogênio. Parte do hidrogênio produzido é liberado (~75%) e o restante penetra no revestimento da vareta.
 - Decomposição radiolítica do vapor pela interação de fragmentos de fissão, formando H_2 e H_2O_2 .
 - Oxidação das pastilhas de UO_2 pelo vapor e pelo H_2O_2 , resultando em adicional liberação de hidrogênio e imobilização do oxigênio.
4. Como resultado destes processos, as concentrações de H_2 e H_2O_2 aumentam e a concentração do vapor de água decresce, com o aumento da distância a partir do defeito primário.
5. Esta atmosfera vai se tornando tanto mais redutora quanto mais distante estiver do defeito primário. Nestes locais, as propriedades de autocicatrização do filme de óxido são muito pobres. Nesta condição, provavelmente, numa falha na camada de óxido, ocorre um processo de quebra no filme, resultando em reação do H_2 com a superfície interna do *zircaloy*.
6. Devido ao gradiente térmico desenvolvido através da espessura da parede do revestimento, se processa a difusão térmica do H_2 em direção à parede externa.
7. A precipitação do hidreto sobre a superfície interna ocorre quando e onde o fluxo por difusão térmica excede o fluxo crítico, o qual é função do gradiente térmico e da temperatura no lado interno do revestimento.
8. Se, em qualquer momento durante a operação, o perfil de temperatura ao longo da vareta se altera (por causa de mudança na potência causada por transientes operacionais, tais como rampas de potência, segmentos de carga e partidas do reator), as temperaturas nas superfícies interna e externa da vareta também se alteram. Como resultado, a uma certa posição axial do revestimento, o fluxo de H_2 pode se tornar mais elevado que o valor de fluxo crítico. Isto iniciará a precipitação de hidreto sobre a parede interna (mais quente) do revestimento da vareta, o que criará um ponto de sorvedouro para consumo adicional de hidrogênio.

3. PROCESSOS ATUANTES NA FASE DE INCUBAÇÃO DA DEGRADAÇÃO

3.1. Oxidação da superfície interna do revestimento da vareta combustível

No processo de corrosão interna do revestimento de *zircaloy*, o hidrogênio liberado é parcialmente transportado para a interface óxido-metal e então penetra no metal. A espessura do ZrO_2 será maior na região próxima ao defeito primário, se reduzindo ao longo da distância, pois a razão $p(H_2O)/p(H_2)$ decresce, como já mencionado anteriormente. A diminuição de espessura da camada de óxido e o aumento da absorção do hidrogênio, ao longo da distância a partir do defeito primário, foram observados em diversos exames PIE de varetas falhadas apresentando hidratação secundária (Pickman, 1989): a concentração de H_2 na metade externa da largura da parede do revestimento era maior que na metade interna, comprovando a propriedade da hidratação secundária em que o hidrogênio difunde com o gradiente decrescente da temperatura em ligas de zircônio.

3.2. Radiólise do vapor na vareta combustível falhada

O aspecto principal da radiólise da água é sua decomposição no sistema primário de refrigeração de reatores nucleares, pois produtos desta decomposição, tais como O_2 e H_2O_2 , são responsáveis pela corrosão de componentes internos, sendo requerida a adição de H_2 ao refrigerante para mitigar o potencial de oxidação decorrente. Modelos detalhados da química da água (estado líquido) em meio à radiação, aplicados aos ambientes do sistema primário de reatores tipo PWR, BWR e CANDU, têm sido desenvolvidos e experimentados desde a década de 70 até recentemente (Burns e Moore, 1976; Elliot et al., 1996; Pastina et al., 1999). No entanto, tais análises ignoram a radiólise da fase vapor sob a premissa que a parcela gasosa constitui apenas uma pequena fração da massa do refrigerante.

Porém, os estudos sobre degradação de varetas combustíveis falhadas identificaram a radiólise do vapor como um dos processos atuantes nos casos de falha secundária por hidratação massiva a certa distância da falha primária, justamente por ser uma fonte adicional de H_2 , já que a força motriz para a falha secundária é causada pela hidratação da parede do revestimento de *zircaloy* que se origina nos processos que geram H_2 a partir do vapor presente no *gap* da vareta (Clayton, 1989).

3.2.1. Transferência linear de energia

Os fragmentos de fissão advindos do UO_2 por *recoil* podem ser considerados os principais acionadores da reação de radiólise do vapor presente no *gap* de varetas combustíveis falhadas (Lewis et al., 1993b), já que a taxa de dose decorrente da deposição da energia proveniente destes produtos é aproximadamente duas ordens de magnitude mais elevada que a taxa gerada pelos nêutrons rápidos ou pelos raios- γ (McCracken, 1995 *apud* Lewis, 2000).

O processo de *knock-out* de partículas situadas próximas à superfície da matriz combustível também poderia ser considerado, no entanto este é um processo ineficiente para a reação de radiólise comparado ao *recoil*¹⁵ (Lewis, 1987).

Quando a partícula de *recoil* se desloca através do vapor no *gap*, parte de sua energia cinética é transferida para as moléculas do vapor. A perda de energia se deve quase completamente às interações eletrostática com os elétrons das moléculas de água. Cada colisão ou interação transfere apenas uma pequena fração da energia cinética total da partícula, pois sua massa é muito maior que os elétrons. Sua desaceleração é virtualmente contínua e um grande número de colisões seria necessário para pará-la. As interações Coulombianas não desviam apreciavelmente tais fragmentos, sendo assim, seu caminho ou trajetória é aproximadamente em linha reta.

Em princípio, a taxa de deposição desta energia é função da posição no caminho da partícula. Íons energéticos, como os fragmentos de fissão e as partículas alfa, perdem energia a uma taxa aproximadamente constante ao longo do seu caminho, com exceção da última porção que corresponde a níveis muito mais baixos de energia.

A grandeza LET, denominada energia de parada ou transferência linear de energia, é comumente usada para caracterizar a intensidade da deposição da energia da radiação, sendo definida como a perda de energia por unidade de comprimento da trajetória para uma partícula em movimento num material irradiado. Na prática, a LET é tomada como a razão entre a energia inicial e o alcance da partícula no meio. Mesmo que a LET não reflita exatamente a variação da deposição de energia ao longo do caminho, representa uma descrição significativa do processo de transferência de energia.

Considerando-se que o *gap* de uma vareta combustível cheia com vapor pode ter uma espessura radial de 100 μm (típica para *gap* aberto), fragmentos de fissão (e também partículas alfa) possuem energia suficientemente alta para atravessar o *gap* anular da vareta com apenas uma pequena perda de energia e, eventualmente, se implantar na parede do revestimento.

Uma comparação entre comportamentos destas partículas em vapor saturado é apresentada na TAB.3.1. Embora as intensidades destas duas fontes de energia sejam diferentes, seus rendimentos radiolíticos (moléculas formadas por unidade de dose absorvida durante a irradiação) são similares, segundo constatação experimental de Kalinichenko (1987, 1988). Isto

¹⁵ Apesar de haver cerca de 30 diferentes maneiras pelas quais um núcleo pode ser fissionado, a energia total liberada no evento de fissão por nêutrons térmicos de um núcleo de ^{235}U é cerca de 200 MeV (± 5 a 10 MeV). Esta quantidade representa a soma das seguintes energias: energia cinética do par de fragmentos de fissão (em média 167 MeV), energia cinética carregada pelos nêutrons emitidos (em média, 2,5 nêutrons \times 2 MeV = 5 MeV), energia dos raios gama prontos (5 a 8 MeV), energia média de todas as radiações dos PF (~ 5 MeV para decaimento β , ~ 5 MeV para decaimento γ e ~ 11 MeV carregada pelos antineutrinos, perfazendo um total de 21 ± 3 MeV). Resultados obtidos com outros materiais físeis (^{233}U e ^{239}Pu) são semelhantes (Terremoto e Kosaka, 1996). A liberação de gases nobres no *gap* consiste de Kr e Xe. No entanto, a maior parte do gás é devido ao decaimento de PF precursores. Os precursores “médios” para Kr e Xe podem ser obtidos pela ponderação dos números de massa e atômico de todos os precursores com seus respectivos rendimentos radiolíticos de fissão. Assim sendo, ^{88}Br e ^{135}I podem ser considerados (respectivamente) como seus fragmentos primários típicos, os quais obtêm 101,5 e 66,5 MeV da energia de fissão disponível em sua origem no combustível (Lewis, 1987). A hipótese de 84 MeV como valor médio da energia cinética carregada por cada fragmento de fissão parece razoável.

veio a justificar o uso de partículas alfa para simular a radiólise de vapor por fragmentos de fissão.

TABELA 3.1 - Energias e alcances da radiação ionizante no vapor

	Partícula alfa	Fragmento de Fissão ^a
Energia (MeV)	5,8	84
Alcance ^b (μm)	1300	626
LET (keV/μm)	4,46	133 ^c

^a Os valores da tabela apresentam a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Lewis (2000, 2002) apesar das diferentes metodologias e ferramentas de cálculo utilizadas.

^b O alcance dos fragmentos de fissão ⁸⁸Br e ¹³⁵I e de uma partícula alfa na água foi calculado utilizando-se o código TRIM (Ziegler et al., 1985, 1988) baseado no tratamento Monte Carlo, resultando em 2,545 mg/cm², 1,841 mg/cm² e 4,55 mg/cm², o que equivale a 727,14 μm, 526 μm e 1300 μm, respectivamente, considerando a densidade do vapor saturado a 288 °C igual a 0,035 g/cm³ (Silva, 1972).

^c A perda de energia no vapor nestas condições resulta em 139,59 keV/μm para o ⁸⁸Br e 126,43 keV/μm para o ¹³⁵I. O valor médio resulta 133 keV/μm, utilizado para representar um fragmento de fissão com 84 MeV.

3.2.2. Produtos primários

Os elétrons de ligação das moléculas do vapor que ganham energia a partir das interações com os fragmentos de fissão são levados a estados excitados, $H_2O \rightarrow H_2O^*$ (*denota estado excitado da molécula de vapor).

Se a energia absorvida pelos elétrons é mais alta que a energia de ionização, elétrons podem escapar da molécula e um par íon-elétron é formado, $H_2O^* \rightarrow H_2O^+ + e^-$.

Radicais livres que possuem elétrons desemparelhados são também gerados na trajetória da partícula de alta energia, após a produção de moléculas excitadas (H_2O^*) e pares iônicos ($H_2O^+ + e^-$). Dentre tais radicais, destacam-se H e OH, que podem se formar no vapor através das seguintes reações (Dixon, 1970):

- $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$
- O íon hidrônio (que pode estar solvatado¹⁶) é rapidamente neutralizado, $H_3O^+ + e^- \rightarrow H + H_2O^{**}$
- As moléculas de água excitadas então formadas podem se decompor para produzir radicais adicionais, $H_2O^{**} \rightarrow H + OH$

Porém, as moléculas excitadas podem não possuir energia suficiente para se dissociar em radicais (Armstrong, 1987). A desativação das moléculas excitadas de vapor pode ocorrer através de dois modos:

1. Um fóton pode ser emitido e a molécula então retorna ao estado inicial, $H_2O^{**} \rightarrow H_2O + h\nu$ (a energia emitida do fóton pode ser absorvida por outras espécies presentes nas vizinhanças; não existe nenhuma mudança química no processo).
2. Através da transferência de energia (por colisão) para outras espécies ou para o material envolvendo o meio, $H_2O^{**} + M \rightarrow H_2O + M$ (M representa outras espécies ou as paredes que circundam o meio).

Espécies neutras podem também capturar os elétrons para formar íons negativos¹⁷. Radicais livres criados no trajeto das partículas alfa reagem entre si. No trajeto da partícula ou

¹⁶ O radical OH pode perfeitamente solvatar tanto cátions como ânions por meio da ponte de hidrogênio (o processo de interação entre as moléculas do solvente e as partículas do soluto resultando num agregado é a solvatação; se o solvente em questão for água, denomina-se hidratação).

próximo a ele, reações de recombinação podem ocorrer. Tais reações resultam na formação de espécies primárias, tais como H_2 , H_2O_2 e HO_2 .

Os produtos primários gerados na radiólise do vapor de água (puro) e da água líquida à pressão atmosférica e seus respectivos rendimentos radiolíticos (moléculas/100eV) são apresentados a seguir.

TABELA 3.2 - Rendimentos radiolíticos de produtos primários da radiólise da água

Espécie	Vapor puro a 1 atm (Armstrong, 1987)	Estado líquido a 1 atm ^b (Allen, 1961)
H	7,4 ^a	0,6
OH	6,2	0,4
O	1,1	-
H_2	0,51	1,2
H_2O_2	-	1,0
HO_2	-	0,2

^a Incluindo o H produzido pela neutralização de H_3O^+

^b Valores obtidos a partir da FIG.3.1 para partículas com LET = 4,5 keV/ μ m, que correspondem a LET de partículas alfa com 5,8 MeV em vapor saturado a 288°C segundo Olander et al. (1997a).

Em água líquida, a baixa difusão dos radicais na trajetória da partícula de alta energia resulta na formação de H_2O_2 e de radicais HO_2 como produtos primários, mas em nenhuma produção primária do átomo O (não há presença de oxigênio molecular em nenhuma das fases). Em ambas as fases, o hidrogênio é um produto primário molecular e, como esperado, seu rendimento radiolítico é maior na fase líquida (mais densa).

O meio em análise no presente estudo é vapor saturado a alta pressão, cuja densidade equivale a 5-14% da densidade da água em fase líquida, o que representa uma densidade intermediária entre o vapor e a água líquida a 1 atm. Portanto, os rendimentos radiolíticos dos produtos primários provavelmente se encontram entre aqueles mostrados para as duas fases na TAB.3.2.

Na FIG.3.1 são apresentados os rendimentos radiolíticos dos produtos primários para irradiação de água líquida em função do LET de irradiação.

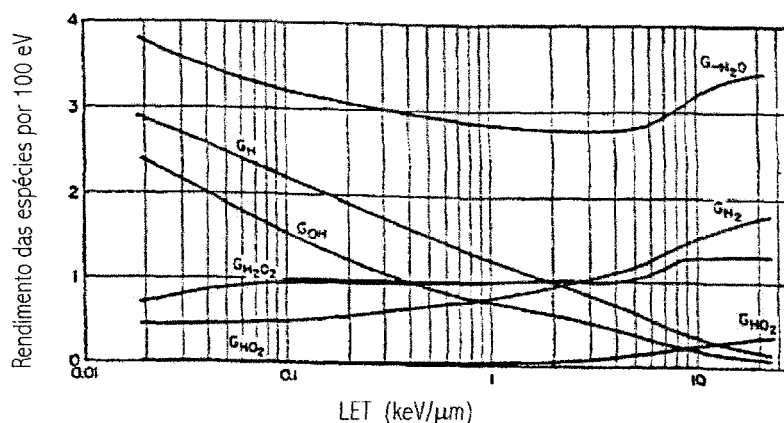


FIGURA 3.1 - Rendimentos radiolíticos iniciais em função da energia de parada LET para água líquida a 25 °C (Allen, 1961)

¹⁷ Os íons negativos H^- , O^- , OH^- e H_2O^- foram detectados via espectrometria de massa por Cottin (1959), mas apresentando pequenos rendimentos radiolíticos.

Nota-se que para radiação em alto LET, os produtos predominantes são H_2 , H_2O_2 e HO_2 . Curvas análogas para água em fase vapor não são conhecidas, mas provavelmente dependem da densidade do vapor.

3.2.3. Produtos secundários

Os produtos primários apresentados na TAB.3.2 difundem a partir do seu ponto de origem e podem reagir com espécies advindas de outras trajetórias. Seu destino depende das reações mais lentas que ocorrem no vapor. Algumas das possíveis reações na radiólise de vapor e suas equivalentes na água em estado líquido são listadas na TAB.3.3.

Aproximadamente 24 reações elementares ocorrem no vapor após a geração dos produtos primários (Armstrong, 1987). Destas, cerca de 1/3 são reações íon-molécula e 2/3 são reações com radicais (supõe-se que as espécies carregadas são rapidamente convertidas em espécies neutras de vida mais longa e que as reações íon-molécula contribuem para os rendimentos radiolíticos primários das reações com radicais).

Os dados apresentados na TAB.3.3 indicam que a maioria das constantes de velocidade da reação em vapor a 288 °C não difere muito dos valores para água líquida a 25°C. Observa-se que oxigênio molecular (que não é um produto primário) é formado em algumas reações. As reações envolvendo íons positivos não foram incluídas, pois se presume que a neutralização ocorra rapidamente e que os produtos radicais estão incluídos nos rendimentos radiolíticos iniciais.

Em pressões moderadas, a LET da maioria dos tipos de radiação em vapor é pequena e os radicais se distribuem homoganeamente no vapor. Os radicais reagem entre si na superfície ou em colisões de três componentes com uma molécula de vapor. Como o hidrogênio e o peróxido de hidrogênio se formam, os radicais reagem com estes produtos, como mostrado na TAB.3.3. Assim, o rendimento radiolítico global da decomposição em vapor puro é esperado ser baixo, se comparado ao da água líquida (O'Donnell e Sangster, 1970). Entretanto, em altas pressões, a conversão de água em produtos moleculares estáveis (H_2 , H_2O_2 e O_2) pode ser significativamente mais elevada do que em vapor com baixa densidade.

TABELA 3.3 - Radicais livres da radiólise do vapor e da água líquida

N ^o	Reações ¹⁸	Constantes de velocidade da reação (cm ³ /mol.s)		Energia de ativação da reação ^c (kcal/mol)
		Vapor a 288 °C ^a	Água a 25°C ^b	
1	H + H + H ₂ O → H ₂ + H ₂ O	4,5x10 ¹³	1,0x10 ¹³	3,0
2	OH + OH + H ₂ O → H ₂ O ₂ + H ₂ O	1,5x10 ¹³	4,4x10 ¹²	3,0
3	OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HO ₂	4,5x10 ¹²	2,3x10 ¹⁰	3,5
4	H + OH + H ₂ O → 2H ₂ O	1,4x10 ¹⁴	2,0x10 ¹³	3,0
5	OH + H ₂ → H ₂ O + H	5,0x10 ¹¹	4,0x10 ¹⁰	4,6
6	H + H ₂ O ₂ → HO ₂ + H ₂	5,2x10 ¹¹	9,0x10 ¹⁰	4,5
6A	H + H ₂ O ₂ → H ₂ O + OH		5,0x10 ¹⁰	3,9
7	H + HO ₂ → H ₂ + O ₂	1,7x10 ¹³	-	3,0 ^d
7B	H + HO ₂ → H ₂ O ₂		1,8x10 ¹³ - 2,0x10 ¹³	3,0 ^d
8	H + HO ₂ → H ₂ O + O	3,4x10 ¹²	-	3,0 ^d
9	H + HO ₂ → H ₂ O + O	1,7x10 ¹³	-	3,0 ^d
10	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	1,6x10 ¹³	2,7x10 ⁹	4,5
11	HO ₂ + OH → H ₂ O + O ₂	-	1,2x10 ¹³	3,0
12	H + O ₂ + H ₂ O → HO ₂ + H ₂ O	6,0x10 ¹³	1,9x10 ¹³	3,0
13	H + O + H ₂ O → H ₂ O + OH	4,0x10 ¹³	-	3,0 ^d
14	O + O + H ₂ O → H ₂ O + O ₂	4,4x10 ¹²	-	3,0 ^d
15	O + H ₂ → H + OH	4,0x10 ⁸	8,0x10 ¹⁰	3,0 ^d
e	H ₂ O ₂ + H ₂ O → 2OH + H ₂ O	1,58x10 ⁻¹	-	46,3

^a As constantes de velocidade para reações com três componentes foram convertidas para as reações de dois componentes. P. ex., para a reação H + H + H₂O → H₂ + H₂O, taxa = k⁽³⁾ [H₂O] [H] [H] = k⁽²⁾ [H] [H], onde k⁽²⁾ = k⁽³⁾ [H₂O] e [H₂O] é a concentração (densidade molar) de H₂O no meio. As constantes de velocidade da reação para vapor a 288°C foram obtidas pela extrapolação dos dados disponibilizados por Armstrong (1987) a baixa temperatura, usando as energias de ativação listadas.

^b Valores obtidos nas seguintes referências: Pastina et al. (1999), Pastina e Laverne (2001) e Radiation Chemistry Data Center at the University of Notre Dame (2003).

^c Valores obtidos nas seguintes referências: Pastina et al. (1999) e Radiation Chemistry Data Center at the University of Notre Dame (2003).

^d As energias de ativação foram estimadas em vista da não existência da informação.

^e Reação de decomposição térmica do H₂O₂ baseada na constante de velocidade de reação k_d = 1,7x10¹⁷ e^(-23300/T) cm³/mol.s deduzida por Tessier e Forst (1974), *apud* Li e Olander (1999).

3.2.4. Rendimentos radiolíticos e valores G

A modelagem da radiólise do vapor presente no *gap* de uma vareta combustível com falha primária penetrante requer a determinação do rendimento radiolítico dos produtos primários decorrentes, além das constantes de velocidade das subseqüentes reações químicas entre os produtos primários.

¹⁸ Das 16 reações com radicais sugeridas por Armstrong (1987), aquelas numeradas como 1 a 7 e 10 a 12 na TAB. 3.3 foram incluídas na presente análise. As reações envolvendo átomos de O (n^{os} 8, 9 e 13 a 15) podem ser desprezadas tendo em vista que a alta densidade do meio não favorece a produção direta destas espécies. As reações reversas com recombinação de H₂O foram incluídas (reações 5 e 6 são exotérmicas, sendo que a última em substituição à reação 6a). As etapas elementares que rendem este produto são necessárias para satisfatoriamente reproduzir os altos valores de rendimento radiolítico do H₂ observados experimentalmente. Os valores das constantes de velocidade de reação de todas as 10 reações com radicais no vapor foram fornecidos por Armstrong (1987). Boyd e Miller (1968) também citam valores para as reações 1, 2 e 4, mas estas duas fontes discordam por uma ordem de magnitude nestes valores.

O rendimento radiolítico das espécies estáveis da radiólise da água (em estado líquido ou vapor) é descrito quantitativamente pelo valor G global (ou integral), definido como o número de espécies produzidas por 100 eV de energia depositada. Na prática, tal valor é função do tempo (ou da dose) de irradiação. São representados por $G(\text{H}_2)$, $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ e $G(\text{O}_2)$ respectivamente e não devem ser confundidos com os valores G iniciais (ou primários)¹⁹, que representam os rendimentos radiolíticos dos produtos primários obtidos diretamente a partir do caminho da partícula refreada.

O valor G inicial de uma espécie i em particular é o valor limite do valor G global das espécies, quando a dose (ou tempo de irradiação) tende a zero,

$$G_i = \lim_{t \rightarrow 0} G(i) \quad \text{para } t \rightarrow 0 \quad (3.1)$$

Com o tempo, os produtos primários reagem entre si e um balanço entre tais reações e suas reações reversas é atingido. Esta condição é denominada equilíbrio de radiação.

A diferença entre o valor G global e o valor G inicial é aparente. Quando o sistema está longe do equilíbrio de radiação, a concentração da espécie estável $\dot{n}^{(i)}$ com o tempo é quase linear e o valor G global é próximo ao valor G inicial. Entretanto, quando o sistema se aproxima do equilíbrio de radiação, o valor global G tende a zero, pois a curva de $\dot{n}^{(i)}$ em função do tempo atinge um patamar.

Os valores G globais foram medidos para diferentes tempos de irradiação, de modo a determinar o G inicial através do comportamento $t \rightarrow 0$. Experimentalmente, o valor G global para um produto estável é determinado a partir da concentração $n(i)$ em moles/cm³ no tempo t , tal que,

$$G(i) = \frac{100N_{av}\dot{n}^{(i)}}{\dot{E} \cdot t} \quad (\text{moléculas}/100\text{eV}) \quad (3.2)$$

onde $\dot{E} \cdot t$ é a dose absorvida (eV/cm³).

Segundo McCracken (1995 *apud* Lewis, 2000), a variação de $G(i)$ com a dose depende se a espécie em questão é um produto primário ou secundário. Para um produto primário, a equação de conservação é representada pela seguinte forma geral²⁰,

$$\dot{n}^{(i)} = \frac{\dot{E}G_i}{100N_{Av}} + \sum k_{jk}n(j)n(k) - \sum k_{im}n(i)n(m) \quad (3.3)$$

onde a somatória do segundo termo representa a taxa de produção da espécie por reações entre as espécies j e k , com k_{jk} constante (incluindo a concentração de três componentes citada na nota da TAB.3.3) e o último termo representa todas as reações que destroem a espécie i . No caso de um segundo produto, a equação de conservação é a mesma, exceto que o primeiro termo é ausente.

Equações de conservação similares são descritas para todas as espécies produzidas radioliticamente, incluindo os produtos estáveis e os intermediários com radicais livres. As

¹⁹ O valor G inicial também é definido como o número de espécies (incluindo os radicais livres) que são produzidos na trajetória da partícula por 100 eV de energia depositada e é uma propriedade do gás e do tipo de radiação.

²⁰ O ponto sobre $n(i)$ denota a derivada no tempo.

condições iniciais do conjunto de equações de conservação são $n(i) = n(j) = \dots = 0$ para todos, exceto para os componentes principais do gás.

A equação (3.3) indica que, para um produto primário, $n(i)$ aumenta inicialmente a uma taxa constante por causa destas condições iniciais. Com o incremento na dose (ou no tempo), as reações representadas pelas somatórias nesta equação, crescem em importância. Eventualmente, as taxas se aproximam de zero. Por outro lado, para um produto secundário, a falta de um termo fonte direto significa que $\dot{n}(i) = 0$ em $t = 0$. Assim, a criação do produto secundário é retardada.

No que diz respeito aos valores G , os argumentos como apresentados levam à conclusão que a equação (3.1) é obedecida apenas para os produtos primários. Para os produtos secundários, $G(i) \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow 0$.

A dependência dos valores globais de G dos produtos estáveis H_2 e O_2 da radiólise do vapor com a dose é ilustrada qualitativamente (curvas esquemáticas) a seguir.

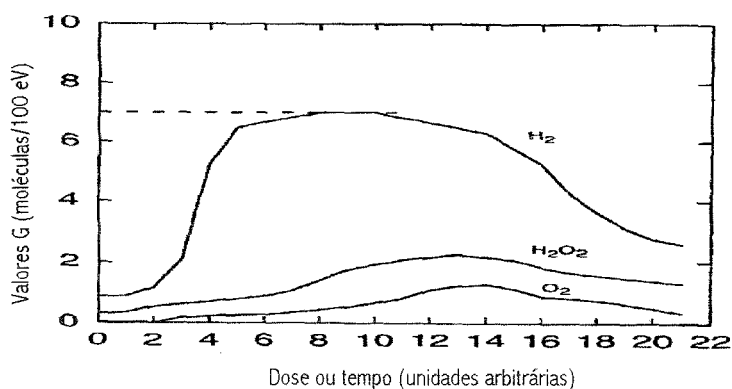


FIGURA 3.2 - Esquema da variação dos rendimentos radiolíticos de produtos da radiólise de vapor puro em função do tempo (Olander et al., 1997a)

No começo da irradiação, o rendimento radiolítico global do H_2 é igual ao rendimento radiolítico inicial do H_2 . Em maiores doses, $G(H_2)$ tende a (t^{-1}) com a aproximação do equilíbrio de radiação. O comportamento em doses intermediárias depende dos detalhes do mecanismo de reação e das constantes de velocidade das reações elementares (TAB.3.3). As constantes de velocidade da reação para recombinação dos átomos de H para formar H_2 , assim como dos radicais OH para formar H_2O_2 , são elevadas, o que favorece a produção de produtos estáveis. Por causa disto e do alto rendimento radiolítico inicial dos átomos de H, o rendimento radiolítico do H_2 deve aumentar, antes que ele novamente venha a decrescer devido às reações reversas.

Devido ao fato da fonte de produtos estáveis ser H_2O , os rendimentos radiolíticos globais devem satisfazer à seguinte restrição, $G(H_2) = 2G(O_2) + G(H_2O_2)$. Como os intermediários, tipo radical livre, são muito reativos, estas espécies não formam significativos valores globais de G .

Os rendimentos radiolíticos iniciais de todos os produtos de radiólise devem satisfazer ao requerimento $H/O = 2$, tal que $G_H + 2G_{H_2} = G_{OH} + 2G_O + 3G_{HO_2} + 2G_{H_2O_2}$. Observa-se

que a curva para água líquida da FIG.3.1 e os rendimentos radiolíticos água-vapor na TAB.3.2 satisfazem esta restrição.

O incremento inicial de $G(H_2)$ esquematizado na FIG.3.2 ocorre num curto intervalo de tempo, durante o qual as concentrações dos radicais livres (H, OH) são comparáveis às dos produtos estáveis. Por ser muito breve, este período inicial não é observado experimentalmente, tal que o rendimento radiolítico global inicial do H_2 parece se aproximar de um alto valor constante, ilustrado pela linha pontilhada na FIG.3.2.

Uma outra medida usual da radiólise da água é o número de moléculas de água destruídas por 100 eV de energia ionizante depositada no percurso da partícula, quantitativamente representada por G_{-H_2O} e determinada pela contagem do número de átomos de O na espécie primária, tal que $G_{-H_2O} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2} + 2G_{HO_2} + G_O$. A porção de energia depositada no vapor pela radiação ionizante que é consumida pela quebra e reformulação das ligações moleculares na geração da mistura de produtos primários pode ser determinada como se segue:

1. A quebra do número necessário de moléculas de H_2O consome $G_{-H_2O}D_1$ eV dos 100 eV depositados, onde D_1 é a energia de ligação H-H.
2. A formação de H_2 a partir de parte dos átomos H produzidos na etapa 1 libera $G_{H_2}D_2$ eV, onde D_2 é a energia da ligação H-H
3. A formação de suficiente H_2O_2 para proporcionar os valores iniciais G de H_2O_2 e HO_2 libera $(G_{H_2O_2} + G_{HO_2})D_3$ eV, onde D_3 é a energia da ligação OH-OH
4. A decomposição de uma parcela do H_2O_2 produzido na etapa 3 para fornecer HO_2 , através da quebra da ligação HOO-H, consome $G_{H_2O_2}D_4$ eV, onde D_4 é a energia desta ligação.
5. A decomposição de OH em átomos de O e átomos de H para produzir o rendimento radiolítico inicial dos átomos de oxigênio requer $G_O D_5$ eV, onde D_5 é a energia da ligação O-H.

Em suma, a energia resultante consumida por 100 eV de energia depositada no meio na produção de uma dada distribuição de produtos primários é dada por

$$E_{\text{ligações}} = G_{-H_2O}D_1 - G_{H_2}D_2 - (G_{H_2O_2} + G_{HO_2})D_3 + G_{HO_2}D_4 + G_O D_5 \quad (3.4)$$

As energias de ligação usadas na equação (3.4) são apresentadas na TAB.3.4.

TABELA 3.4 - Energias de ligação nos produtos primários da radiólise do vapor

Nº	Reação	Energia D (eV)	Referência
1	$H_2O \rightarrow H + OH$	5,2	Anderson et al.(1966)
2	$H_2 \rightarrow 2H$	4,5	Barin e Knacke (1973)
3	$H_2O_2 \rightarrow 2OH$	2,1	Giguere e Liu (1957)
4	$H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H$	3,9	Anderson et al.(1966)
5	$OH \rightarrow O + H$	4,5	#

Usando $\Delta H_{H_2O_2}^f$ e ΔH_O^f fornecidos por Barin e Knacke (1973) e D_2 e D_3 da tabela.

3.2.5. Fatores que afetam a radiólise do vapor

Os rendimentos radiolíticos dos produtos primários dependem da densidade do meio (água) e da energia de parada (ou transferência linear de energia) da radiação no meio.

Em vapor de água à pressão atmosférica, os radicais neutros H, OH e O são os produtos primários dominantes após a neutralização das espécies carregadas e o rendimento radiolítico de decomposição da água, $G_{\text{-H}_2\text{O}}$, é 7 a 8 moléculas/100 eV (Dixon, 1970). Em água líquida, as moléculas H_2 e H_2O_2 são os principais produtos primários, mas o $G_{\text{-H}_2\text{O}}$ se reduz à cerca de 3 moléculas/100 eV (Allen, 1961). A radiação, com alta LET, favorece a formação de produtos moleculares. No presente estudo, o vapor a alta pressão é algumas dezenas de vezes mais denso que o vapor a 1 atm, mas possui apenas uma pequena fração da densidade da fase líquida. Conseqüentemente, as bases de dados experimentais para vapor a baixa pressão e água (em CNTP) fornecem apenas um limite aproximado para os rendimentos radiolíticos dos produtos primários esperados para vapor em alta pressão.

Todos os experimentos sobre a radiólise do vapor (puro) de água relataram rendimentos radiolíticos globais do produto hidrogênio, $G(\text{H}_2)$. Através da compilação de dados de diversos trabalhos experimentais, realizada por Dixon (1970), verifica-se que os rendimentos radiolíticos do H_2 diferem entre si em quatro ordens de magnitude, com um valor máximo na faixa de 5 a 6 moléculas/100 eV para pressões próximas a 1 bar. Os valores de $G(\text{H}_2)$ não apresentavam nenhuma dependência regular com a pressão, temperatura, taxa de dose ou LET da radiação²¹. Supõe-se que os rendimentos radiolíticos registrados no limite inferior deste largo espectro representem a estabilidade essencial do vapor puro na radiação ionizante²² (Anderson e Best, 1968). Os valores no limite superior foram atribuídos aos efeitos das impurezas, tipo de material do vaso de irradiação e tratamento da superfície (Anderson et al., 1966).

A maioria dos estudos realizados com vapor foi realizada em pressão próxima a atmosférica. Entretanto, $G(\text{H}_2)$ pode variar com a pressão (Anderson e Best, 1968). Isto está parcialmente conectado com os efeitos de parede do vaso de irradiação, já que o rendimento radiolítico varia (por um efeito geométrico) com a razão superfície/volume (Boyd e Miller, 1968). Estes resultados servem para enfatizar a grande diferença que as reações de parede podem ter na radiólise da fase gasosa.

²¹ Os rendimentos radiolíticos descritos como $G(\text{H}_2)$ global, sem que a dependência com a taxa de dose fosse relatada, podem também contribuir para a determinação dos baixos rendimentos radiolíticos, já que com a aproximação do equilíbrio de radiação, o rendimento radiolítico global se aproxima de zero.

²² No trabalho de Anderson e Best (1968), vapor à pressão de 1 atm e 125 °C foi irradiado por prótons com energia de 1,5 MeV num acelerador Van de Graaff com taxas de doses de até $2,7 \times 10^{17}$ eV/cm³.s (7×10^{16} a 10^{22} eV/g.s). Em altas taxas de dose, a razão entre concentrações $[\text{H}_2]/[\text{O}_2]$ se aproximou de 2, mas aumentou com a diminuição da dose. Esta observação é consistente com a perda (quase constante) de uma certa quantidade de oxigênio para a parede do recipiente utilizado na irradiação. Apenas traços de peróxido de hidrogênio foram detectados. Pelos resultados obtidos no experimento, verificou-se que o tratamento dado a água e ao vaso de irradiação pode exercer forte efeito sobre a produção do hidrogênio e que, eventualmente, uma concentração de hidrogênio em estado estacionário é produzida, após o que nenhuma decomposição adicional do vapor veio a ocorrer. Esta situação é similar àquela obtida com água líquida por Allen (1961) e ocorre devido às reações reversas dos produtos em forma molecular e de radical.

Os efeitos da temperatura e da pressão podem ser combinados para mostrar que a densidade do gás é o parâmetro-chave. Isto foi claramente mostrado nos experimentos realizados por Kalashnikov (1990).

Por causa da relativamente baixa densidade do vapor de água (comparado com a água líquida), é esperado que os efeitos da LET sejam bem menos marcantes numa fase gasosa. A razão para isto é que todas as espécies, formadas na radiólise sob radiação com baixa LET, também podem se difundir para fora de suas trajetórias e reagir com espécies de trajetórias vizinhas. Quase todos os estudos com vapor foram realizados usando raios-X ou raios- γ com baixa LET. As exceções são discutidas a seguir.

3.2.6. Estudos experimentais sobre a radiólise do vapor em altas temperaturas sob alta pressão

Em 1968, Boyd e Miller relataram os resultados obtidos para o valor G global do hidrogênio usando irradiação por fragmentos de fissão (mais 10% por raios- γ) em vapor de água (pura) em várias temperaturas num vaso de reação de quartzo.

TABELA 3.5 - Rendimentos radiolíticos do H₂ a partir de irradiações do vapor puro por fragmento de fissão (Boyd e Miller, 1968)

Temperatura (°C)	Densidade (mg/cm ³)	Dose absorvida (10 ¹⁹ eV)		G(H ₂) (moléculas/100eV de dose absorvida)
		Fragmentos de fissão	Raios- γ e nêutrons rápidos	
157	0,8	-	8,9 ^a	0,05
165	0,8	3,5	0,6	0,04
193	6	10,9	1,6	0,08
208	8,7	12,4	1,2	0,11
235	13	12,0	1,7	0,09
296	26	12,2	4,3	0,13
352	52	8,6	6,3	0,16

^a raios- γ por fonte ⁶⁰Co

Pode-se observar que o valor G global do H₂ aumenta com o aumento da densidade do vapor. Os autores concluíram que este incremento se deve ao incremento das reações $H+H+H_2O \rightarrow H_2+H_2O$ (reação 1 da TAB.3.3) e $OH+OH+H_2O \rightarrow H_2O_2+H_2O$ (reação 2 da TAB.3.3) nas trajetórias dos fragmentos de fissão e um correspondente decréscimo dos radicais H e OH escapando das trajetórias. Conseqüentemente, o rendimento radiolítico do H₂ seria a diferença entre as reações de recombinação (1) e (2) e as reações reversas $OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$ (reação 5 da TAB.3.3) e $H+H_2O_2 \rightarrow HO_2+H_2$ (reação 6 da TAB.3.3). Entretanto, através dos dados da TAB.3.5, também é mostrado que o efeito da densidade do vapor não é muito grande, ou seja, um incremento 65 vezes na densidade do vapor produz apenas um incremento de 4 vezes no rendimento radiolítico em G(H₂).

Kalashnikov et al. (1985 *apud* 1992) relataram resultados sobre a radiólise do vapor a diferentes densidades sob irradiação por fragmentos de fissão de ^{235}U (FIG.3.3). Kalinichenko et al. (1987) compararam o valor G global do hidrogênio em vapor irradiado por partículas alfa com aqueles em vapor irradiado por fragmentos de fissão. Pelos resultados obtidos verificou-se que os dois valores G eram aproximadamente os mesmos²³.

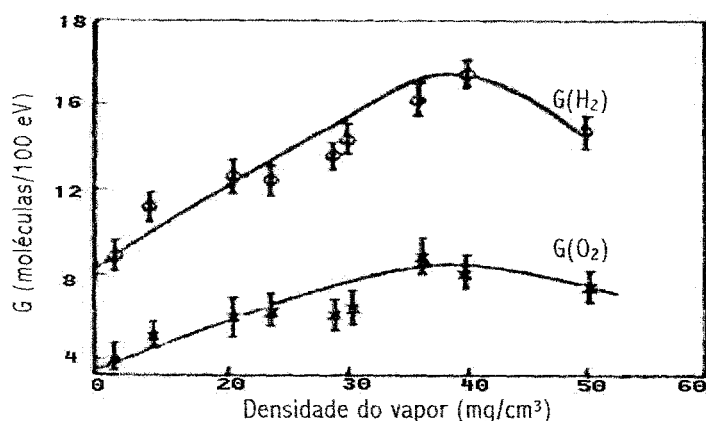


FIGURA 3.3 - Dependência do rendimento radiolítico do H₂ em relação à densidade do vapor durante radiólise por fragmentos de fissão do ^{235}U (Kalashnikov et al., 1985 *apud* 1992)

Dando continuidade àqueles estudos, Kalashnikov et al. (1990) apresentaram resultados de uma série de experimentos sobre a radiólise de vapor em diferentes densidades (4 a 25 bar e 25 a 400 °C) por irradiação com partículas alfa emitida por uma fonte de ^{244}Cm preparada na forma de um disco com liga de ouro e cobre encapsulada num vaso de reação de aço inoxidável. Os valores G(H₂) aumentaram de aproximadamente 4 até 14 moléculas/100 eV com o aumento da densidade do vapor sobre a faixa acessível nos testes (FIG.3.4).

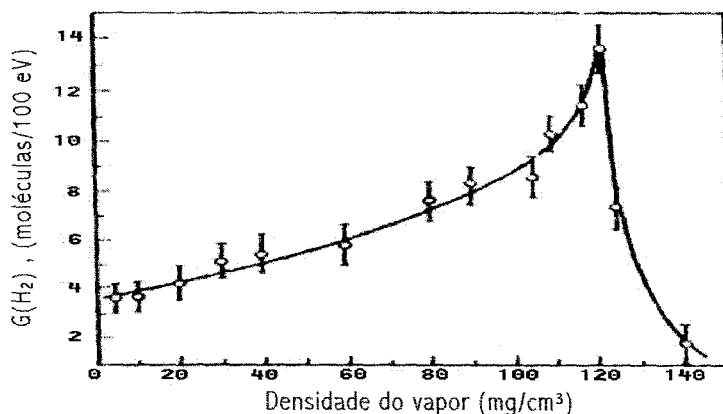


FIGURA 3.4 - Dependência do rendimento radiolítico do H₂ em relação à densidade do vapor durante radiólise por partículas alfa (Kalashnikov et al., 1990)

A abrupta “queda” no valor de G(H₂) a partir de 120 mg/cm³ de densidade de vapor, conforme mostrado na FIG.3.4 (ou na FIG.3.5b a seguir), pode ser explicada da seguinte

²³ Resultados da conversão radioquímica do vapor saturado com densidade de 40 mg/cm³ sob influência de radiação alfa a partir do ^{244}Cm (5,8 MeV) e ^{238}Pu (5,49 MeV) e dos produtos de fissão do ^{252}Cf : o G(H₂) resultou $5,8 \pm 0,3$ moléculas/100 eV por radiação alfa e 8,4 moléculas /100 eV pelos produtos de fissão do ^{252}Cf (Kalinichenko et al., 1987, 1988).

maneira: a expressão da perda específica de energia cinética da partícula alfa no meio é dada pela lei de *Bragg* (Knoll, 1989):

$$LET = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_e^2 e^2 n_e}{m_o v^2} \ln\left(\frac{2m_o v^2}{I}\right)$$

onde dE é a perda diferencial da energia cinética da partícula, dx é o comprimento diferencial percorrido pela partícula numa dada direção do meio, Z_e é a carga elétrica da partícula, e é o módulo da carga elétrica do elétron, n_e é a densidade volumétrica de elétrons no meio, m_o é a massa de repouso do elétron, v é a velocidade da partícula e I é o potencial médio de excitação e ionização dos átomos componentes do meio. No caso de partículas alfa atravessando vapor de água, $G(H_2)$ é diretamente proporcional a $-\frac{dE}{dx}$, enquanto a densidade do vapor (ρ) é proporcional a n_e . Assim, para valores mais baixos de ρ , a LET das partículas alfa no meio é bem maior, a carga da partícula permanece mais tempo igual a 2 cargas eletrônicas e $G(H_2)$ aumenta proporcionalmente a $1/E$, conforme prevê a lei de *Bragg*; porém, à proporção que o valor de ρ aumenta, a LET no meio diminui, a carga elétrica da partícula alfa é reduzida mais rapidamente (em decorrência da captura de elétrons dos átomos) e o valor de $G(H_2)$ sofre uma queda abrupta.

Com base no trabalho de Boyd e Miller (1968), McCracken (1995, *apud* Lewis, 2000) sugeriu um valor $G(H_2)$ de 6,5 moléculas/100 eV para os equivalentes redutores e oxidantes do vapor, de modo a refletir a provável ocorrência de impurezas (urânio) no *gap* e as possíveis reações com a superfície interna do revestimento de uma vareta combustível falhada em ambiente CANDU (vapor a 35 mg/cm³, 10MPa).

Em 1997, Li e Olander realizaram uma série de experimentos, com tempos de irradiação variando de 5 a 50 horas, sobre vapor saturado na faixa de 250 a 300 °C a 7 MPa, irradiado com partículas alfa a partir de uma fonte de ²⁴⁴Cm encapsulada numa câmara de irradiação de aço revestida internamente com ouro, de modo a eliminar a influência das paredes do vaso sobre os resultados. A condição de referência era o vapor saturado a 288 °C (38mg/cm³ ou 2,1x10⁻³ moles/cm³), estado este em que foram realizados os testes de reprodutibilidade da câmara de irradiação e de volume de gás. Variações a partir do estado de referência incluíram a adição de H₂ ao vapor a 288 °C e variações da temperatura do vapor saturado puro a partir de 250 °C (20 mg/cm³ ou 1,1x10⁻³ moles/cm³) até 300 °C (47 mg/cm³ ou 2,6x10⁻³ moles/cm³). Tais condições visavam simular as condições do vapor numa vareta combustível falhada (Olander et al., 1997b, 1997c; Li e Olander, 1999).

Na FIG.3.5a verifica-se que os valores $G(H_2)$ aumentaram com a temperatura (ou densidade) do vapor sobre um patamar inicial: o $G(H_2)$ era 2 moléculas/100eV a 250 °C (20 mg/cm³), aumentando para 8 moléculas/100eV a 300 °C (50 mg/cm³).

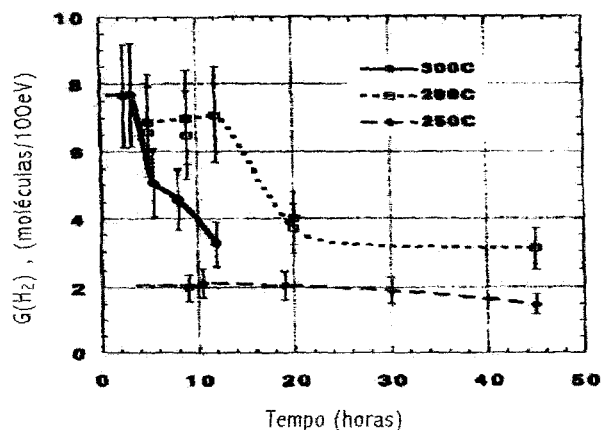


FIGURA 3.5a - Rendimentos radiolíticos globais do H_2 a partir de vapor puro saturado em diferentes temperaturas (densidades) (Li e Olander, 1999)

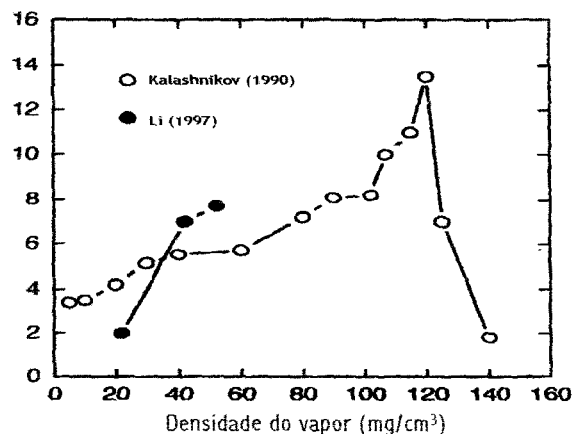


FIGURA 3.5b - Dependência do rendimento radiolítico do H_2 em relação à densidade do vapor durante radiólise por partículas alfa: comparação entre resultados experimentais apresentados por Li e Olander (1999) e Kalashnikov et al. (1990)

O rendimento radiolítico global do O_2 também foi medido a $288\text{ }^\circ\text{C}$ (37 mg/cm^3), resultando em $1,1$ molécula/100eV, ou seja, cerca de $1/7$ do valor do rendimento radiolítico do H_2 . Adições de H_2 ao vapor resultaram no decréscimo acentuado do $G(O_2)$, sendo que a partir de 10% molar de H_2 , o produto O_2 já não era detectado. A perda de O_2 pode ter sido resultado da rápida conversão desta espécie radiolítica em H_2O_2 por reação com o H_2 adicionado. Nenhum H_2O_2 foi detectado, mas é o único outro produto estável da radiólise. Parece que uma concentração relativamente pequena de H_2 adicionado pode provocar a paralisação da decomposição da água através de reações de recombinação com formação de H_2O (Olander, 1999).

As principais conclusões obtidas a partir destes experimentos são as seguintes:

1. Com base nos diversos experimentos de Kalinichenko et al. (1988) e de Kalashnikov et al. (1985, 1990, 1992), é constatado que mesmo que as partículas alfa e os fragmentos de fissão apresentem LET muito diferentes no vapor (TAB.3.1), os rendimentos radiolíticos do hidrogênio radiolítico são aproximadamente os mesmos.
2. Os valores iniciais de $G(H_2)$ obtidos por Li e Olander (1999) resultaram em 6 a 8 moléculas/100 eV (FIG.3.5a-b), apresentando razoável concordância com os dados apresentados por Kalinichenko et al. (1988) e Kalashnikov et al. (1985, 1990, 1992), sob condições de irradiação aproximadas.
3. Para cada uma das três temperaturas testadas por Li e Olander (1999), observa-se que com o aumento da temperatura, decresce a duração do período do rendimento radiolítico inicial constante (patamar) e, subseqüentemente, sua “queda” se torna mais pronunciada (FIG.3.5a). Os rendimentos radiolíticos iniciais aumentam com a temperatura em concordância com os resultados de Boyd e Miller (TAB.3.5) e Kalashnikov (FIG.3.3 e FIG.3.5b). Os resultados foram apresentados em termos da temperatura, mas como o vapor é saturado, as mudanças na temperatura representam variações correspondentes na densidade do vapor (que é a variável importante).

4. O experimento de Boyd e Miller (1968) resultou em cerca de 0,1 molécula/100 eV em vapor saturado a 288 °C, mas o $G(H_2)$ obtido pelos pesquisadores russos é cerca de 8 moléculas/100 eV para vapor a 40 mg/cm³. Esta discrepância pode se originar no fato do teste realizado por Boyd e Miller ter atingido o equilíbrio de radiação. Por definição, o valor G do hidrogênio é a razão entre o número de moléculas de hidrogênio e a energia depositada. Longe do equilíbrio de radiação, a relação entre o número de moléculas de hidrogênio e a energia depositada é quase linear. Mas se tal equilíbrio é atingido, o valor G do hidrogênio se torna menor, pois o número de moléculas de hidrogênio se aproxima de um valor mínimo em estado estacionário. No experimento de Boyd e Miller, a cápsula experimental foi irradiada por três meses, significando que, provavelmente, o equilíbrio de radiação tenha sido atingido²⁴. Por outro lado, nos experimentos de Kalinichenko e Kalashnikov, o tempo de irradiação do vapor foi muito menor, e assim, o equilíbrio de radiação não foi atingido. Conseqüentemente, o valor G medido por estes está muito mais próximo do valor G inicial do que aquele obtido por Boyd e Miller.
5. Similarmente aos resultados dos pesquisadores russos, os dados de Li e Olander também não confirmaram os resultados de Boyd e Miller. Como a dependência do rendimento radiolítico de H_2 com a dose não foi medida por Boyd e Miller, tal fato novamente corrobora a possibilidade de que seus resultados representem a condição de aproximação ao equilíbrio de radiação. Pelos dados da curva de Li e Olander para a temperatura de 288°C em tempos maiores que 12 horas (FIG.3.5a) verifica-se claramente este efeito²⁵.
6. As observações de Li e Olander (1999) sobre os efeitos da adição de H_2 na radiólise do vapor indicam uma significativa supressão do rendimento radiolítico global do O_2 quando da adição de pequenas quantidades de H_2 (se comparadas às concentrações esperadas numa vareta combustível falhada sob irradiação no reator). Isto pode significar que o hidrogênio adicionado converte o produto estável O_2 em H_2O_2 (o qual não pode ser medido nos experimentos, pois esta espécie não sobrevive na fase gasosa durante a transferência para o espectrômetro de massa), ou que a decomposição final da água foi

²⁴ A fonte de fragmento de fissão relatada por Boyd e Miller (1968) é cerca de 10²⁰ eV, que corresponde à ~50h de irradiação com uma fonte de partículas alfa de 5 mCi. Entretanto, considerando que a taxa de dose por fragmentos de fissão, produzido por ~15 mg de urânio altamente enriquecido num fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² n/cm².s. é ~10¹⁸ eV/s, significa que são requeridos tempos de residência na ordem de 1-2 minutos para se atingir uma dose tão baixa quanto 10²⁰ eV num reator. Apesar da insuficiência de informações fornecidas por Boyd e Miller (p.ex., tempo de irradiação de cada experimento, volume de vapor, espessura do depósito de UO₂) para se determinar se os resultados correspondem ao período do rendimento radiolítico inicial ou aos rendimentos radiolíticos próximos do equilíbrio de irradiação, supôs-se a segunda opção como mais provável (Li e Olander, 1999).

²⁵ Vários experimentos foram realizados com vapor saturado puro que revelaram a dependência dos rendimentos radiolíticos globais do H_2 formado com o tempo (dose) para cada uma das três temperaturas testadas por Li e Olander (FIG.3.5a). Após 12h de irradiação num vaso de 6 cm³ e 30h de irradiação num vaso de 24 cm³, o valor $G(H_2)$ decresceu com o tempo e tendeu a zero, pois se aproximavam de concentrações em estado estacionário. A diferença nos tempos se deve ao efeito de diluição do volume de gás contido no vaso maior, que reduz a taxa das reações bi-moleculares, mas não afeta a criação de produtos pelos processos primários. As reações reversas (aceitas) como responsáveis pela estabilização da água sob irradiação são as seguintes: $H+H_2O_2 \rightarrow OH+H_2O$ (reação 6a da TAB.3.3) e $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ (reação 5 da TAB.3.3). Este par constitui uma reação em cadeia, cujo resultado é a recombinação da água a partir do H_2 e H_2O_2 . Existem provavelmente reações similares entre radicais intermediários e O_2 que limitam a formação deste produto estável (Li e Olander, 1999).

suprimida pela adição de H_2 . Em vista da reação $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$ (reação 5 da TAB.3.3), esta última explicação é mais provável, pois a remoção de radicais OH por esta reação reprime a fonte de produção de H_2O_2 , que ocorre principalmente pela reação $OH + OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2O$ (reação 2 da TAB.3.3). Por sua vez, o H_2O_2 fornece uma fonte para o radical HO_2 pela reação $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$ (reação 3 da TAB.3.3) e diversas reações envolvendo o radical HO_2 produzem O_2 , o qual é um produto secundário da radiólise da água. Assim, como as adições de H_2 à fase gasosa reduzem as concentrações do radical OH, os rendimentos radiolíticos do O_2 devem ser similarmente reduzidos.

7. As condições sob as quais a radiólise ocorre numa vareta combustível falhada em operação normal no reator são diferentes daquelas tipicamente testadas nos experimentos de química da água em meio à radiação, realizados em laboratório, nos seguintes aspectos:
- devido à corrosão do *zircaloy* do revestimento, a fase gasosa presente no *gap* de uma vareta combustível falhada é invariavelmente uma mistura de vapor e hidrogênio ao contrário de vapor puro;
 - a mistura gasosa no *gap* encontra-se em equilíbrio de pressão com o refrigerante (desde que a falha primária na vareta combustível permaneça aberta) e as temperaturas alcançadas são superiores a 300 °C; a maioria dos experimentos realizados em laboratório, diz respeito à água líquida e ao vapor puro irradiado em pressões próximas a atmosférica (referenciados no item 3.2.5 deste trabalho); os estudos sobre a radiólise do vapor puro e com adições de hidrogênio, em altas pressões e temperaturas são recentes (referenciados no item 3.2.6 deste trabalho), poucos e restritos a um número limitado de condições representativas;
 - a mistura vapor-hidrogênio ocupa um pequeno volume entre a periferia da pastilha de UO_2 e a camada de ZrO_2 produzida no processo de oxidação do revestimento da vareta combustível; a elevada razão superfície/volume do gás provoca efeitos de superfície (temperatura, condutividade, cinética de transporte e absorção do gás, oxidação e hidratação) na vareta combustível, os quais na maioria dos experimentos se tentam eliminar.

Apesar de tais diferenças, os dados experimentais obtidos em laboratório são imprescindíveis ao entendimento fenomenológico do processo.

3.2.7. Reação de recombinação

As reações (que são geralmente aceitas como responsáveis pela estabilização da água sob irradiação) são as seguintes:



Este par constitui uma reação em cadeia que resulta na recombinação da água a partir do H_2 e do H_2O_2 (Li e Olander, 1999).

No entanto, as informações apresentadas na TAB.3.3 evidenciam que para o vapor, outras reações também são competitivas, tais como:



Além destas, existem ainda outras prováveis reações similares, entre radicais intermediários e O_2 , que poderiam limitar a recombinação da água.

Fica claro que a seqüência de reações que se seguem após a produção dos produtos primários da radiólise é muito complexa, envolvendo simultaneamente espécies reativas tais como os radicais livres H , OH e HO_2 . Entretanto, o efeito resultante das reações reversas para a recombinação do H_2O é essencialmente a remoção do H_2 e do H_2O_2 . Em princípio, pode-se aceitar a hipótese de uma única reação química global representando tal complicado sistema químico²⁶,



Olander et al. (1997a) propõem que a taxa de formação de H_2O (em moles/cm³.s) decorrente desta reação resulte da seguinte equação,

$$R_{rec} = k_{rec} p_0 p_2 \quad (3.6)$$

onde p_0 e p_2 são as pressões parciais, respectivamente, do H_2 e do H_2O_2 (atm) e k_{rec} é a constante de velocidade da reação de recombinação (moles/cm³.s.atm²). Para tanto, supõe-se que não exista qualquer outro mecanismo de destruição dos reagentes, além do estabelecido na equação (3.5).

A constante k_{rec} da equação (3.6) foi deduzida com base nos resultados dos experimentos de irradiação do vapor puro a 70 atm utilizando radiação por partículas alfa (descrito em Li e Olander, 1999), através da seguinte abordagem: os valores de k_{rec} , quando aplicados às condições de mistura gasosa no *gap* de uma vareta combustível falhada, podem ser correlacionados pela seguinte equação:

$$k_{rec} = k_{recim} \left(C_t / dens_{vapor} \right)^\psi \quad (3.7)$$

²⁶ Com base na teoria cinética das reações homogêneas (Levenspiel, 1980), a determinação da velocidade de reação envolve fatores que dependem da temperatura e outros que dependem da concentração dos componentes. Na realidade, não se pode prever o curso de uma reação. Na prática, se a reação apresenta vários caminhos competitivos, considera-se aquele que apresentar menor resistência. No entanto, um determinado caminho e sua correspondente expressão da velocidade de reação podem ser previstos, apenas se as energias de todos os possíveis intermediários for conhecida. Se tais informações não forem disponíveis, a previsão da forma do termo dependente da concentração na equação da velocidade de reação não será possível. Conhecido o mecanismo da reação (elementar ou não) segue-se à previsão do fator de frequência e da energia de ativação, termos da constante de velocidade. A previsão do fator de frequência, tanto pela teoria das colisões como pela teoria do estado de transição geralmente é obtida com um fator de aproximação de 10^2 em relação ao valor correto. Quanto à energia de ativação, embora possa ser prevista pela teoria do estado de transição, sua previsão é bem mais precisa quando efetuada a partir de dados experimentais das reações com compostos similares. Os estudos teóricos se prestam apenas a uma ajuda suplementar, capaz de sugerir a sensibilidade à temperatura de uma reação similar a uma outra conhecida, ou ainda, capaz de fornecer os limites superiores para a velocidade de reação, mas o resultado final será sempre melhor se fundamentado nos trabalhos empíricos.

onde k_{recini} é a constante de velocidade da reação de recombinação (determinada experimentalmente), C_t é a densidade molar total da mistura gasosa no *gap* (supondo como gás ideal), $dens_{vapor}$ é a densidade molar do vapor saturado à pressão do sistema (não ideal) e ψ é uma constante empírica.

Isto porque as constantes k_{recini} apresentadas na TAB.3.6, apesar de parecem ser dependentes da temperatura, na realidade são afetadas principalmente pela densidade do vapor, considerando-se que as constantes de velocidade de reação nos complexos modelos da radiólise do vapor (com as reações de três componentes prevalecendo no mecanismo de reação) são apenas fracamente dependentes da temperatura, já que as reações entre os radicais livres apresentam baixas energias de ativação (como mostrado na TAB.3.3).

TABELA 3.6 - Rendimentos radiolíticos iniciais e constantes da velocidade de reação de recombinação determinados experimentalmente (Olander et al., 1997a)

Temperatura (K)	Volume da câmara de irradiação (cm ³)	G_{ini} (moléculas/100 eV)	k_{recini} (moles/cm ³ .s.atm ²)
523	6	3,5	$1,1 \times 10^{-8}$
561	6	8,9	$1,2 \times 10^{-8}$
561	24	8,0	$2,0 \times 10^{-8}$
573	6	11,0	$7,2 \times 10^{-8}$

Com base nos experimentos listados na TAB.3.5, a correlação de k_{rec} com a densidade do vapor pode ser representada por uma reta obtida por ajuste de dados, a partir da qual pode-se deduzir que $k_{recini} = 3 \times 10^{-8}$ moles/cm³.s.atm², $dens_{vapor} = 2 \times 10^{-3}$ moles/cm³ e $\psi = 2,1$ como apresentando o melhor ajuste.

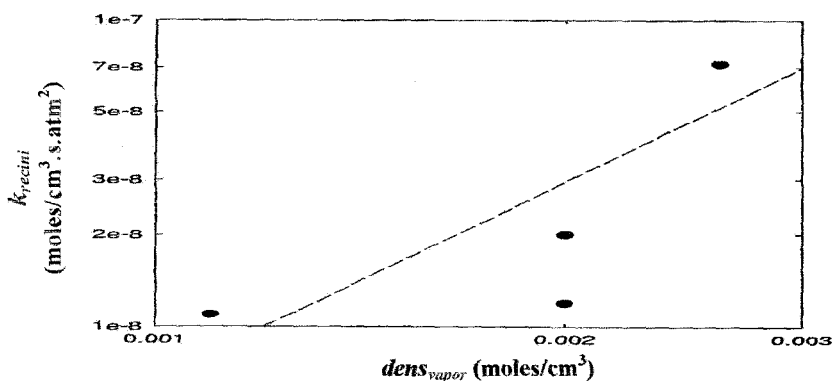


FIGURA 3.6 - Dependência da constante da velocidade de recombinação com a densidade do vapor (Olander et al., 1997a)

A equação (3.7) e os valores G iniciais (G_{ini}) da TAB.3.6 foram recomendados para utilização, mesmo que o efeito geométrico S/V não tenha sido determinado, pois apesar da ampla margem de incerteza nos coeficientes ψ e k_{recini} , a densidade molar total da mistura gasosa (C_t) usada para estimar k_{rec} não seria significativamente diferente daqueles usados para o vapor puro nos experimentos de laboratório²⁷ (Olander et al., 1997).

²⁷ P. ex., seja a temperatura média da mistura gasosa no *gap* $T_{ggap} = 500$ °C à pressão total $P_g = 70$ atm, $C_t = P_g/R.T_{ggap} = 0,0011$ moles/cm³ (como gás ideal). Considerando-se que $dens_{vapor} = 2 \times 10^{-3}$ moles/cm³ (para esta pressão) e $k_{recini} = 3 \times 10^{-8}$ moles/cm³.s.atm² (a partir da FIG.3.7), resulta da equação (3.7) que $k_{rec} = 9 \times 10^{-9}$ moles/cm³.s.atm², o que não difere muito dos valores k_{recini} medidos no vapor puro.

3.3. Oxidação do combustível de UO_2

Com o ingresso de vapor na vareta combustível falhada, poderá ocorrer alguma oxidação nas pastilhas de UO_2 , o que aumentará a estequiometria para UO_{2+x} . A disponibilidade deste hidrogênio liberado por esta reação, juntamente com o liberado durante o processo de oxidação da superfície interna do revestimento, aumentará a pressão parcial deste gás contido no *gap* e, como consequência, amortecerá a oxidação completa do UO_2 . Entretanto, a presença de H_2O_2 , produzido pela radiólise do vapor, poderá oxidar o UO_2 a uma razão de O/U mais alta que a esperada na condição de equilíbrio (Pickman, 1989).

A distribuição radial da variação da razão O/U dentro de combustíveis com grau de queima de ~ 30 MWd/kgU e sujeitos a hidretação secundária é representada na FIG.3.7.

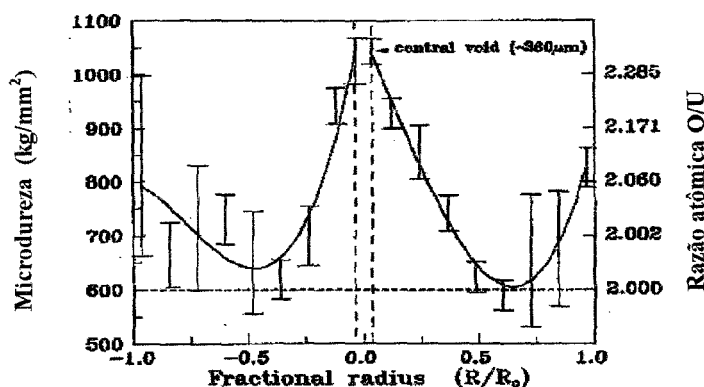


FIGURA 3.7 - Resultados típicos de medidas de microdureza obtidos na análise micro-estrutural de pastilhas de UO_2 de varetas combustíveis falhadas do BWR Chinshan de Taiwan em 1988 (Lin et al., 1994)

A variação apresentada sugere que o oxigênio, suprido pela água que penetrou na vareta, foi redistribuído seguindo um direcionamento em função do gradiente de temperatura dentro da pastilha de combustível. Ainda com relação ao exemplo acima apresentado, observou-se durante a análise metalográfica que as pastilhas combustíveis apresentavam a formação de um orifício central cercado por grãos de estrutura colunar. Estas alterações na microestrutura foram atribuídas ao incremento na razão O/U, que degradou a condutividade térmica do UO_2 e resultou em temperaturas mais elevadas na pastilha oxidada (Lin et al., 1994).

Lewis et al. (1992) complementaram a análise da questão, sugerindo que a estrutura característica próxima à borda da pastilha se deve à presença de fases óxidas mais elevadas (FIG.3.8a,b). Portanto, a pastilha de UO_2 , quando hiper-estequiométrica, apresenta menor condutividade térmica que o material estequiométrico. Isto leva ao incremento da temperatura no combustível. O vapor no *gap* também reduz a condutância do *gap* e, assim, incrementa ainda mais a temperatura.

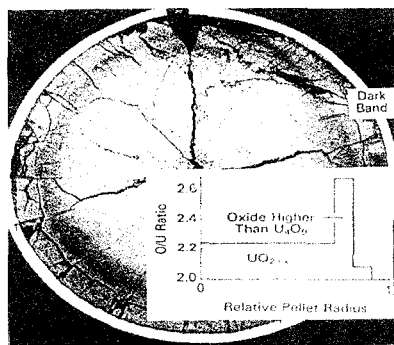


FIGURA 3.8a - Comparação da seção transversal metalográfica com a distribuição prevista da razão O/U (Lewis et al., 1992)



FIGURA 3.8b - Oxidação do UO_2 progredindo ao longo dos contornos de grãos causando a separação de grãos da matriz da pastilha (Lewis et al., 1992)

Os efeitos da oxidação do UO_2 sobre as propriedades do combustível em reatores tipo LWR são amplamente reconhecidos, sendo relevantes em situações que cobrem o espectro de temperaturas do combustível desde 100 até 2000 °C²⁸.

Neste trabalho, o processo de oxidação do combustível é focalizado na faixa intermediária de temperaturas, 450 a 650 °C, por corresponder às condições desenvolvidas em varetas apresentando defeito penetrante durante operação normal no reator. Com a ocorrência da oxidação, não apenas as propriedades do combustível (tais como condutividade térmica e retenção dos produtos de fissão) se degradariam, mas ele próprio se tornaria uma fonte adicional de hidrogênio, contribuindo desta forma para o início da fase de deterioração da vareta combustível falhada.

Existem vários mecanismos pelos quais a oxidação do combustível poderia ocorrer durante o estágio de incubação da degradação, mas, em todos os casos, a reação global é representada na equação (2.3) (Lewis et al., 1993b; Montgomery et al., 1994; Montgomery e Rashid, 1997; Une et al., 1995a, 1995b; Olander et al., 1997b).

3.3.1. Evidências que apoiam a hipótese da oxidação do combustível

Primeiramente, cabe lembrar que em uma vareta combustível falhada, em decorrência dos processos de radiólise do vapor e de oxidação do revestimento, não apenas vapor puro mas uma mistura gasosa está presente no *gap* e que não existe qualquer evidência direta da oxidação do combustível durante a primeira fase da degradação. Se por um lado, a termoquímica do vapor e do UO_2 favorecem a oxidação²⁹, por outro lado, a pressão muito mais baixa do oxigênio na mistura vapor-hidrogênio incrementa apenas ligeiramente a estequiometria do UO_2

²⁸ Na faixa de temperaturas 100-400 °C, a adição de oxigênio ao combustível gasto (quando armazenado num repositório de rejeitos radioativos) é a primeira etapa na formação de óxidos tipo U_4O_9 , U_3O_7 e U_3O_8 (McEachern, 1998). O principal oxidante seria o O_2 do ar; a umidade tem um efeito menor e o hidrogênio não está presente. Para 1000-2000 °C, a oxidação do combustível é importante no caso de acidentes severos. Pesquisas com este objetivo incluem o trabalho de Bittel et al. (1969), Lewis et al. (1993a), Abrefah et al. (1994) e mais recentemente, as investigações experimentais de Imamura e Une (1997) e o trabalho teórico de Dobrov et al. (1998).

²⁹ Olander (1986) supõe (conservativamente) que a fase de equilíbrio do óxido se apresenta na forma de U_3O_8 a 500-600 °C em vapor puro.

para UO_{2+x} ³⁰ (Olander, 1986). Isto causa uma limitação termodinâmica sobre a extensão da oxidação do combustível, independentemente das cinéticas do processo.

Através dos experimentos sobre a cinética de oxidação do UO_2 em vapor puro, realizado em temperaturas superior a 800 oC e à pressão de 1 atm (Abrefah et al., 1994; Imamura e Une, 1997), verificou-se que a taxa de oxidação é controlada por uma reação de superfície³¹, na qual as moléculas de água são decompostas produzindo átomos de oxigênio (que penetram a matriz sólida) e H_2 (que retorna ao volume gasoso). Extrapolando tais resultados para 525 °C (temperatura média estimativa na superfície externa da pastilha combustível), resulta uma taxa inicial de absorção de oxigênio (ou de produção de H_2) de $\sim 2 \times 10^{-12}$ moles/cm²s em vapor puro a 1 atm.

Recentes estudos realizados por Olander et al. (1999) demonstraram que a taxa de oxidação do UO_2 a 70 atm em vapor puro a 500 a 600 °C é aproximadamente três vezes mais alta que as taxas extrapoladas com base em experimentos a 1 atm em alta temperatura. Desta forma, a taxa inicial de oxidação do combustível seria cerca de 5×10^{-12} moles/cm²s a 70 atm e 525 °C. Isto significa que nesta taxa, a oxidação de uma pastilha de UO_2 à $UO_{2,01}$ demandaria cerca de 8 meses, supondo que apenas a área da superfície geométrica da pastilha estivesse exposta ao vapor no *gap*. Já a oxidação do revestimento da vareta (com *liner* de esponja de Zr a 350°C³²), que ocorre simultaneamente, pode produzir H_2 a uma taxa aproximadamente 10 vezes maior que a taxa de oxidação do combustível.

Por outro lado, os exames pós-irradiação (PIE) realizados em varetas combustíveis falhadas têm freqüentemente mostrado graus significativamente mais elevados de oxidação do combustível que o sugerido pela cinética acima descrita e pelas restrições termodinâmicas devido ao H_2 da mistura gasosa presente no *gap*.

Une et al. (1995b) mediram a razão O/U de uma vareta combustível falhada retirada de um BWR poucos meses após a detecção de liberação de produtos de fissão através de falha primária³³. No *blister* perfurado por hidratação secundária, a estequiometria medida era O/U \cong 2,06 e nas proximidades do defeito primário, O/U \cong 2,04. Tais consideráveis extensões da oxidação são esperadas, devido ao contacto do refrigerante com a matriz de UO_2 situada próxima

³⁰ P. ex., o estequiometria do combustível em equilíbrio é $UO_{2,000001}$ a 525 °C em vapor contendo 10% molar de H_2 (Olander, 1986).

³¹ Pelos resultados dos estudos sobre o processo de oxidação do combustível à pressão atmosférica, realizados por Lewis et al. (1995, 2000) verificou-se que a cinética não é controlada pela difusão volumétrica do oxigênio dentro do sólido, mas por uma reação na interface gás/sólido descrita pelo modelo fenomenológico

$$c_U \left(\frac{V}{S} \right)_{fuel} \frac{dx}{dt} = c_U \alpha \{x_e - x(t)\}$$

onde c_U é a densidade molar (4×10^4 mol U/m³), α é um coeficiente de troca na superfície ($0,365 \exp\{-23500/T(K)\}$ m/s), x_e é o desvio estequiométrico no equilíbrio, $(V/S)_{fuel}$ é a razão entre o volume e a área superficial do combustível (m), sendo x_e obtido pelo equacionamento do potencial do oxigênio (i.e., pressão parcial do oxigênio) no combustível na atmosfera.

³² Segundo trabalho experimental de Kim et al. (1997) demonstrando que a oxidação do revestimento de $Zr\gamma$ -2 com *liner* de Zr puro é uma função linear com o tempo, dependente da temperatura e que obedece à relação $w = 3,125 \times 10^{-5} e^{(-8200/T)}$ moles O/cm²s.

³³ A vareta combustível em questão exibia um pequeno defeito primário penetrante na altura média e uma grande perfuração decorrente de hidratação secundária na altura da extremidade inferior da vareta (Une et al., 1995b).

aos defeitos no revestimento da vareta (sendo o ambiente típico de BWR, se a química da água contiver 3 ppm ou mais de oxigênio dissolvido, U_4O_9 pode se formar). Por outro lado, o combustível na região superior intacta da vareta (distante a mais de 1 metro do defeito primário) apresentou $O/U \cong 2,02$. É improvável que água tenha fluído através do *gap* até esta distância, portanto a extremidade superior da coluna de pastilhas combustíveis aparentemente teria sido exposta à mistura vapor – hidrogênio.

Observações similares foram apresentadas por Yagnik et al. (1997) para duas varetas combustíveis falhadas mas não degradadas³⁴. Após sua remoção do reator tipo BWR, as varetas permaneceram na piscina de estocagem durante 2 anos antes do PIE. Em posições distantes cerca de 30 cm entre as falhas, $O/U \cong 2,01$ em uma das varetas e $O/U \cong 2,004$ a 2,016 na outra. Embora tais hiperestequiometrias sejam menores que as relatadas por Une et al. (1995b), elas são significativamente maiores que o esperado, do ponto de vista termodinâmico, para um combustível exposto a misturas vapor-hidrogênio nas temperaturas de operação de uma vareta falhada em ambiente BWR.

Estes exemplos de observações em PIE da vareta sobre a oxidação do combustível não apresentaram qualquer correlação com o grau de queima do combustível. Isto sugere que qualquer mudança na química interna de uma vareta durante irradiação prolongada não afetaria significativamente a propensão do combustível à oxidação em presença de vapor. Duas observações independentes obtidas em laboratório apóiam esta conclusão. Por meio das medições do potencial do oxigênio, $\overline{\Delta G}(O_2)$, de combustíveis irradiados em diferentes graus de queima (28 a 150 MWd/kgU) obtidas por Matzke (1995) não se obteve significativa oxidação do combustível. O mais alto grau de hiperestequiometria possível (determinado por aquele parâmetro) correspondeu a $UO_{2,001}$. Imamura e Une (1997) compararam as taxas de oxidação pelo vapor (a 1000 °C) entre pastilhas de UO_2 não-irradiadas e irradiadas a 27 MWd/kgU, sendo que o último oxidou 2,6 vezes mais rápido que o primeiro. Este incremento no material irradiado foi atribuído pelos pesquisadores ao aumento na área da superfície do combustível acessível ao vapor³⁵. A constante da velocidade de reação de superfície (que decompõe o vapor) pareceu ser independente do grau de queima do combustível.

As possíveis explicações para as hiperestequiometrias observadas no combustível exposto ao vapor são sumarizadas a seguir:

1. As cinéticas de oxidação do combustível por vapor, extrapoladas a partir de experimentos realizados a 1 atm em alta temperatura, não se aplicam ao mecanismo quando em baixas temperaturas e altas pressões, já que os coeficientes de troca na superfície são validados

³⁴ As varetas combustíveis em questão sofreram defeito primário por PCI; o revestimento de ambas apresentava pequena trinca penetrante na região fortemente hidretada (Yagnik et al., 1997).

³⁵ Segundo Imamura e Une (1997), o processo de oxidação das pastilhas irradiadas é controlado por reação na interface sólido/gás. Foi considerado que o coeficiente de troca superficial do oxigênio do combustível irradiado era igual ao do material não-irradiado; conseqüentemente, a relação superfície/volume obtida para as pastilhas irradiadas era aproximadamente 2,6 vezes maior que material não-irradiado.

apenas por experimentos a 1 atm³⁶ (Lewis et al., 2000). A limitação termodinâmica sobre a razão O/U do combustível em misturas gasosas de vapor-hidrogênio a baixa temperatura parece também ter sido violada (Olander et al., 1999).

2. É possível que a mistura gasosa do *gap* penetre nas trincas da pastilha e reaja com o combustível em temperaturas muito mais elevadas que a temperatura da superfície do combustível. Entretanto, mesmo com o acesso do gás ao interior da matriz combustível, são requeridas temperaturas superiores a 1100 °C para se atingir o equilíbrio termodinâmico de O/U=2,01 numa mistura gasosa com apenas 1% de H₂ e 99% de H₂O (Lewis et al., 1993c).
3. Esta hipótese está relacionada a radiólise do vapor no *gap*, tendo se originado com Markowitz (1963) e continua sendo invocada (ver Lewis et al., 1993). Os fragmentos de fissão, via *recoil* através do *gap* cheio com vapor, depositam energia a uma taxa de $\sim 10^{19}$ eV/cm³.s (Olander et al., 1997a) e decompõem as moléculas de água em H₂O₂, O₂ e H₂. O peróxido de hidrogênio e o oxigênio molecular, sendo agentes oxidantes muito mais potentes que a água, podem reagir com o combustível, apesar da presença do H₂. O rendimento radiolítico do H₂ na irradiação do vapor saturado puro a 70 atm é cerca de 7 moléculas/100 eV de energia depositada (Li e Olander, 1999) e cada molécula de H₂ produzida radioliticamente é acompanhada por igual número de moléculas de H₂O₂. Se todo H₂O₂ produzido pelo vapor presente num *gap* com espessura (típica) de 25 μm reagisse com o combustível, a taxa de produção inicial de H₂ a partir desta fonte seria aproximadamente 50 vezes maior que a produção de H₂ decorrente da oxidação da parede interna do revestimento com *liner* de esponja de Zr a 350°C. Isto significa que a taxa inicial de oxidação do combustível, que deve acompanhar esta taxa de produção de hidrogênio, seria aproximadamente 0,06 O/U por dia (Olander et al., 1999).
4. Esta possibilidade considera que a oxidação do combustível freqüentemente observada durante o PIE de varetas falhadas (mesmo nas que sofreram apenas uma pequena falha primária mas sem degradação) é produzida após a parada do reator. Pelo fato do reator ser resfriado antes da pressão ser reduzida na parada, o *gap* é inundado com água líquida que contém algum teor de oxigênio. Além disto, a temperatura do combustível durante sua permanência na piscina de estocagem pode exceder a 100°C; portanto é provável a ocorrência de oxidação ao longo dos anos de estocagem (cabe lembrar que a radiólise da água por raios-γ na vareta pode acentuar a oxidação do combustível).

³⁶ Em Lewis (2000), modelos isotérmicos baseados na teoria de adsorção de Langmuir e Freundlich foram comparados com o modelo fenomenológico para oxidação do combustível em vapor puro a 1 atm e 100 atm nas temperaturas de 1500 e 1700 K. Sob pressão atmosférica, todos os modelos apresentaram relativa concordância, já que foram deduzidos com base em parâmetros estabelecidos a partir de dados experimentais a esta pressão. Entretanto, quando da extrapolação para alta pressão (relevante para operação de varetas combustíveis falhadas), tais modelos apresentaram significativos desvios. As cinéticas a alta pressão são mais rápidas, o que apresenta concordância com os resultados experimentais à pressão de 70 atm obtidos por Olander et al. (1999).

3.3.2. Evidências contra a hipótese da oxidação do combustível

Neste item, apresentam-se as evidências experimentais e análise crítica para as explicações apresentadas no item anterior, tendo por base diversos estudos desenvolvidos por pesquisadores capitaneados por Olander, os quais serão referenciados ao longo do texto.

3.3.2.1. Oxidação do UO_2 pelo vapor nas temperaturas normais de operação no reator

Experimentos foram conduzidos utilizando uma termobalança a alta pressão, de modo a medir a oxidação do UO_2 submetido ao vapor com 4% molar de H_2 à pressão total de 70 atm e 600°C . Detalhes do trabalho são apresentados em Olander et al. (1999).

Como esperado a partir do limite termodinâmico com relação a estequiometria, nenhum ganho de peso foi observado nas amostras após 1 semana de teste. Para permitir uma significativa oxidação (ou seja, com a relação O/U se aproximando do limite superior da fase fluorita), a concentração de H_2 teria que ser reduzida a poucas ppm a 500 a 600°C . Esta baixa concentração de H_2 no vapor é praticamente impossível de ser atingida experimentalmente e não seria uma condição característica da mistura gasosa no *gap* de uma vareta combustível falhada.

3.3.2.2. Efeito da penetração do gás nas trincas das pastilhas combustíveis

O motivo básico para a não ocorrência da oxidação na periferia das pastilhas combustíveis é que a temperatura nesta região é muito baixa ($< 600^\circ\text{C}$). Nesta faixa de temperatura, não apenas a cinética de oxidação em vapor puro é lenta, mas a presença de até mesmo uma pequena quantidade de H_2 no gás situa o limite termodinâmico sobre a relação O/U muito próximo de 2,00. Entretanto, durante a operação normal, a matriz combustível é entremeada com uma rede de trincas causadas pelas tensões térmicas geradas por meio do gradiente radial de temperatura nas pastilhas. Estas trincas são orientadas nas direções radial e axial, propiciando desta forma caminhos de comunicação entre o centro quente da pastilha e sua periferia mais fria.

Numa vareta combustível falhada, a mistura vapor-hidrogênio preenche a rede de trincas e o *gap*. A cinética de oxidação do combustível e (para uma dada razão $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ na mistura gasosa) a razão de equilíbrio O/U aumentam com a temperatura. Conseqüentemente, a oxidação do combustível pode ocorrer na porção central da pastilha, enquanto a periferia permanece essencialmente estequiométrica. Entretanto, a formação da razão O/U no centro do combustível gera um gradiente de concentração de oxigênio no sólido que transporta o oxigênio de volta para a superfície externa da pastilha. Nesta região, por causa do hidrogênio presente na mistura gasosa e a termodinâmica ditada pela temperatura local, o retorno à condição de UO_2 estequiométrico ocorre via redução. Duas observações experimentais sugerem que a razão de equilíbrio O/U muito próxima a 2,00 é mantida na superfície da pastilha: em experimentos a alta temperatura, a redução pelo hidrogênio foi descoberta ser muito mais rápida que a oxidação pelo vapor (Abrefah et al., 1994); em experimentos a temperaturas próximas a 600°C , as medidas do coeficiente químico de difusão do oxigênio em UO_{2+x} foram baseadas na hipótese de que a estequiometria do $\text{UO}_{2,00}$ era mantida na interface H_2 -sólido (Lay, 1970).

Com base nestas informações, um modelo de oxidação cíclica em estado estacionário (FIG.3.9a) foi proposto por Olander et al. (1999) e aplicado às condições representativas em BWR para uma vareta combustível falhada cheia com vapor³⁷. Na FIG.3.9b é apresentada a distribuição da fração molar do H₂ nas trincas e o desvio estequiométrico do combustível na pastilha, após o estado estacionário ter sido atingido.

O perfil da fração molar do H₂ no gás nas trincas é muitas ordens de magnitude maior que a difusividade do oxigênio no UO_{2+x}. Desde que este último é termicamente ativado, o gradiente da concentração do oxigênio excedente se torna progressivamente mais acentuado com a aproximação da superfície fria do combustível. A estequiometria na média volumétrica do combustível é 2,005. Nenhuma alteração razoável dos parâmetros do modelo veio a produzir significativo aumento neste resultado. Isto significa que a oxidação do combustível pelo vapor que permeia as trincas não parece ser um processo importante no caso de varetas combustíveis falhadas.

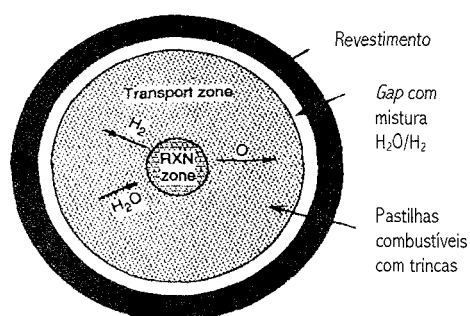


FIGURA 3.9a – Modelo de reação/transporte em duas zonas para o vapor que penetra nas pastilhas trincadas de UO₂ (Olander et al., 1999)

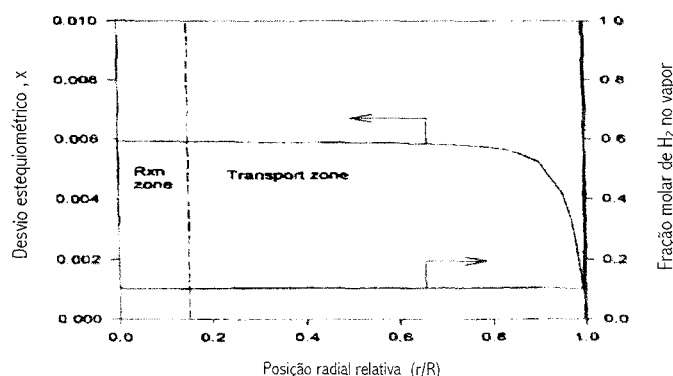


FIGURA 3.9b – Perfis de concentração calculados a partir do modelo de oxidação em duas zonas (Olander et al., 1999)

3.3.2.3. Testes realizados no HBWR (sistema fechado)

Nos experimentos em laboratório usando irradiação do vapor puro por partículas alfa, a taxa de dose era insuficiente para detectar a oxidação do UO₂, mesmo que a mesma tivesse ocorrido. Por este motivo e com o objetivo de criar condições tão favoráveis quanto fossem possíveis³⁸ para a ocorrência da oxidação do UO₂ e da radiólise do vapor, cápsulas seladas contendo água e UO₂ altamente enriquecido foram irradiadas por 25 dias no HBWR,

³⁷ Temperaturas na superfície e na linha de centro da pastilha combustível respectivamente iguais a 500 e 1300 °C; pressão total de 70 atm; fração molar do H₂ no gap (adotada conservativamente) de 0,1 (a fração molar do H₂ na mistura gasosa do gap varia de zero, imediatamente após a abertura do defeito primário, até a unidade, condição necessária para a hidratação massiva do revestimento).

³⁸ O grau de enriquecimento utilizado foi de 43 % em ²³⁵U, de modo a incrementar o fluxo por fragmentos de fissão na fase vapor, acima do normalmente provido pelo grau de enriquecimento utilizado em reatores comerciais. A taxa de dose a partir desta fonte era ~ 5000 vezes maior do que a fornecida pela radiação alfa. O gap entre a superfície do combustível e a superfície metálica das cápsulas era de 500 μm, de modo a propiciar uma camada de vapor para a radiólise tão espessa quanto fosse viável. Além disto, nos testes realizados em Halden, o vapor irradiado estava em contacto direto com as ligas estruturais (zircaloy, aço inoxidável e cobre) que poderiam competir com o combustível pelas espécies oxidantes reativas produzidas na decomposição do vapor, o que simularia o ambiente do vapor no gap de uma vareta combustível falhada (Olander et al., 1997b).

sendo o vapor saturado mantido à temperatura de 288 °C e pressão de 70 atm (Olander et al., 1997b, 1997c, 1999).

Pelos resultados do teste verificou-se que o vapor e os produtos oxidantes da radiólise não podem induzir a razão O/U do óxido para valores acima de $\sim 2,008$ ³⁹. Em vista das determinações diretas do O/U, não houve qualquer evidência de que a irradiação do vapor num sistema fechado produza oxidação do combustível adjacente.

Além disto, o resultado nulo dos testes em Halden é consistente com as observações obtidas nos experimentos de radiólise com partículas alfa em laboratório, de que concentrações relativamente baixas de H₂ bastariam para suprimir a decomposição do vapor por radiação ionizante⁴⁰. Qualquer H₂ produzido pela oxidação (pelo vapor) das paredes metálicas da cápsula de irradiação teria permanecido no vapor a 70 atm.

A conclusão é que para um sistema fechado, como é o caso da vareta combustível falhada em operação, a acentuada oxidação do combustível e as taxas de produção de H₂ associadas prevalecem no momento em que o primeiro vapor flui para o interior da vareta (logo após a abertura da falha primária). Entretanto, decrescem rapidamente devido ao efeito do hidrogênio e à limitada disponibilidade de vapor no interior da vareta. Desde que substanciais concentrações de H₂ se desenvolvem no *gap* da vareta combustível falhada devido à oxidação do revestimento pelo vapor, a radiólise do vapor e a oxidação do combustível terminariam efetivamente em questão de dias, após a abertura da falha primária (Olander et al., 1997c).

3.3.2.4. Influência das limitações do transporte de vapor no *gap* sobre a oxidação do combustível

3.3.2.4.1. Resistência à difusão

Os experimentos descritos, realizados em laboratório e os testes realizados no reator de Halden, foram do tipo “vapor ilimitado”, onde um reservatório de água líquida se comunicava com a zona de irradiação e, em ambos os casos, garantiam que a pressão parcial do vapor permanecesse no valor de saturação a 70 atm.

No entanto, numa vareta combustível falhada, o reservatório de água é o próprio refrigerante, externo à vareta combustível. Isto significa que a comunicação com o combustível se realiza através de resistências ao transporte, em série, impostas pelo pequeno defeito primário e ao longo do *gap* da vareta. O *gap* provavelmente está fechado ao longo da maior parte do seu comprimento devido ao inchamento das pastilhas, mas as trincas presentes na periferia do combustível propiciam um *gap* equivalente com espessura de algumas poucas dezenas de micra para o transporte da mistura gasosa.

³⁹ Em Olander et al. (1999), os pesquisadores apresentaram a retificação da tentativa de conclusão oferecida em Olander et al. (1997c) de que a radiólise do vapor tinha induzido a oxidação do combustível.

⁴⁰ Sendo um sistema fechado, a formação dos produtos da radiólise (incluindo o H₂) causa o decréscimo do rendimento do H₂ a um fator de aproximadamente 2 em 20 horas. O rendimento continua a decrescer com o tempo até que a composição da mistura gasosa atinja um estado de equilíbrio da radiação. Neste ponto, a decomposição do vapor cessa.

Segundo Olander et al. (1999), a seguinte análise revela a extensão da dificuldade para o suprimento de vapor ao interior da vareta, mostrando que mesmo se toda a água que entra na vareta oxidasse o combustível, a extensão dessa oxidação seria pequena:

- ✓ Para se mover dentro da vareta combustível, o vapor de água difunde através do defeito primário no revestimento em contrafluxo equimolar com o H₂ que escapa. O vapor então difunde ao longo do *gap* para reagir com o combustível. Para simplificar a análise desta segunda etapa do transporte, a difusão é admitida ocorrer a uma determinada distância ao longo da vareta apenas em um ou outro lado do defeito primário. No final da distância de difusão, a reação com o combustível reduzirá a fração molar do vapor a zero.
- ✓ O fluxo de vapor dentro da vareta, sob estas restrições, é dado por

$$J = \frac{\pi r^2 D_g C_g (1 - y_i)}{\delta_{clad}} = 2 \frac{2\pi R_f b D_g C_g (y_i - 0)}{L} \quad (3.8)$$

onde R_f é o raio da pastilha combustível (0,5 cm), r é o raio equivalente do defeito primário (15 μm), b é a espessura equivalente do *gap* da vareta (25 μm), δ_{clad} é a espessura do revestimento da vareta (0,9 mm), L é a distância da difusão apenas em um dos lados do defeito primário (1 m), D_g é o coeficiente de difusão da H₂O no *gap* (0,05 cm²/s), C_g é a concentração total do gás contido no *gap* (supondo ideal) e y_i é a fração molar do vapor no *gap* na locação do defeito primário.

- ✓ Eliminando y_i na segunda igualdade resulta

$$J = \frac{4\pi R_f b D_g C_g}{L(1 + \beta)} \quad \text{onde} \quad \beta = \frac{4R_f b \delta_{clad}}{r^2 L} \quad (3.9)$$

- ✓ Aplicando-se os valores numéricos estabelecidos entre parênteses resulta $\beta = 2$ e $J = 3 \times 10^{-9}$ mol/s.
- ✓ Supondo-se que este fluxo de água seja consumido por uma coluna de pastilhas combustíveis com 3 m de altura, contendo cerca de 20 moles de urânio. A taxa de tempo de mudança da razão O/U será aproximadamente $3 \times 10^9 / 20 = 1,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ou $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ anos}^{-1}$. Isto significa que em 1 ano de operação no estado falhado, o comprimento de 3 m da coluna combustível experimentalmente teria um incremento médio na razão O/U de 2,000 para $\sim 2,005$.

Este resultado indica que mesmo que a reação entre o vapor e o combustível dominasse a química no interior de uma vareta combustível falhada, a taxa de oxidação seria severamente restrita pela taxa na qual o vapor pode ser suprido ao combustível internamente na vareta. Além disto, o cálculo é conservativo, pois o consumo de água pela reação de oxidação do revestimento da vareta foi desprezado.

3.3.2.4.2. Análise crítica do modelo de sistema aberto

De modo a explicar as altas razões O/U, observadas durante o PIE de varetas combustíveis falhadas, Une et al. (1995a) propuseram um modelo de sistema aberto em que condições de esgotamento do hidrogênio se estabelecem no *gap*.

Esta noção é diametralmente oposta ao modelo aplicado no código DEFECT (Yagnik et al., 1997) e (antecipando) também ao modelo proposto neste trabalho, que requer condições de esgotamento do vapor para que a hidretação do *zircaloy* ocorra, por vários motivos:

- O grau de esgotamento do vapor necessário para induzir a rápida absorção do hidrogênio pelo revestimento de *zircaloy* e com *liner* de esponja de Zr foi determinado experimentalmente (Kim et al., 1997b).
- O modelo de sistema aberto proposto por Une et al. (1995a) não envolve as restrições termodinâmicas químicas sobre a oxidação do combustível, além de não levar em conta, tanto a cinética de oxidação do combustível, como as limitações de transporte, ambos tópicos abordados anteriormente neste trabalho.
- O sistema aberto postula que toda água que atinge uma certa elevação na vareta reage com o combustível (equação (2.3)), após transporte ao longo do *gap*. Supõe-se que o hidrogênio liberado por esta reação é então imediatamente absorvido pelo *zircaloy* adjacente. Desde que neste modelo ambos os elementos são imobilizados em água, a redução na pressão que se segue “puxaria” mais água para dentro da vareta através do defeito primário no revestimento. Na realidade, a combinação do *zircaloy* a ~ 350 °C e do UO_2 a 500-800 °C é considerada ser um sorvedouro de água perfeitamente eficiente.

Em suma, o modelo de sistema aberto, aparentemente, apresenta certas inconsistências incontornáveis: de modo a oxidar o combustível, a mistura gasosa no *gap* deve estar enriquecida em água e empobrecida em hidrogênio; por outro lado, de modo a hidretar o revestimento da vareta, a mistura gasosa deve ser rica em hidrogênio e conter muito pouca água.

Obviamente, a mistura gasosa não pode possuir ambos os atributos simultaneamente. Além disto, Une et al. (1995a) presumem que esta última condição prevalece, mas não explicam como o *zircaloy* pode absorver hidrogênio a partir da mistura gasosa enriquecida em vapor.

3.3.3. Conclusão da análise

Várias linhas de evidências foram examinadas para determinar se a oxidação do UO_2 pelo vapor contido no *gap* ocorre durante a fase de incubação da degradação de uma vareta combustível falhada. A conclusão é que nem a oxidação térmica (reação no interior das pastilhas trincadas) nem a radiólise do vapor podem elevar a estequiometria O/U do óxido acima de $\sim 2,008$. A principal fonte da estabilidade química do óxido de urânio parece estar na presença de uma pequena concentração ($< 10\%$ molar) de hidrogênio.

Embora, na faixa de temperaturas em que a vareta falhada opera, o hidrogênio liberado na radiólise e na oxidação do revestimento venha a ser absorvido, enquanto presente no *gap* da vareta pode neutralizar a tendência de suas contrapartes oxidantes (O_2 , H_2O e H_2O_2) de incrementar a estequiometria do combustível, inibindo fortemente a oxidação do UO_2 devido à sua influência termoquímica sobre tal estequiometria e também devido à resistência do transporte do vapor ao longo do *gap* da vareta combustível falhada.

Em suma, apesar das observações levantadas durante o PIE de varetas combustíveis falhadas, não há nenhuma evidência conclusiva da ocorrência da oxidação do combustível pelo

vapor durante o estágio de incubação, após a perfuração inicial do revestimento da vareta. Todos os argumentos teóricos, experimentos em laboratório e testes em reator indicam que o UO_2 é resistente à oxidação pelo vapor irradiado, contanto que uma pequena porcentagem de hidrogênio esteja presente. A seqüência de eventos após a abertura da falha primária é clara. O enchimento inicial com vapor puro é convertido em H_2 , após dias ou semanas. Quando a razão entre as pressões parciais $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ excede um valor crítico de $\sim 10^3$, ocorre a rápida absorção do hidrogênio pelo revestimento que pode levar à falha massiva.

As cinéticas de oxidação das ligas *Zry-2* e *Zry-4* e da esponja de Zr puro pelo vapor são bem conhecidas. Esta reação persiste, mesmo em misturas gasosas contendo as mais baixas concentrações possíveis de H_2O em H_2 . As evidências apresentadas sugerem que o UO_2 , mesmo sob irradiação, não é um agente redutor tão poderoso para o vapor quanto o *zircaloy* e o Zr. Conseqüentemente, o combustível é uma substância inerte durante o estágio de incubação do processo de degradação do revestimento falhado.

4. MODELAGEM PROPOSTA PARA OS PROCESSOS ATUANTES NA FASE DE INCUBAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE VARETAS COMBUSTÍVEIS FALHADAS

4.1. Objetivo e delimitação

A modelagem desenvolvida neste trabalho acopla o transporte axial da mistura gasosa e os processos químicos associados ao ingresso de vapor dentro de uma vareta, através de um pequeno defeito primário penetrante, restringindo-se ao cenário de eventos que ocorrem durante a fase de incubação do processo de degradação da vareta combustível falhada.

A simulação através dos modelos matemáticos de cada um dos mecanismos atuantes e correspondentes efeitos físicos possibilita a determinação de se, quando e onde surgirão regiões susceptíveis a hidretação massiva no revestimento da vareta combustível.

As regiões de susceptibilidade são previstas usando informações do histórico de irradiação da vareta combustível, combinadas a um conjunto de critérios que definem as características de hidretação do revestimento. Estes critérios são a fração molar mínima no *gap* e *plenum* para absorção de hidrogênio e a mínima espessura de óxido que protege o revestimento da absorção massiva.

Estas condições identificam a probabilidade de formação de *sunbursts* de hidreto que podem vir a gerar falhas secundárias com a deterioração do revestimento. Isto significa que, uma vez que estas condições existam, o progresso para a fase de deterioração se torna dependente do histórico operacional da vareta combustível. Ou seja, a natureza dos hidretos de zircônio nas regiões susceptíveis produz pontos fragilizados que podem vir a se tornar locais de origem de trincas, sob certas condições de tensão no revestimento, causadas pela interação mecânica com o combustível (PCMI) ou mesmo decorrente de tensões mecânicas de origem externa.

4.2. Cinética dos processos ativos durante a fase de incubação da degradação

A FIG.4.1 é uma representação esquemática de uma vareta combustível, sendo apresentados os diferentes processos ativos na vareta após a ocorrência de falha primária.

Inicialmente, a superfície interna do revestimento da vareta combustível começa a oxidar pela reação com o vapor, produzindo ZrO_2 (sólido) e hidrogênio (gás). Esta reação é comum em todos os tipos de revestimento de *zircaloy*, embora a taxa de oxidação seja mais rápida em revestimento com *liner* de Zr. Uma fração do hidrogênio é absorvida pelo *zircaloy* e o restante se mistura com o vapor no *gap*. O vapor no *gap* também sofre decomposição radiolítica através da interação com os fragmentos de fissão liberados a partir da superfície do combustível. A interação com os produtos de fissão decompõem as moléculas de água em peróxido de hidrogênio e hidrogênio gasosos.

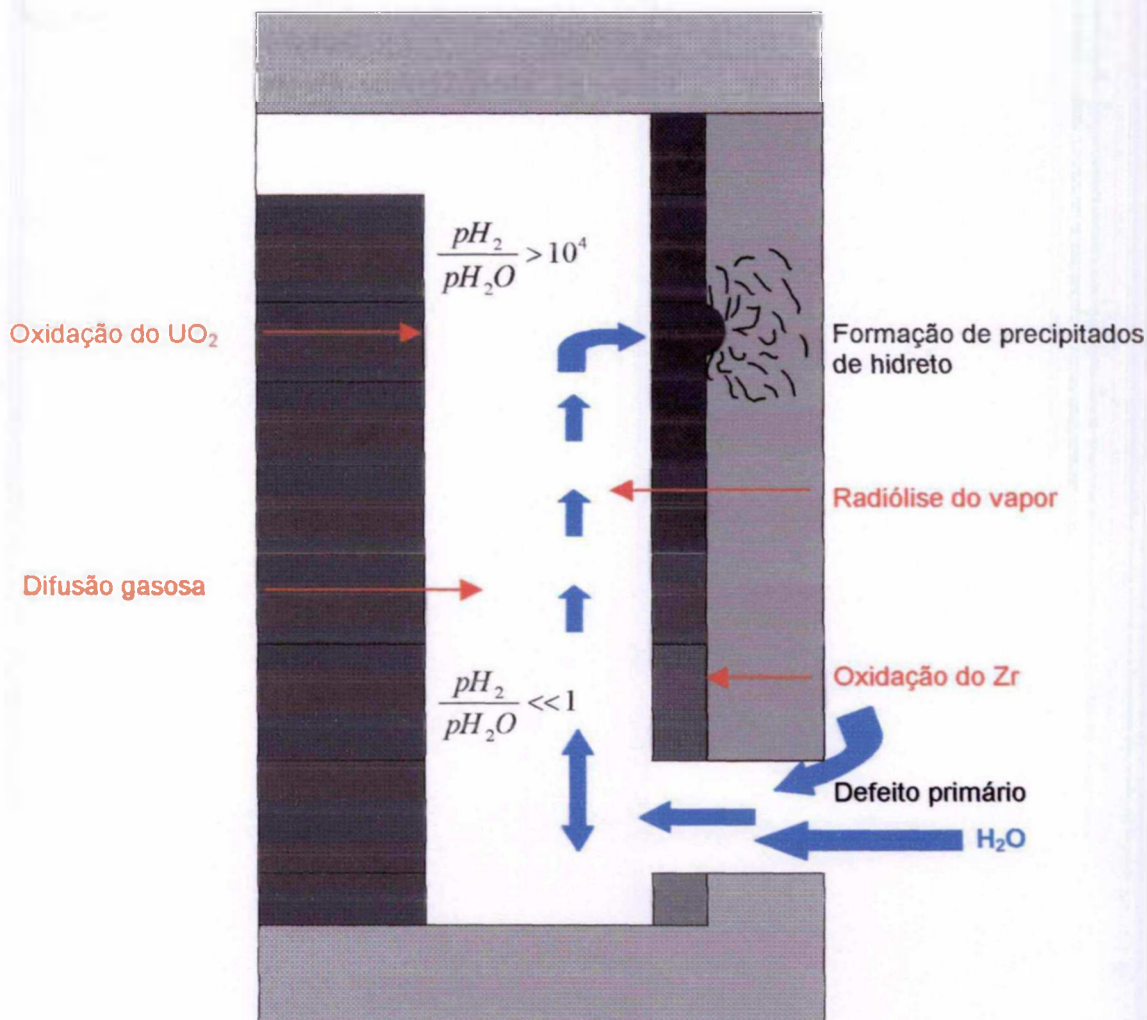


FIGURA 4.1 - Esquema dos processos químicos e difusionais numa vareta combustível falhada

A reação direta ou indireta das moléculas de H_2O com o combustível e o revestimento da vareta resulta num gradiente de concentração de gases no *gap*, com a concentração de vapor decrescendo em posições axiais mais distantes do defeito primário.

A variação em concentração causa a difusão do vapor para longe do defeito primário em direção às regiões enriquecidas em hidrogênio e em contra-corrente, do hidrogênio em direção ao defeito primário.

Considerando que o tempo de incubação e as distâncias de difusão são suficientemente longos, ocorre o esgotamento (*starvation*) do oxigênio (vapor) a alguma distância do defeito primário. A condição de *starvation* do oxigênio (vapor) pode persistir por longos períodos, a menos que interrompido por uma redução na potência (ou no desligamento do reator), o que causa transporte adicional de vapor para as regiões enriquecidas em hidrogênio.

Eventualmente, a camada protetora de ZrO_2 pode se romper localmente pelo esgotamento do oxigênio com a formação do óxido de zircônio ou pelas tensões produzidas por PCMI, criando uma estrutura porosa. No local da “quebra” do óxido, a alta taxa de absorção de hidrogênio resulta na saturação da superfície do *zircaloy* e na formação e crescimento de precipitados massivos de hidretos.

4.3. Transporte axial da mistura gasosa no volume livre da vareta combustível

O comportamento dominante durante a fase de incubação é o mecanismo de transporte de gás molecular. As reações químicas no *gap* estabelecem um gradiente de concentração dos diferentes gases constituintes, promovendo difusão molecular. O comportamento dos diferentes gases no volume livre da vareta combustível é considerado num modelo de transporte de massa convectivo axi-simétrico dependente do tempo.

O modelo de transporte da mistura gasosa utiliza a equação de continuidade de massa para um meio gasoso sofrendo difusão bi-molar para determinar as frações molares de hidrogênio e vapor nos volumes vazios de uma vareta combustível falhada.

As equações diferenciais parciais para a condição de contorno inicial são apresentadas, assim como as hipóteses, restrições e condições de contorno. Nos procedimentos de formulação e solução das equações, foi utilizado um método numérico. Os modelos das propriedades dos materiais usados para especificar os termos fonte de hidrogênio, os coeficientes de difusão molecular e o fluxo de massa são apresentados.

4.3.1. Difusão gasosa bi-molar

O processo de transporte de gás dentro do *gap* de uma vareta combustível pode ser representado pelo mecanismo de difusão molecular, uma vez que condições quase-estacionárias tenham sido estabelecidas dentro do *gap* (Olander e Vaknin, 1993): após a formação do defeito primário penetrante, o ingresso de água dentro dos volumes vazios da vareta ocorre rapidamente, vaporizando imediatamente e atingindo a pressão de equilíbrio em poucos minutos ou horas após a falha; decorrido este tempo, a fase gasosa dentro do *gap* pode ser considerada quase estacionária com respeito às correntes convectivas em circulação.

O vapor começa a reagir produzindo hidrogênio gasoso. A presença deste segundo gás dentro do *gap* inicia um processo de difusão molecular como resultado dos gradientes de concentração. Esta condição pode ser modelada usando uma aproximação por transporte de massa por difusão para calcular o fluxo molar das diferentes espécies gasosas e conseqüentemente, dos perfis de concentração.

A primeira lei de *Fick* da difusão afirma que uma determinada espécie se move em relação a uma mistura gasosa na direção do decréscimo da sua fração molar (Bird et al., 1960):

$$J_a = -C_t D_{ab} \nabla q_a \quad (4.1)$$

onde J_a é o fluxo de difusão molar da espécie A, C_t é a densidade molar, D_{ab} é a difusividade de massa e ∇ é o operador gradiente. O termo ∇q_a representa o gradiente de concentração da espécie A. Num sistema bi-molar, a fração molar da espécie B é dada por $q_b = (1 - q_a)$. Desta forma, o processo pode ser totalmente descrito pela equação governante de uma espécie apenas.

Mas o fluxo expresso pela equação (4.1) não é adequado para modelar o processo de transporte de massa no *gap* por causa do fluxo (molar) convectivo produzido pelas mudanças na densidade de massa no *gap*. As alterações na densidade são causadas pela redução de hidrogênio no *gap* devido à sua absorção no revestimento. O decréscimo da densidade da mistura gasosa

produz a diminuição da pressão gasosa no local, a qual deve ser refeita para satisfazer o equilíbrio de pressão. Como consequência, ocorre adicional ingresso de vapor através do defeito primário, criando um fluxo de massa molecular no *gap*, que continua até que a pressão de equilíbrio seja novamente atingida nos locais onde ocorreu absorção de hidrogênio. Assim, a equação (4.1) pode ser re-escrita em termos do fluxo molar total relativo a coordenadas estacionárias (Bird et al., 1960):

$$N_a = -C_t D_{ab} \nabla q_a + q_a (N_a + N_b) \quad (4.2)$$

onde N_a e N_b são os fluxos molares convectivos das espécies A e B, respectivamente. O termo adicional na equação (4.2) representa o fluxo molar de A resultante do movimento da mistura gasosa. O fluxo das espécies é a relação fundamental usada no modelo de difusão gasosa para o *gap*.

A segunda relação necessária para modelar o perfil de concentração da espécie A no *gap* é a equação de continuidade molar, que pode ser escrita como (Bird et al., 1960):

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + (\nabla \cdot N_a) = R_a \quad (4.3)$$

onde C_a é a densidade molar da espécie A, sendo dada por $C_a = C_t \cdot q_a$; R_a é a produção volumétrica da espécie A.

Usando a equação (4.3) e supondo pressão constante, a equação de continuidade para o hidrogênio no sistema vapor-hidrogênio presente nos volumes vazios internos da vareta combustível falhada pode ser escrita como um sistema parabólico transiente (Özsisik, 1994):

$$C_t \frac{\partial q}{\partial t} = C_t D_{ab} \nabla^2 q + \nabla J_g q + R \quad (4.4)$$

onde C_t é a densidade molar da mistura gasosa (moles/cm³), q é a fração molar de hidrogênio, D_{ab} é o coeficiente de difusão vapor-hidrogênio (cm²/s), R é a taxa de produção de hidrogênio (moles/cm³s) e J_g é o fluxo convectivo total ($N_a + N_b$) induzido pelos balanços internos de massa (moles/cm²s).

A equação (4.4) relaciona a variação no tempo da concentração de hidrogênio como uma função do gradiente local de concentração, do fluxo de massa da mistura gasosa e das fontes de hidrogênio. De modo a resolvê-la como uma equação de transporte axial, hipóteses específicas e restrições ao modelo foram definidas.

As hipóteses consideradas são as seguintes:

- b) A geometria é axisimétrica;
- c) Efeitos de empuxo e gravidade são desprezíveis;
- d) Arraste friccional com superfícies fixas são desprezíveis;
- e) Mistura vapor-hidrogênio se comporta como gás ideal;
- f) A pressão permanece constante e em equilíbrio com a pressão do refrigerante do sistema primário do reator;
- g) Na difusão e na convecção não são considerados outros gases além do vapor e do hidrogênio;
- h) A superfície interna da parede do revestimento é um contorno absorvedor.

Duas condições de contorno e uma condição inicial são usadas para a fração molar de hidrogênio:

- A fração molar de hidrogênio é zero na interface refrigerante–defeito primário;
- A condição de contorno do fluxo de hidrogênio é expressa por

$$J = 0$$

$$J = -C_t D_{ab} \nabla q = F_{abs} n_i \quad \text{no contorno absorvedor} \quad (4.5)$$

onde F_{abs} é a massa de hidrogênio disponível para absorção (considerando que as condições para tal se estabeleçam) e n_i é o vetor normal unitário;

- A fração molar de hidrogênio é zero no tempo zero em qualquer região, $q(z,0) = 0$

4.3.2. Formulação da equação de conservação através de método numérico

A equação (4.4), a condição inicial e as condições de contorno estabelecidas formam um conjunto de relações que descreve o transporte da mistura vapor-hidrogênio no *gap* e *plenum* da vareta combustível. Para resolvê-las é necessário aplicar técnicas de solução aproximadas que utilizam métodos numéricos.

Para ser consistente com as soluções fornecidas pelo código de desempenho de combustível FRAPCON-3 (Berna et al., 1997) e pelas rotinas do MATPRO (Hagrman et al., 1981), utilizados como ferramentas auxiliares durante a aplicação da modelagem proposta (via programa DEGRAD-1), e também pela simplicidade do método, o método explícito por diferenças finitas foi usado para formular a solução da equação (4.4) dentro de um sistema de equações algébricas recursivas, que podem ser resolvidas para obter a fração molar de hidrogênio em pontos discretos no *gap* da vareta combustível. O desenvolvimento algébrico é apresentado a seguir.

A equação (4.4) pode ser representada através de uma equação diferencial parcial em relação ao eixo axial z no *gap* em função do tempo,

$$C \frac{\partial q}{\partial t} - CD \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} + \frac{\partial(J_s q)}{\partial z} = R(z) \quad (4.6)$$

A discretização das diferenciais parciais foi realizada usando o algoritmo de diferenças finitas por diferença central sugerido em Özisik (1994):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{q_j^{n+1} - q_j^n}{\Delta t} \quad \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} = \frac{q_{j+1}^n - 2q_j^n + q_{j-1}^n}{\Delta z^2} \quad \frac{\partial q}{\partial z} = \frac{q_{j+1}^n - q_{j-1}^n}{2\Delta z}$$

onde Δz é a elevação entre duas posições axiais, Δt é o intervalo de tempo considerado, j é o índice de discretização espacial na direção axial no *gap* (doravante denominado índice das regiões axiais) e n é o índice de discretização temporal.

O método explícito é aplicado no domínio dos índices das regiões axiais internas com a substituição das diferenciais parciais pelos termos discretizados na equação (4.6),

$$C_j \left(\frac{q_j^{n+1} - q_j^n}{\Delta t} \right) - C_j D_j \left(\frac{q_{j+1}^n - 2q_j^n + q_{j-1}^n}{\Delta z^2} \right) + J_j \left(\frac{q_{j+1}^n - q_{j-1}^n}{2\Delta z} \right) = R_j \quad \text{onde } 2 \leq j \leq N-1 \quad (4.7)$$

Aplicando a condição de contorno igual a zero para o fluxo de hidrogênio nos índices das regiões axiais das extremidades e usando o algoritmo de diferenças finitas que marcha no tempo (*forward*) sugerido em Özisik (1994):

$$J_j = -C_j D_j \frac{\partial q}{\partial z} \Big|_{j=1, j=N} = 0 \quad \text{ou} \quad J_j = -C_j D_j \left(\frac{q_{j+1}^n - q_j^n}{\Delta z} \right) \Big|_{j=1, j=N} = 0$$

de onde se conclui que:

- $q_2^n = q_1^n$ para $j=1$
- $q_N^n = q_{N-1}^n$ para $j=N$
- $q_j^0 = 0$ para tempo = 0 (condição de contorno inicial)

Re-arranjando a fórmula recursiva dada pela equação (4.7), chega-se ao seguinte sistema de equações:

$$\text{para } 2 \leq j \leq N-1 \quad q_j^{n+1} = (\alpha_j \cdot q_j^n) + (\beta_j \cdot q_{j+1}^n) + (\gamma_j \cdot q_{j-1}^n) + \psi_j + 0 \cdot [(\Delta z)^2] \quad (4.8)$$

$$\text{para } j=1 \quad q_j^{n+1} = (\alpha_j \cdot q_j^n) + (\beta_j \cdot q_{j+1}^n) + \psi_j + 0 \cdot [(\Delta z)^2] \quad (4.9)$$

$$\text{para } j=N \quad q_j^{n+1} = (\alpha_j \cdot q_j^n) + (\gamma_j \cdot q_{j-1}^n) + \psi_j + 0 \cdot [(\Delta z)^2] \quad (4.10)$$

(*plenum superior*)

onde

$$\alpha_j = 1 - \left(2D_j \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \right) \quad \beta_j = \left(D_j \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \right) - \left(\frac{J_j}{C_j} \frac{\Delta t}{2\Delta z} \right)$$

$$\gamma_j = \left(D_j \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \right) + \left(\frac{J_j}{C_j} \frac{\Delta t}{2\Delta z} \right) \quad \psi_j = \frac{R_j}{C_j} \Delta t$$

critério para incremento no tempo (s) como garantia da estabilidade da equação de conservação (tipo parabólica) pelo método explícito: $\Delta t < \frac{(\Delta z)^2}{2D_j}$

4.3.3. Concentração da mistura gasosa e difusão molecular

De acordo com a hipótese estabelecida para as equações de conservação, a concentração molar total da mistura gasosa presente em cada posição axial j no *gap* e no *plenum superior* (*plu*), no interior da vareta combustível falhada, é determinada usando a lei dos gases perfeitos,

$$C_{l(j)} = \frac{P_g}{R_u T_{g \text{ gap}(j)}} \quad C_{l \text{ plu}} = \frac{P_g}{R_u T_{g \text{ plu}}} \quad (\text{mol/cm}^3) \quad (4.11)$$

onde P_g é a pressão do refrigerante (MPa), T_g é a temperatura local da mistura gasosa (K), definida como a média linear entre a temperatura na superfície externa da pastilha combustível e a temperatura na superfície interna da parede do revestimento ou da camada de ZrO_2 (se houver). Usando esta aproximação, aceita-se a hipótese de que a pressão no *gap* permanece em equilíbrio com a pressão do refrigerante.

O coeficiente de difusão molecular para a mistura vapor-hidrogênio é uma função empírica da temperatura e pressão da mistura gasosa, sendo dado por:

$$D_{ab} = \frac{(PD_{ab})_0}{P_R} \left(\frac{T_{ggap(j)}}{T_{ref}} \right)^{1,68} \quad D_{ab} = \frac{(PD_{ab})_0}{P_g} \left(\frac{T_{gplu}}{T_{ref}} \right)^{1,68} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (4.12)$$

onde $(PD_{ab})_0 = 0,27 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^2/\text{s}$ na temperatura de referência $T_{ref} = 561 \text{ K}$, segundo Montgomery e Rashid (1994).

4.3.4. Transporte convectivo de massa

O termo J_g da equação de continuidade (4.4) representa a velocidade de fluxo convectivo que se sobrepõe ao fluxo difusional dado pelo primeiro termo no lado direito da equação. O campo de fluxo convectivo é resultado das mudanças locais de massa, criadas pela absorção de hidrogênio pelo *zircaloy* do revestimento durante as reações de oxidação e hidratação. Usando a hipótese de que a pressão é mantida em equilíbrio ao longo do *gap*, é possível considerar que qualquer mudança na densidade de massa é neutralizada pelo fluxo de vapor através do defeito primário, de modo a que a pressão permaneça constante.

Um balanço total de massa que relaciona o fluxo convectivo à quantidade de material removido ou adicionado ao *gap* é usado de modo a calcular o fluxo total.

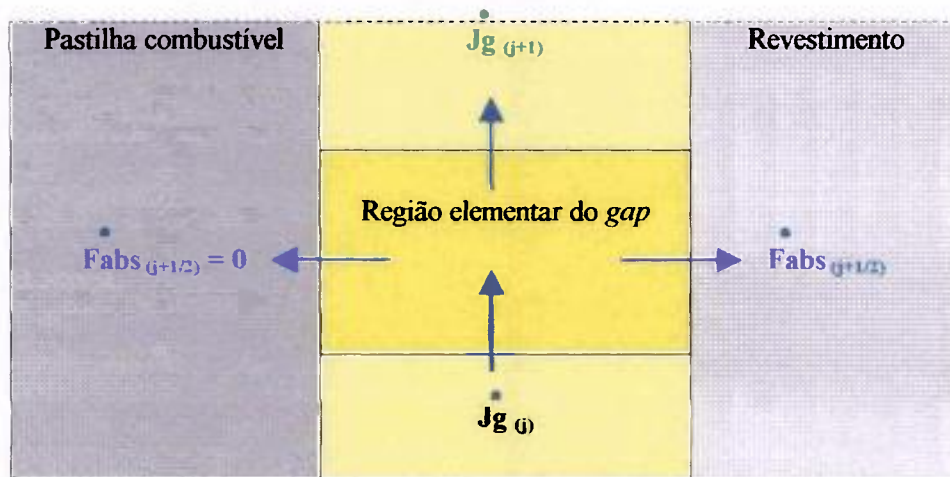


FIGURA 4.2 – Componentes do fluxo convectivo no *gap* da vareta combustivel falhada

Como representado na FIG.4.2, o processo estabelece um fluxo convectivo causado pela movimentação das moléculas da mistura gasosa. A resistência ao fluxo causada pelas forças de fricção ao longo das superfícies do combustivel e do revestimento da vareta não é considerada devido à natureza gradual do movimento do gás.

A equação de conservação para o fluxo de massa convectivo total pode ser escrita como:

$$\int_V \nabla \cdot \dot{J}_t dV = 0 \quad (4.13)$$

Usando o teorema da divergência, a integral de volume na equação (4.13) pode ser escrita como uma integral de superfície:

$$\int_V \nabla \cdot \dot{J}_t dV = \int_S \dot{J}_t \cdot \vec{dS} = 0 \quad (\vec{dS} \text{ é o vetor de área da superfície}) \quad (4.14)$$

O fluxo de massa convectivo total é composto de dois componentes: o fluxo de massa no *gap* e o fluxo absorvido pelo revestimento ou pelo combustível, podendo portanto ser escrito como

$$\dot{J}_t = \dot{J}_g + \dot{F}_{abs} \quad (4.15)$$

Usando a geometria axisimétrica do *gap*, a integral da equação (4.14) pode ser separada com a seguinte composição

$$\int_S \dot{J}_t dS = - \int_0^{r_{ci}} \int_0^{2\pi} \dot{J}_{g(j)} r dr d\theta + \int_0^{r_{fo}} \int_0^{2\pi} \dot{J}_{g(j+1)} r dr d\theta + \int_0^{2\pi} \int_0^{r_{ci}} \dot{F}_{abs(j)} r_{ci} dz d\theta = 0 \quad (4.16)$$

onde r_{fo} é o raio da superfície externa da pastilha combustível (cm) e r_{ci} é o raio da superfície interna do revestimento (cm).

Supondo que o fluxo de massa não varia através da espessura do *gap*, a equação (4.16) pode ser re-arranjada tal que

$$\dot{J}_{g(j)} = \dot{J}_{g(j+1)} + \frac{r_{ci(j)}}{r_{mgap(j)} \cdot e_{gap(j)}} \int_0^{r_{ci(j)}} \dot{F}_{abs(j)} dz \quad (\text{moles H}_2/\text{cm}^2\text{s}) \quad (4.17)$$

onde r_{mgap} é o raio médio do *gap* (considerando-se $r_{mgap} = (r_{fo} + r_{ci})/2$) e e_{gap} é a espessura do *gap* (cm).

Esta expressão fornece o fluxo de massa axial dentro da região elementar do *gap*, representado na FIG.4.2 como uma função da massa que se move através do elemento na direção axial e do fluxo absorvido para dentro do revestimento. Tal equação se aplica ao longo de todo o *gap* até se alcançar o *plenum* superior (ou inferior, se houver).

Nos *plena*, o fluxo de massa convectivo no volume livre deve ser igual ao fluxo de absorção para dentro do material do revestimento ou do tampão superior (e inferior, se houver) da vareta. Usando este fato como condição de contorno e considerando que $r_{ci} = r_{mgap}$, a equação (4.17) pode ser re-escrita como:

$$\dot{J}_{g(plenum)} = \pm \frac{1}{e_{gap(j=1.ou.N)}} \int_{j=1.ou.N}^{Z_{pl}} \dot{F}_{abs(plenum)} dz \quad (\text{moles H}_2/\text{cm}^2\text{s}) \quad (4.18)$$

onde Z_{pl} é a elevação axial da interface entre o tampão superior ou inferior e o *plenum* (cm). O sinal da integral depende da posição relativa do defeito primário e a localização da região axial j .

A relação estabelecida na equação (4.18) significa que o fluxo de massa convectivo no *gap* numa certa elevação axial é a somatória de todos os processos de absorção entre aquela localização e o *plenum*, na direção que se afasta do defeito primário. No defeito primário, o fluxo de massa total é a somatória de todos os processos de absorção de hidrogênio dentro da vareta.

O fluxo de hidrogênio $\dot{F}_{abs(j)}$ absorvido pelo revestimento é composto de dois diferentes termos que não ocorrem simultaneamente numa dada localização axial, pois dependem das condições estabelecidas na posição:

- $\dot{F}_{abs(j)} = \dot{F}_{Hoxio(j)}$ que representa a fração de hidrogênio produzida durante a reação de oxidação do *zircaloy* e absorvida pelo revestimento.
- $\dot{F}_{abs(j)} = \dot{F}_{Hidreto(j)}$ que representa a absorção massiva de hidrogênio pelo revestimento.

4.4. Produção de hidrogênio

4.4.1. Hidrogênio dissolvido no refrigerante do sistema primário

A quantidade de hidrogênio dissolvido na água refrigerante de reatores tipo PWR é tipicamente 10 a 60 cm³/kg (Lewis et al., 1993b). No que diz respeito a hidratação interna do revestimento da vareta combustível, esta quantidade de hidrogênio resultaria numa contribuição muito menor que aquela devido à produção de hidrogênio pela decomposição radiolítica do vapor presente no *gap* da vareta combustível falhada, como demonstrado por Markowitz (1963) e corroborado por Lewis (1993). Tendo isto em vista, esta fonte foi desprezada na modelagem matemática do programa DEGRAD-1⁴¹.

4.4.2. Produção de hidrogênio decorrente da oxidação da matriz combustível

Várias linhas de evidências foram examinadas para determinar se a oxidação do UO₂ pelo vapor contido no *gap* ocorre durante a fase de incubação da degradação de uma vareta combustível falhada. Análise e discussão sobre este tópico estão incluídos no capítulo 3 deste trabalho. A conclusão é que nem a oxidação térmica (reação no interior das pastilhas trincadas) nem a radiólise do vapor podem produzir uma estequiometria O/U do óxido acima de ~ 2,008. Todos os argumentos teóricos, experimentos em laboratório e testes em reator indicaram que o UO₂ é resistente à oxidação pelo vapor irradiado, contanto que uma pequena porcentagem de hidrogênio esteja presente.

Para fins de análise da degradação de uma vareta combustível falhada por hidratação secundária, no modelo proposto supõe-se que apenas no instante inicial (tempo = 0) o *gap* estaria isento de hidrogênio (conservativamente, desprezando-se a concentração de hidrogênio presente no refrigerante do sistema primário); na ocorrência de uma pequena falha primária em condições normais de operação, o momento da abertura do defeito na vareta combustível é o único tempo em que o *gap* da vareta estaria preenchido totalmente com vapor puro, situação esta imediatamente alterada devido aos processos de oxidação da parede interna do revestimento da vareta e de radiólise do vapor. Supõe-se conservativamente que qualquer oxidação do combustível que venha a ocorrer durante a operação seria mínima e não resultaria em significativa produção de hidrogênio, podendo portanto ser ignorada.

⁴¹ Presume-se que o reator Angra-1 atenda às especificações recomendadas pela *Westinghouse* quanto à química do refrigerante do circuito primário, como apresentado no TECDOC-684 (IAEA, 1993): LiOH = 0,7-2,2 ppm Li (dependendo da política de coordenação Li/B); pH₂₅ = 5,4-10,5 (idem); pH₃₀₀ (M+F) = 6,0-7,9 (idem); ácido bórico = 0-1200 ppm B; H₂ dissolvido = 25-50 STP/kg e 2,2-4,5 ppm; cloretos < 0,15 ppm, sulfatos < 0,15 ppm; fluoretos < 0,15 ppm; O₂ dissolvido < 0,1 ppm; sólidos suspensos < 0,35 ppm.

4.4.3. Produção de hidrogênio decorrente da radiólise do vapor

O desenvolvimento matemático apresentado a seguir foi elaborado em síntese e por analogia com os modelos analíticos anteriormente desenvolvidos (Markowitz, 1963; Olander et al., 1997c, Lewis et al., 1993b, 2000), mas com hipóteses simplificadoras e generalizações que possibilitaram sua aplicação num contexto mais amplo, visando possibilitar a análise da degradação de vareta combustível com falha primária, integrada ao processo físico-químico de radiólise do vapor.

4.4.3.1. Hipótese simplificadora para a reação de radiólise do vapor

Embora muitos radicais livres intermediários sejam produzidos, as reações globais radiolíticas do vapor são representadas pelas equações (2.2a) e (2.2b). Conforme já discutido anteriormente (vide item 2.2.1-c deste trabalho e também Markowitz (1963)) e considerando-se o nível atual de incerteza sobre a complexa química de radiação no vapor de água (vide item 3.2 deste trabalho e também Olander (1997a, 1997b)), o efeito da radiólise pode ser modelado de forma simplificada, supondo-se produção de iguais quantidades de H_2 e H_2O_2 , de acordo com a equação (2.2b).

4.4.3.2. Determinação do rendimento radiolítico primário do H_2

Mesmo não sendo possível a obtenção de resultados em testes realizados diretamente num reator (devido à complexidade das reações envolvidas), a simulação físico-química da radiólise numa vareta combustível falhada é possível, através de uma modelagem simplificada e com o estabelecimento do valor aproximado do parâmetro G_{init} , a partir de resultados experimentais sobre a radiólise de vapor puro em alta temperatura e pressão (TAB.4.1), tendo em conta as condições de densidade do vapor saturado na pressão total do sistema.

TABELA 4.1 - Rendimentos radiolíticos do H_2 na radiólise do vapor puro irradiado em alta temperatura

Pressão (MPa)	Tsat do vapor (°C)	Densidade do vapor na Tsat (mg/cm ³)	Densidade do vapor na Tsat (moles/cm ³)	Fonte de radiação	G_{init} (moléc/100eV)	Referências
7 ^a	288	37,92	0,0021	PA	≈ 7	Kalashnikov et al. (1990)
				PA	≈ 7 - 8	Olander et al. (1997b)
				PA	≈ 8	Li e Olander (1999)
				PF	≈ 8,5	Kalashnikov et al. (1985 <i>apud</i> 1992)
10 ^b	311	55,56	0,0031	PF	≈ 8	Kalashnikov et al. (1985 <i>apud</i> 1992)
				PF	≈ 6,5	McCracken (1995 <i>apud</i> Lewis, 2000)
15,5 ^c	345	102,47	0,0057	PA	≈ 5,8	Kalinichenko et al. (1987, 1988)
				PA	≈ 8,4	Kalinichenko et al. (1987, 1988)
15,5 ^c	345	102,47	0,0057	PA	≈ 8	Kalashnikov et al. (1990)
				PA	≈ 8	Kalashnikov et al. (1990)

PA: partículas alfa; PF: produtos de fissão; ^a Pressão típica do refrigerante no sistema primário BWR; ^b Pressão típica do refrigerante no sistema primário CANDU; ^c Pressão típica do refrigerante no sistema primário PWR

Levando em conta as premissas relacionadas às diferenças entre as condições da radiólise que ocorrem no reator (presença de impurezas ou de H₂) e em laboratório (vapor puro), à influência de possíveis reações de superfície com a parede interna do revestimento e as diferenças entre os valores G decorrentes de irradiação por fragmentos de fissão (mais elevados) em comparação com as partículas alfa, supõe-se (em concordância com a equação (2.2b)) que para as condições de vapor de água no *gap* de uma vareta combustível com falha primária em operação, o valor G inicial é determinado pela seguinte equação:

$$G_{H_2} = G_{init} \cdot \left(\frac{zeta}{dens_{vapor}} \right)^m \quad (4.19)$$

onde $m = 0$ se o efeito da densidade do vapor é ignorado e $m = 1$ se for aceita; G_{init} é considerada ser 8 moléculas/100 eV, $zeta$ é a densidade molar do vapor mistura gasosa no *gap* e $dens_{vapor}$ é a densidade molar do vapor puro na pressão do sistema primário do reator (considerando-se 2×10^{-3} moles/cm³ para BWR onde $P_g = 7$ MPa e 5×10^{-3} moles/cm³ para PWR onde $P_g = 15,5$ MPa).

Para se determinar $zeta$, supõe-se que a mistura gasosa H₂O/H₂ se comporte idealmente na pressão total P_g do sistema com temperatura no *gap*. Assim,

$$zeta = Vapor0 \cdot C_t \quad (4.20)$$

$$C_t = P_g / R_u T_{ggap} \quad (4.21)$$

$$T_{ggap} = \frac{1}{2} (T_{rci} + T_{fo}) \quad (4.22)$$

onde $Vapor0$ é fração molar da água na mistura gasosa = $(1 - H0)$, C_t é densidade molar total da mistura gasosa no *gap* (na pressão total P_g do sistema), T_{rci} é temperatura da parede interna do revestimento ou da camada de ZrO₂ (K) e T_{fo} é a temperatura da superfície externa do combustível (K).

4.4.3.3. Energia necessária para radiólise do vapor presente no *gap* da vareta combustível

Como já discutido anteriormente, a principal fonte de energia necessária para a decomposição das moléculas de vapor no *gap* de uma vareta combustível com falha primária penetrante advém do mecanismo de *recoil* de fragmentos de fissão. Ao contrário da energia térmica advinda do combustível, estas partículas altamente energéticas interagem com os elétrons dos átomos do vapor causando ionização, excitação e ruptura das ligações moleculares.

A taxa de deposição volumétrica de energia no vapor é calculada a seguir, a partir da diferença entre a corrente de energia de *recoil* de fragmentos de fissão que deixam a matriz combustível e a energia correspondente que penetra a superfície da parede interna do revestimento. A FIG.4.3 representa uma seção do *gap* e a geometria dos *recoils*.

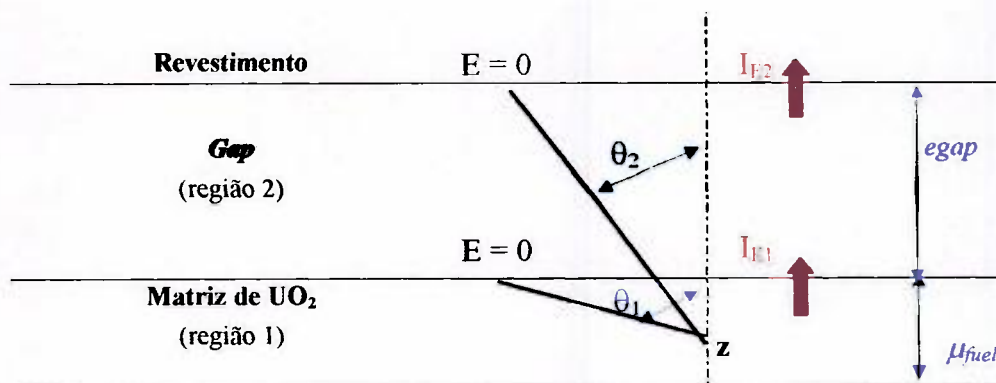


FIGURA 4.3 - Geometria dos recoils de fragmento de fissão dentro do gap

Os fragmentos de fissão são oriundos da camada de combustível adjacente ao vapor, a partir de uma profundidade até o alcance de *recoil* μ_{fuel} destas partículas no UO_2 . Dois fragmentos de fissão são emitidos isotropicamente em cada evento de fissão. Aceita-se a hipótese de que a energia cinética média E_0 de cada fragmento é cerca de 84 MeV. Para um fragmento de fissão que adentre ao *gap*, o ângulo de emissão deve ser menor que o valor θ_1 indicado na FIG.4.3. Existe outro ângulo crítico, θ_2 , que representa os fragmentos de fissão que passam através do gás contido no *gap* e se implantam na parede interna do revestimento. Os fragmentos de fissão que são emitidos em ângulos intermediários param no vapor no *gap*.

A energia depositada pelos fragmentos de fissão no gás contido no *gap* é a diferença entre as correntes de energia I_{E1} e I_{E2} , calculadas a partir da hipótese de emissão isotrópica de fragmentos de fissão de energia E_0 a partir do combustível e com constantes (mas diferentes) energias de parada no combustível e no gás presente no *gap*. Tais energias de parada em cada meio são dadas por E_0/μ_i , onde μ_i é o alcance do fragmentos de fissão com energia inicial E_0 no meio i (combustível ou vapor).

O fluxo de energia resultante para o vapor é expresso por

$$I_{Egap} = I_{E1} - I_{E2} \quad (4.23)$$

A taxa volumétrica de deposição da energia no gás contido no *gap*, devido à desaceleração dos fragmentos de fissão, é obtida dividindo-se o fluxo de energia I_{Egap} pela espessura do *gap* radial da vareta combustível (e_{gap}). Z é a profundidade na região do combustível onde o fragmento de fissão se originou, θ é o ângulo polar relativo à normal a qual ele foi emitido. Os ângulos críticos θ_1 e θ_2 , determinando, para cada z , os contornos acima discutidos, são definidos como aqueles nos quais os fragmentos de fissão atingem energia nula na margem de uma região, tal que

- $0 < \theta < \theta_2 \rightarrow$ fragmentos de fissão são implantados no revestimento
- $\theta_2 < \theta < \theta_1 \rightarrow$ fragmentos de fissão param no gás contido no *gap*
- $\theta_2 < \theta < \pi \rightarrow$ fragmentos de fissão param no UO_2

Os ângulos críticos para os fragmentos de fissão emitidos na profundidade z nas regiões 1 e 2 são os seguintes:

$$\cos \theta_1 = z / \mu_{fuel} \quad (4.24)$$

$$\cos \theta_2 = z / \mu_{\text{fuel}} + e_{\text{gap}} / \mu_{\text{vapor}} \quad (4.25)$$

A taxa de produção de fissões \dot{F}_{ff} (fissões/cm³s) que ocorre no combustível é o dobro da densidade de fissão, pois (na grande maioria dos casos) dois fragmentos são produzidos por evento de fissão de um núcleo de U²³⁵. Tal fluxo está relacionado com a taxa volumétrica de calor no combustível (VHR) ou à taxa linear de calor (LHR) por

$$VHR = \frac{\dot{F}_{ff}}{2} \cdot E_o = \frac{LHR}{\pi \cdot r_{fo}^2} \quad (\text{W/cm}^3) \quad (4.26)$$

onde r_{fo} é o raio da superfície externa da pastilha combustível (cm).

A corrente I_i deixando a região i é dada pela integral da seguinte equação sobre um alcance angular apropriado e profundidade de alcance da região 1 ,

$$d^2 I_i = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} d(\cos \theta) dz \quad (4.27)$$

Em termos adimensionais, a profundidade de alcance no UO₂ é definida por

$$0 \leq Z \leq 1 \text{ onde } Z = z / \mu_{\text{fuel}} \quad (4.28)$$

A espessura do *gap* com relação ao alcance do fragmento de fissão com energia E_o no gás do *gap* é dada por⁴²

$$L_{\text{gap}} = e_{\text{gap}} / \mu_{\text{vapor}} \quad (4.29)$$

Fragmentos de fissão deixando a região 1 (entrando no gap):

O alcance angular sobre o qual fragmentos de fissão originados na profundidade z penetram a superfície é $\cos \theta_1 \leq \cos \theta \leq 1$, ou a partir da equação (4.24), $Z \leq \cos \theta \leq 1$.

Integrando a equação (4.27) sobre esta faixa angular resulta,

$$dI_1 = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{\text{fuel}} \int_Z^1 d(\cos \theta) dz = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{\text{fuel}} (1 - Z) dZ$$

A integração sobre o alcance do fragmento de fissão no UO₂ resulta na relação referente à taxa de liberação de fragmentos de fissão a partir de uma matriz combustível sólida definida por Markowitz (1963),

$$dI_1 = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{\text{fuel}} \int_0^1 (1 - Z) dZ = \frac{1}{4} \dot{F}_{ff} \mu_{\text{fuel}} \quad (4.30)$$

A energia na superfície da matriz combustível de um fragmento de fissão originado a uma profundidade z e emitido num ângulo $\theta \leq \theta_1$ é dada por

$$\frac{E(z, \theta)}{E_{\text{mit}}} = 1 - \frac{Z}{\cos \theta} \quad (4.31)$$

⁴² A eficiência de liberação dos fragmentos de fissão é definida como a fração de tais partículas, nascidas dentro de uma distância μ_{fuel} da superfície do combustível, que param no interespaço cheio de gás. Os fragmentos liberados por *recoil* têm suficiente energia cinética para se encravarem no revestimento da vareta combustível, já que o alcance máximo μ_{vapor} das partículas num *gap* com vapor saturado puro é cerca de 620 μm (Lewis et al., 1993b), o que significa que a maior parte destas partículas pode atravessar um *gap* cuja espessura nominal é menor que 100 μm .

A corrente de energia diferencial na superfície da região 1 é o produto da corrente de partícula diferencial e da energia por partícula,

$$d^2 I_{E1} = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} E_o \left(\frac{1-Z}{\cos \theta} \right) d(\cos \theta) dZ$$

Integrando sobre $Z < \cos \theta < 1$ resulta,

$$dI_{E1} = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} E_o \left[\int_Z^1 \left(\frac{1-Z}{\cos \theta} \right) d(\cos \theta) \right] dZ = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} E_o (1-Z + Z \ln Z) dZ$$

Integrando sobre a faixa de profundidade na região 1 e usando a equação (4.26) resulta,

$$I_{E1} = \frac{1}{2} VHR \mu_{fuel} \int_0^{Z_{max}} (1-Z + Z \ln Z) dZ = \frac{1}{8} VHR \mu_{fuel} \quad (4.32)$$

Fragmentos de fissão deixando a região 2 (entrando no revestimento):

O alcance angular sobre o qual fragmentos de fissão originados na profundidade z no combustível deixam a região 2 e penetram no revestimento é $\cos \theta_2 \leq \cos \theta \leq 1$, onde $\cos \theta_2$ é dado pela equação (4.25). Integrando a equação (4.27) sobre esta faixa angular, resulta

$$dI_2 = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \left[\int_{\cos \theta_2}^1 d(\cos \theta) \right] dz = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} (1 - \cos \theta_2) dz$$

Integrando sobre a faixa de profundidade da região 1, obtém-se a corrente de partícula do fragmento de fissão na parede interna do revestimento, que resulta:

$$I_2 = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} \int_0^{1-L_{gap}} (1-Z-L) dZ = \frac{1}{4} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} (1-L_{gap})^2 \quad (4.33)$$

A energia na superfície da região 2 de um fragmento de fissão nascido na profundidade z do combustível e emitido com um ângulo polar $\theta \leq \theta_2$ é dada por

$$\frac{E(z, \theta)}{E_{mit}} = 1 - \frac{Z + L_{gap}}{\cos \theta} \quad (4.34)$$

O fluxo de energia diferencial é dado por

$$d^2 I_{E2} = \frac{1}{2} \dot{F}_{ff} \mu_{fuel} E_o \left(1 - \frac{Z + L_{gap}}{\cos \theta} \right) d(\cos \theta) dZ \quad (4.35)$$

Usando a equação (4.26) e integrando sobre $\cos \theta_2 \leq \cos \theta \leq 1$, tem-se que

$$dI_{E2} = \frac{1}{2} VHR \mu_{fuel} \left[\int_{\cos \theta_2}^1 \left\{ 1 - (Z + L_{gap}) / \cos \theta \right\} d(\cos \theta) \right] dZ = \frac{1}{2} VHR \mu_{fuel} \left[(1 - \cos \theta_2) + (Z + L_{gap}) \ln(\cos \theta_2) \right] \cdot d.$$

Usando a equação (4.25) e integrando sobre Z ,

$$I_{E2} = \frac{1}{2} VHR \mu_{fuel} \int_0^{1-L_{gap}} \left[1 - Z - L_{gap} + (Z + L_{gap}) \ln(Z + L_{gap}) \right] \cdot dZ$$

ou

$$I_{E2} = \frac{1}{2} VHR \mu_{fuel} \left[\frac{1}{4} - L_{gap} + \frac{3}{4} L_{gap}^2 - \frac{1}{2} L_{gap}^2 \ln L_{gap} \right] \quad (4.36)$$

Substituindo as equações (4.32) e (4.36) na equação (4.23) chega-se a

$$I_{Egap} = \frac{1}{2} VHR \mu_{fuel} L_{gap} \left[1 - \frac{1}{2} L_{gap} \left(\frac{3}{2} - \ln L_{gap} \right) \right] \quad (\text{W/cm}^2) \quad (4.37)$$

A taxa volumétrica de deposição de energia no gás contido no *gap* é dada por

$$E_{mit} = I_{Egap} / e_{gap}$$

Usando a equação (4.26) para VHR e a equação (4.29) e substituindo na equação (4.37), resulta

$$E_{mit} = \frac{1}{2} E_o \dot{F}_{ff} \frac{\mu_{fuel}}{\mu_{vapor}} \left[1 - \frac{1}{2} L_{gap} \left(\frac{3}{2} - \ln L_{gap} \right) \right]$$

Tomando $E_o = 84 \text{ MeV/fissão}$, chega-se a

$$E_{mit} = 4 \times 10^7 \dot{F}_{ff} \frac{\mu_{fuel}}{\mu_{vapor}} \left[1 - \frac{1}{2} L_{gap} \left(\frac{3}{2} - \ln L_{gap} \right) \right] \quad (\text{eV/cm}^3\text{s}) \quad (4.38)$$

Desde que a espessura do *gap* é uma pequena fração do alcance dos fragmentos de fissão no gás contido no *gap*, pode-se aproximar $L_{gap} \approx 0$. Desta forma, o termo entre colchetes nas equações (4.37) e (4.38) é aproximadamente igual à unidade, portanto:

$$E_{mit} \cong 4 \times 10^7 \dot{F}_{ff} \frac{\mu_{fuel}}{\mu_{vapor}} \quad (\text{eV/cm}^3\text{s}) \quad (4.39)$$

O gás contido no *gap* de uma vareta combustível falhada nunca é vapor puro, pois hidrogênio é produzido em vários processos. A energia dos fragmentos de fissão que aciona a radiólise é absorvida preponderantemente pelo componente H_2O da mistura gasosa (seu efeito sobre as moléculas de H_2 é desprezível). Portanto, na determinação da parcela de energia absorvida durante o processo de radiólise no *gap* da vareta combustível falhada, deve-se levar em conta a relação de proporcionalidade com a densidade molecular do vapor de água na mistura gasosa, tal que:

$$\dot{E}_n = \left(\frac{\text{zeta}}{\text{dens}_{vapor}} \right) \dot{E}_{mit} \quad (4.40)$$

4.4.3.4. Taxa de produção dos produtos radiolíticos H_2 e H_2O_2

Tomando-se por base as equações (3.2), (2.2b), (4.35) e (4.40), a taxa de produção volumétrica dos produtos H_2 ou H_2O_2 pode ser representada por

$$R_{rad} = R_{perox} = \frac{\dot{E}_n \cdot G_{H_2}}{100 \cdot N_{av}} = \left(\frac{\text{zeta}}{\text{dens}_{vapor}} \right) \frac{\dot{E}_{mit} \cdot G_{mit}}{100 \cdot N_{av}} \quad (\text{moles } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ ou } \text{H}_2/\text{cm}^3\text{s}) \quad (4.41)$$

4.4.3.5. Taxa resultante de produção radiolítica do H_2 após a reação de recombinação

A taxa resultante de produção volumétrica do H_2 a partir da radiólise do vapor, após recombinação, é dada por:

$$R_{radnet} = R_{perox} - R_{rec} \quad (\text{moles } \text{H}_2/\text{cm}^3\text{s}) \quad (4.42)$$

onde R_{rec} é a taxa de reação de recombinação do H_2 e do H_2O_2 .

4.4.3.6. Taxa de recombinação do H_2 e do H_2O_2

Considera-se que a presença simultânea de H_2 e H_2O_2 na mistura gasosa presente no *gap*, em condição de não-equilíbrio⁴³, recombina a H_2O através de uma simples etapa de recombinação, de acordo com a equação (3.5).

A taxa desta reação é dada pela equação (3.6), podendo ser re-escrita da seguinte maneira:

$$R_{rec} = k_{rec} \cdot p_{H_2} \cdot p_{H_2O_2} = k_{rec} \cdot H_0 \cdot perox_0 \cdot P_g^2 \quad (\text{moles } H_2O/\text{cm}^3\text{s}) \quad (4.43a)$$

onde k_{rec} é a constante de velocidade da reação ($\text{moles}/\text{cm}^3\text{s}\cdot\text{atm}^2$), P_g é pressão total da mistura gasosa (atm), p_{H_2} é a pressão parcial do H_2 gerado na radiólise, $p_{H_2O_2}$ é a pressão parcial do H_2O_2 , H_0 é a fração molar do H_2 e $perox_0$ é a fração molar do H_2O_2 .

A constante de velocidade da reação k_{rec} é dada pela equação (3.7), podendo ser representada por:

$$k_{rec} = 3 \times 10^{-8} (C_t / 2 \times 10^{-3})^{2.1} \quad (\text{moles}/\text{cm}^3\text{s}\cdot\text{atm}^2) \quad (4.43b)$$

onde C_t é definida na equação (4.21).

4.4.3.7. Determinação da concentração do H_2O_2

Em função da cinética de formação da mistura gasosa hidrogênio-vapor, é esperado que o H_2O_2 esteja presente em baixas concentrações. Desta forma, na equação de conservação de massa do sistema, tanto a taxa de mudança da concentração do H_2O_2 no tempo como os termos de transporte axial deste elemento podem ser desprezados. O que permanece é um balanço entre sua produção pela radiólise do vapor e sua remoção pela recombinação na fase gasosa e sua reação com as superfícies de contorno, ou seja,

$$R_{perox} = R_{rec} + \left(\frac{w_{oxic}^{perox} + w_{oxifuel}^{perox}}{e_{gap}} \right) \quad (4.44a)$$

onde w_{oxic}^{perox} é a taxa de oxidação do revestimento pelo H_2O_2 e $w_{oxifuel}^{perox}$ é a taxa de oxidação do combustível pelo H_2O_2 .

A decomposição radiolítica do H_2O_2 pode se desprezada, pois se presume que seja similar em forma à equação (4.41), com o valor G_{init} diferente, mas com a fração molar do vapor na mistura gasosa ($Vapor_0$) sendo substituída no termo $zeta$ pela fração molar do peróxido de hidrogênio ($perox_0$), cujo valor é bem menor. A difusão do H_2O_2 também pode ser desprezada, já que é esperado que esteja presente em baixas concentrações. Na falta de informações, a taxa de oxidação do revestimento pelo H_2O_2 é considerada a mesma que a do vapor de H_2O .

⁴³ Como estes produtos se formam ao longo do tempo num ambiente de irradiação fechado, as reações reversas reduzem a taxa de produção de H_2 e H_2O_2 , podendo o sistema, eventualmente, atingir um estado estacionário (equilíbrio de radiação).

A taxa de oxidação do combustível pelo H_2O_2 pode ser determinada, de acordo com a reação $H_2O_{2(g)} \rightarrow O_{(s)} + 2 H_2O_{(g)}$, pelas seguintes relações determinadas experimentalmente por Olander et al. (1997c):

$$W_{oxifuel}^{perox} = k_{fuel}^{perox} \cdot P_g \quad (\text{moles/cm}^2\text{s}) \quad (4.44b)$$

$$k_{fuel}^{perox} = 6,0 \cdot \exp(-10100/T_{fo}) \quad (\text{moles/cm}^2\text{s}\cdot\text{atm}) \quad (4.44c)$$

onde k_{fuel}^{perox} é a taxa de velocidade da reação (sendo considerada, conservativamente, a relação deduzida para sistema composto apenas por H_2O e H_2O_2) e T_{fo} é a temperatura na superfície do combustível (K).

Aplicando-se o balanço do H_2O_2 dado pela equação (4.44a) em condição quase estacionária, é possível determinar a fração molar do H_2O_2 como se segue:

$$perox0 = \frac{(Vapor0 \cdot R_{perox}) - (W_{oxic}^{perox} / e_{gap})}{(W_{oxifuel}^{perox} / e_{gap}) + (H0 \cdot k_{rec} P_g^2)} \quad (4.44d)$$

onde $Vapor0 = 1 - H0$ e supondo $perox0 \ll 1$.

Comparando a magnitude dos termos da equação (4.44d), observa-se que no numerador, a remoção do H_2O_2 pela oxidação do revestimento é desprezível em comparação com a produção desta espécie pela radiólise; também, no denominador, a recombinação é pequena comparada à reação do H_2O_2 com o combustível⁴⁴. Desta forma, para $H0 = 0$ (p. ex., na região axial do defeito primário e quando tempo = 0), a equação (4.44d) se reduz a

$$perox0 \approx \frac{e_{gap} \cdot R_{perox}}{k_{fuel}^{perox} \cdot P_g} \quad (4.44e)$$

Por outro lado, a situação muda em presença de hidrogênio, como anteriormente discutido. Embora, na faixa de temperaturas em que a vareta falhada opera, o hidrogênio (liberado na radiólise e na oxidação do revestimento da vareta pelo vapor) venha a ser absorvido, enquanto presente nos vazios internos à vareta, pode fortemente inibir a oxidação do UO_2 , devido à sua influência termoquímica sobre tal estequiometria e também devido à resistência do transporte do vapor ao longo do *gap* da vareta combustível falhada. Desta forma, para $H0 > 0$, a equação (4.44d) se reduz a

$$perox0 \approx \frac{Vapor0 \cdot R_{perox}}{H0 \cdot k_{rec} P_g^2} \quad (4.44f)$$

Esta relação confirma a proporcionalidade estabelecida na equação (4.43a).

A concentração do H_2O_2 na mistura gasosa é calculada para determinar sua pressão parcial (fração molar) ao longo do tempo.

Considerando-se as reações $2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$ e $H_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$ (equações (2.2b) e (3.5)), pode-se supor que a produção de H_2O_2 é igual à produção de hidrogênio R_{rad}^{net} , resultante da equação (4.42). Como a difusão do H_2O_2 é ignorada, a

concentração molar do H_2O_2 pode ser obtida através de um simples balanço de massa, como apresentado a seguir,

$$C_{perox1} = C_{perox0} + R_{radnet} \cdot \Delta t \quad (\text{moles } H_2O_2/\text{cm}^3) \quad (4.45)$$

onde C_{perox1} é concentração de H_2O_2 no intervalo de tempo corrente, C_{perox0} é a concentração de H_2O_2 na etapa de tempo anterior, Δt é a duração do intervalo de tempo (s).

A pressão parcial do H_2O_2 é definida por

$$p_{H_2O_2} = \frac{C_{perox0}}{C_t} P_g = p_{perox0} \cdot P_g \quad (4.46)$$

4.4.4. Produção de hidrogênio decorrente da oxidação do revestimento da vareta combustível pelo vapor

A reação de oxidação da superfície interna do revestimento foi definida na equação (2.1). Durante o processo de oxidação, uma fração do hidrogênio produzida é absorvida pelo *zircaloy* e o restante é liberado para dentro do *gap* da vareta fálhada, enriquecendo a atmosfera de vapor com hidrogênio.

A taxa de produção de hidrogênio a partir da reação de oxidação do revestimento de *zircaloy* é proporcional à oxidação da superfície interna do revestimento nas posições do *gap*, sendo dada por

$$R_{oxic} = \frac{f_{conv} \cdot w \cdot S_{oxi} (1 - h_{2pickup}) \cdot (Vapor0)^{0,01}}{h_{vgap}} \quad (\text{moles } H_2/\text{cm}^3\text{s}) \quad (4.47)$$

onde $f_{conv} = 2$, é um fator de conversão entre a formação de óxido e a produção de hidrogênio (levando em conta que 2 átomos de hidrogênio são liberados por átomo de oxigênio convertido a ZrO_2), w é a taxa de oxidação do revestimento (moles/cm²s), S_{oxi} é a área da superfície de oxidação (cm²), h_{vgap} é o volume do *gap* (cm³), $h_{2pickup}$ é a fração de absorção (*pickup*) do hidrogênio e $(Vapor0)^{0,01}$ é um fator empírico aplicado para representar o efeito do esgotamento (*starvation*) do vapor no processo de oxidação (segundo Kim et al. (1997), as taxas de oxidação decrescem com a redução da concentração molar de vapor abaixo de cerca de 1%). Equações similares são válidas também para as posições relativas aos *plena*.

O *pickup* do hidrogênio pelo revestimento depende de diversos fatores, incluindo o tipo de óxido formado, a composição pré-óxido do *zircaloy* e a temperatura, podendo variar de 100% durante a oxidação inicial até 5%, com uma média de 10 a 20% para *Zry-2* e *Zry-4* (Clayton, 1989). Para a modelagem desenvolvida, os seguintes parâmetros foram considerados:

- 10% para *liner* de Zr puro, com base nos resultados experimentais de Kim et al. (1997a);
- 20% para *Zr-2* e 15% para *Zr-4*, com base nos dados de referência do modelo de oxidação do revestimento da vareta combustível apresentado no MATPRO (Hagman et al., 1981).

⁴⁴ Estas aproximações analíticas são reproduções exatas de resultados numéricos, obtidos através de cálculo utilizando-se, para os termos das equações, valores típicos de varetas combustíveis fálhadas, conforme demonstrado por Olander et al., (1997).

Para modelar os termos de produção de hidrogênio no modelo de transporte de gás, a vareta combustível foi separada em três diferentes regiões: *plenum* inferior (*pll*), *plenum* superior (*plu*) e *gap*. A produção total de hidrogênio (R_{tot}) é determinada em função das fontes de geradoras nas seguintes posições:

- para o *gap*: $R_{tot} = R_{oxic} + R_{radnet}$
- para o *plenum* inferior (se houver): $R_{tot} = R_{oxicpll}$
- para o *plenum* superior: $R_{tot} = R_{oxicplu}$

4.5. Absorção de hidrogênio associada a hidretação massiva no revestimento

As reações apresentadas substituem o vapor por hidrogênio no volume interno livre da vareta combustível em função da temperatura local, da composição do material, da quantidade de vapor presente e da geometria local. A concentração de hidrogênio aumenta nas regiões distantes do defeito primário e são nestes locais que o critério de absorção de hidrogênio é atingido.

A formação de ZrH_2 no revestimento de *zircaloy* resulta da rápida absorção de hidrogênio a partir do *gap*. Antes que a hidretação massiva possa se desenvolver, dois importantes critérios devem ser satisfeitos: esgotamento (*starvation*) de oxigênio e quebra localizada da camada de óxido.

O esgotamento do oxigênio é requerido, já que o oxigênio (vapor) reage com o Zr formando uma camada de óxido que impede a absorção do hidrogênio pelo revestimento. Isto significa que uma pressão parcial crítica de hidrogênio deve ser atingida tal que possibilite a penetração do hidrogênio. De acordo com Montgomery e Rashid (1994), $p(H_2)/p(H_2O)$ varia na faixa de $10^3 - 10^4$. Mas, segundo Kim et al. (1997a), $p(H_2)/p(H_2O) = 2500$ e 200 , para as temperaturas de $350^\circ C$ e $400^\circ C$, respectivamente, e pressão de 70 atm.

A pressão parcial crítica de hidrogênio não é valor rigidamente fixo, mas variável em função da temperatura da mistura gasosa, a seguinte equação foi deduzida tendo por base os limites citados por Kim et al. (1997a):

$$ppcritH_2 = \frac{3,11649 \times 10^4 - 46T_{\text{ggap}}}{(3,11649 \times 10^4 - 46T_{\text{ggap}}) + 1} \quad \text{considerando} \quad ppcritH_2 = \frac{p(H_2)}{p(H_2) + p(H_2O)} \quad (4.48a)$$

$$starvation = 1 - ppcritH_2$$

e os seguintes critérios foram adotados:

$$0,99502 < ppcritH_2 < 0,9996 \quad \text{e} \quad 0,0004 < starvation < 0,00498 \quad (4.48b)$$

cujos valores, dentro desta faixa, variam em função da temperatura da mistura gasosa no *gap* e no *plenum*. Pressões de vapor abaixo do valor de esgotamento são insuficientes para reagir com o Zr e formar ZrO_2 .

Uma camada de ZrO_2 entre a atmosfera de hidrogênio e o *zircaloy* inibe o processo de absorção. A natureza protetora da camada de óxido é função da espessura da camada, sendo que, para uma pequena espessura, a exposição ao hidrogênio pode resultar em penetração localizada e subsequente absorção (Lunde, 1972). Como mencionado anteriormente, Une (1978) observou a ocorrência de um certo tempo de incubação para a absorção de hidrogênio, o qual

depende da espessura da camada de óxido. Montgomery e Rashid (1994) deduziram que mesmo sendo limitados os dados apresentados por Une, estes indicam que o incremento no tempo de incubação não é linear com o incremento na espessura de óxido e sim exponencial (FIG.4.4).

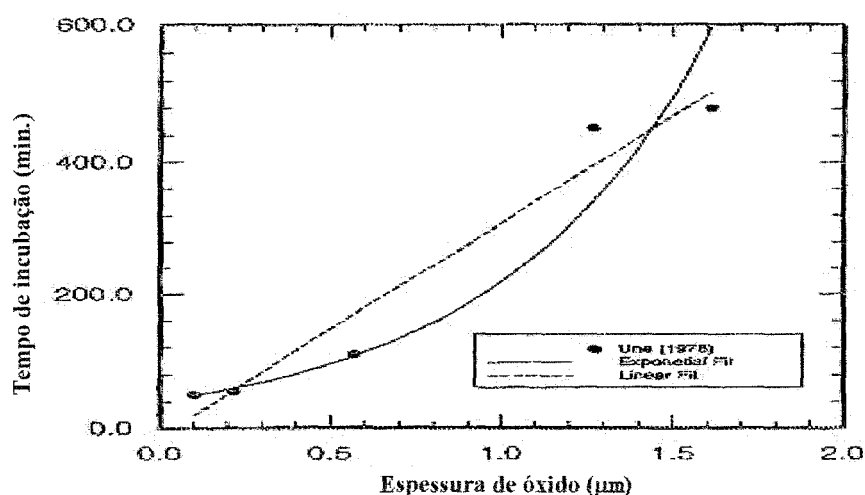


FIGURA 4.4 - Tempo de incubação para absorção de hidrogênio em função da espessura de ZrO_2 (Montgomery e Rashid, 1994)

A tendência sugere que períodos de incubação mais longos podem resultar numa espessura de óxido de 5 μm . Kim et al. (1997a, 1997b) comprovaram experimentalmente que espessuras na faixa de 1 a 3 μm atrasam ou impossibilitam completamente a absorção massiva em *liner* de esponja de Zr puro à 400 °C. Abaixo destes valores a presença da camada de óxido atrasa o início da absorção, a qual se inicia após um curto período de incubação.

O critério de espessura mínima protetora ($e\text{ZrO}_2\text{crit}$) de 5 μm para o filme de óxido é usado na modelagem para prevenir a absorção massiva de hidrogênio na superfície do revestimento. Tal valor foi considerado por possibilitar a simulação de tempos mais longos de incubação e, portanto, a situação mais “agressiva” a que estaria submetido o revestimento da vareta combustível.

Para regiões axiais do *gap* e no *plenum*, onde ambos os critérios são satisfeitos (espessura do $\text{ZrO}_2 < e\text{ZrO}_2\text{crit}$ e pressão parcial do hidrogênio $\geq pp\text{crit}$), inicia-se a absorção massiva de hidrogênio a uma taxa suficiente para saturar a superfície de absorção.

4.6. Fluxo de hidrogênio no revestimento no processo de hidratação massiva

O hidrogênio absorvido pela parede interna do revestimento se difunde em direção à superfície externa devido ao gradiente de concentração de hidrogênio e ao gradiente de temperatura. Esta redistribuição resulta no crescimento do *sunburst* quando a concentração de hidrogênio excede a solubilidade terminal nas distâncias a partir da superfície de absorção. Enquanto o fluxo a partir da superfície interna do revestimento continuar a suprir hidrogênio, o precipitado de hidreto continuará a crescer em direção à superfície externa.

O perfil característico do *sunburst* de hidreto (semi-esférico) indica que a difusão de hidrogênio emana a partir de um ponto de origem na superfície interna do revestimento. Além

disto, tal perfil sugere que a área de absorção é consideravelmente menor que o tamanho aparente de um *blister* observado em micrografias (Montgomery e Rashid, 1994).

Como um método aproximado para representar o efeito de volume no crescimento do *sunburst*, é recomendável a aplicação de um modelo de difusão em coordenadas esféricas (não incluso neste trabalho), com origem na superfície interna do revestimento. Uma esfera equivalente com raio máximo igual à espessura do revestimento pode ser usada neste modelo geométrico, cuja representação esquemática é apresentada na FIG.4.5.

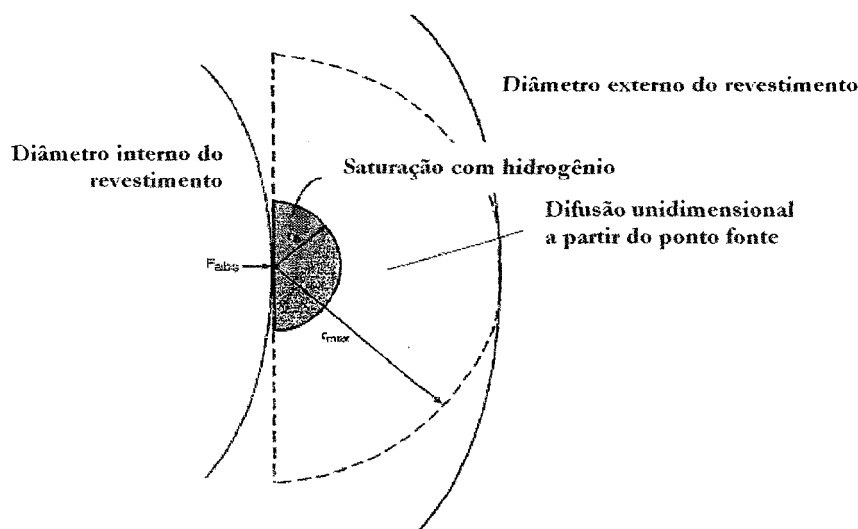


FIGURA 4.5 - Representação do modelo de crescimento de *sunburst* de hidreto

As condições do hidrogênio no *gap* produzirão a saturação imediata da superfície de absorção quando a hidretação massiva se iniciar. Isto significa que a condição de contorno da superfície interna do revestimento será uma concentração no valor de saturação (16200 ppm H), representando o ponto-fonte de hidrogênio enquanto o processo de absorção estiver ativo. Como o *blister* de hidreto cresce, a superfície de saturação se difundirá a partir do ponto-fonte e migrará através do revestimento. Para posições menores que r_b , o conteúdo de hidrogênio é igual ao valor de saturação. A condição de contorno de fluxo zero é empregada na superfície externa do revestimento.

O fluxo de hidrogênio absorvido através da superfície interna do revestimento durante o processo de hidretação massiva é requerido para interagir com o modelo de transporte axial, o qual é obtido pela determinação do fluxo difusional no revestimento no contorno de saturação r_b , pela equação deduzida por Sawatzky (1960):

$$J_{hidretc} = -D_h \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_b - \left. \frac{Q^* D_h C}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dr} \right|_b$$

onde D_h é o coeficiente de difusão do hidrogênio no *zircaloy*, C é a concentração de hidrogênio, T é a temperatura nas posições radiais do revestimento, R é a constante dos gases perfeitos e Q^* é o calor de transporte.

Este valor é equivalente à seguinte representação:

$$F_{hidretc} = \frac{\Delta H_{abs}}{2 \cdot \Delta t \cdot A_{abs}} \quad (4.49)$$

$$\Delta H_{abs} = (pp_{crit} - pp_{term}) \cdot C_t \cdot h_v \quad (4.50a)$$

$$A_{abs} = S_{oxi}/fit \quad (4.50b)$$

onde ΔH_{abs} é a quantidade máxima de hidrogênio se difundindo em cada região axial do *gap* e no *plenum* (moles), Δt é a duração do intervalo de tempo (s), A_{abs} é a área efetiva de absorção associada ao *sunburst* em cada região axial do *gap* e no *plenum* (cm²) e pp_{term} é a pressão parcial de hidrogênio na condição terminal de absorção massiva (igual a 0,99502, valor adotado por ser equivalente a $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 200$, segundo a equação (4.48b)) e h_v é o volume livre de cada região axial do *gap* e no *plenum* (cm³).

A área efetiva da superfície de absorção de hidrogênio associada a um *sunburst* de hidreto foi considerada como sendo equivalente a uma fração da área da superfície do revestimento (S_{oxi}) em cada região axial do *gap* e no *plenum*, tal que o fluxo de absorção massiva de hidrogênio resulte em $\sim 0,5 \times 10^{-7}$ a $4,6 \times 10^{-7}$ moles $\text{H}_2/\text{cm}^2\text{s}$, em concordância com os resultados experimentais obtidos por Kim et al. (1997a).

4.7. Taxa de oxidação da superfície interna do revestimento

A cinética da reação de oxidação do *zircaloy* tem sido estudada nos ambientes de vapor e de água líquida, sendo bem estabelecida para as condições da superfície externa do revestimento da vareta combustível (IAEA, 1993, 1999).

A taxa de reação da superfície interna do revestimento é dependente da temperatura, da composição do material do revestimento e da quantidade de espécies reativas presentes no *gap*. Segundo Lewis et al. (1993), na faixa de temperaturas variando de 523 - 673 K, o processo de corrosão do *zircaloy* começa com a formação de uma fina camada protetora de óxido que cresce obedecendo a uma lei cúbica (período de pré-transição), até que uma certa espessura seja atingida (transição), quando então trincas se desenvolvem na estrutura do filme de óxido. Estas trincas possibilitam fácil acesso do oxigênio na interface metal-óxido, resultando num regime que se caracteriza por uma cinética segundo lei de formação linear (período pós - transição).

Na metodologia ora apresentada, optou-se pela utilização das equações das constantes de velocidade de reação desenvolvidas pela Siemens/KWU (Stehle et al., 1984), em conformidade com os modelos cinéticos de ganho de peso para revestimento de *Zry-4* de vareta combustível falhada em ambiente PWR, deduzidos por Lewis et al. (1993):

✓ as cinéticas de ganho de peso são dadas pelas seguintes equações,

$$\text{se } w \leq w_{trans} \quad w = (F \cdot w_{o_{pre}} \cdot t)^{1/3} \quad (4.51a)$$

$$\text{se } w > w_{trans} \quad w = w_{o_{pos}} F (t - t_{trans}) + w_{trans} \quad (4.51b)$$

onde w é o ganho de peso por unidade de área do *Zry-4* reagindo com o vapor (g/cm²), w_{trans} é o ganho de peso por unidade de área do *Zry-4* reagindo com o vapor na fase de transição, $w_{o_{pre}}$ é a constante da velocidade de reação na pré-transição, $w_{o_{pos}}$ é a constante de velocidade de reação na pré-transição, F é um fator de ajuste, t é o tempo de exposição (s).

t_{trans} é o tempo de exposição para a transição, T_{ci} é a temperatura na superfície interna do revestimento (K).

- ✓ o tempo de exposição do revestimento para que o regime de transição seja alcançado é dado por,

$$t_{trans} = 8,64 \times 10^4 (6,5 \times 10^{11} \exp(-0,035 T_{ci}) / F \quad (s) \quad (4.52)$$

Segundo Lewis et al. (1993), o fator de ajuste para corrosão da superfície interna do revestimento de varetas combustíveis falhadas é maior que o observado durante a corrosão pelo lado externo do revestimento em reatores PWR ($F = 1$ a 3). A seguinte relação foi considerada para PWR:

$$F = \left(LHR \cdot \frac{3}{500} \right) \cdot 10^{-7} \quad (4.53)$$

As constantes de velocidade de reação para formação de óxido por corrosão de *zircaloy* usada na metodologia são expressas como uma função de *Arrhenius* da temperatura pelas seguintes equações (Stehle et al., 1984):

$$wo_{pre} = A \exp\left(-\frac{B}{R_u \cdot T_{ci}}\right) \quad (g^3 O_2/cm^6s) \quad (4.54a)$$

$$wo_{pos} = C \exp\left(-\frac{D}{R_u \cdot T_{ci}}\right) \quad (g O_2/cm^2s) \quad (4.54b)$$

onde A, B, C, D são constantes experimentais ($A = 5,9185 \times 10^{-7} g^3 O_2/cm^6s$; $C = 0,25573 g O_2/cm^2s$; $B = 32269 cal/mol$; $D = 28200 cal/mol$).

A taxa de corrosão do revestimento de *Zry-4* da vareta combustível falhada irradiada em ambiente PWR pode então ser expressa segundo as seguintes equações:

$$\text{se } t \leq t_{trans} \quad \frac{dMZr}{dt} = (Vapor0)^{0,01} \cdot \frac{(wo_{pre} F)^{1/3} \cdot t^{-2/3}}{3} \quad (4.55a)$$

$$\text{se } t > t_{trans} \quad \frac{dMZr}{dt} = (Vapor0)^{0,01} wo_{pos} F \quad (4.55b)$$

$$\text{se } Vapor0 < starvation \quad \frac{dMZr}{dt} = 0 \quad \text{e} \quad w = 0 \quad (4.55c)$$

onde $(Vapor0)^{0,01}$ é um fator que leva em conta o esgotamento do vapor. O critério de esgotamento do vapor (*starvation*) também foi atendido, pois que ao ser atingida a pressão parcial crítica o processo de oxidação cessa e assim, a produção de hidrogênio também cessa devido ao esgotamento do oxigênio.

Supõe-se que a espessura da camada de óxido está relacionada com o ganho de peso através da constante de *Pilling-Bedworth* (i.e., volume de óxido formado por unidade de volume de metal consumido), tal que

$$eZrO_2 = PillBed \left(\frac{w}{densclad} \right) \left(\frac{wt_{Zr}}{wt_{O_2}} \right) \quad (cm) \quad (4.56)$$

onde $PillBed = 1,56$ (para ZrO_2), $densclad$ é a densidade do revestimento ($= 6,49 g/cm^3$ para *Zry-4*), wt_{Zr} é o peso molecular do Zr ($91,22 g/mol$), wt_{O_2} é o peso molecular do O_2 ($32 g/mol$).

4.8. Metodologia aplicada para simulação do desempenho de varetas combustíveis falhadas durante a fase de incubação da degradação

A análise de uma vareta combustível falhada deve considerar toda sua vida operacional, incluindo o histórico de irradiação antes e após a ocorrência da falha primária, pois os efeitos físico-químicos que ocorrem durante a degradação são influenciados pelo papel exercido pela potência sobre o estado termomecânico do revestimento. Apenas desta maneira o comportamento de uma vareta combustível falhada pode ser modelado, de modo a determinar as condições que podem resultar na sua degradação.

A metodologia desenvolvida para análise foi separada em duas etapas: simulação do desempenho da vareta combustível no período pré-falha primária e simulação do desempenho da vareta combustível no período pós-falha primária. Cada uma das etapas é sucintamente descrita a seguir.

4.8.1. Simulação do desempenho no período pré-falha primária

Nesta etapa é simulado o comportamento da vareta combustível nas condições operacionais que antecedem a ocorrência da falha primária.

Para isto, faz-se necessário consolidar o histórico real de potência a que a vareta foi submetida nesse período de tempo, já que o desempenho do combustível é influenciado pelas condições operacionais que antecedem o ingresso de vapor dentro da vareta.

Dentro de um ciclo operacional do reator, a história de potência típica pode conter mais de 50 diferentes pontos de estado. Devido a limitações de recursos computacionais, o histórico real de potência deve ser consolidado numa história representativa que reproduza uma história de queima do combustível consistente e capture as importantes mudanças de potência que possam influenciar no desempenho da vareta combustível. Desde que uma fração significativa dos pontos de estado se refere a mudanças menores no perfil de potência da vareta, a história de potência para um ciclo foi reduzida para cerca de 20 etapas. A redução consiste em selecionar os pontos da história de potência que contornem a potência real.

Para a realização da simulação de desempenho pré-falha primária, o código de desempenho do combustível FRAPCON-3 (Berna et al., 1997), que modela o comportamento termomecânico de uma vareta combustível íntegra (isenta de falha) em ambiente LWR, é utilizado.

O objetivo desta etapa é determinar a espessura do *gap* e os parâmetros térmicos decorrentes do histórico de potência e do grau de queima da vareta combustível em análise, usando esses valores como dados de entrada no programa DEGRAD-1.

A título de exemplo de aplicação desta etapa do método, são apresentados a seguir os critérios utilizados nos estudos de caso realizados para diferentes varetas combustíveis falhadas que apresentaram algum grau de degradação, irradiadas durante os ciclos operacionais 4, 5 e 6 no reator Angra-1:

- ✓ Para os ciclos 4 e 6 do reator Angra-1, além do grau de queima acumulado pelo combustível, foram disponibilizados a posição do elemento combustível no núcleo (ANEXOS 1 e 2), o histórico porcentual da potência do reator e o nível de atividade do refrigerante no sistema primário (ANEXOS 4 a 6). Para o ciclo 5, como a única informação disponível era o grau de queima, supôs-se que a vareta tenha operado a uma potência linear (LHR) de 148 W/cm durante todo o ciclo, considerando-se as variações operacionais de potência, pertinentes aos períodos de partida e parada da planta.
- ✓ Para as varetas combustíveis irradiadas por um único ciclo, foram considerados os fatores axiais de potência em função do comprimento ativo para operação BOL (início de vida) da vareta, conforme definidos no FSAR do reator Angra-1 (Furnas, 1997). Para as varetas combustíveis irradiadas por dois ciclos consecutivos, foram utilizados os fatores axiais de potência relativos à operação BOL de 2º ciclo definidos no FSAR. Isto permitiu a caracterização do histórico de potência (reduzido) a que a vareta foi submetida para calcular seus efeitos sobre o estado da mesma.
- ✓ De modo a se atingir o grau de queima definido no final do ciclo, a LHR foi deduzida em função dos seguintes parâmetros:
 - potência linear média nominal, $LHR_{m\acute{e}dia} = 180 \text{ W/cm}$ (Perrotta, 1999);
 - fator de pico de potência linear nominal, $(LHR_{max}/LHR_{m\acute{e}dia}) = 2,34$ (Perrotta, 1999).
- ✓ A relação entre a potência do elemento combustível (relativa à sua posição de irradiação na configuração do núcleo do reator) e a potência do núcleo foi estabelecida utilizando-se fatores de posição que consideram a simetria dos quadrantes do núcleo (FIG.4.6).

	1	2	3	4	5	6	7	
180° (Sul)	0,61	0,87	1,13	1,39	1,65	1,91	2,17	0° (Norte)
	0,61	0,87	1,13	1,39	1,65	1,91	1,91	E
		0,87	1,13	1,39	1,65	1,65	1,65	F
		0,87	1,13	1,39	1,39	1,39	1,39	G
			1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	H
				0,87	0,87	0,87	0,87	I
						0,61	0,61	J

FIGURA 4.6 – Fatores de posição dos elementos combustíveis no quadrante sudeste do núcleo do reator Angra-1

Exemplos de resultados da simulação através do código FRAPCON-3, referentes ao desempenho da vareta combustível VC G16A01 na condição isenta de falha, considerando o histórico consolidado para os ciclos operacionais 5 e 6 do reator Angra-1, são apresentados nas figuras do APÊNDICE A.

4.8.2. Simulação do desempenho da vareta combustível no período pós-falha primária

Nesta etapa, é simulado o comportamento da vareta combustível nas condições operacionais após ocorrência da falha primária, utilizando-se para isto o programa DEGRAD-1, que modela as cinéticas dos processos químicos atuantes na fase de incubação da degradação da vareta falhada em ambiente PWR. O programa DEGRAD-1 foi elaborado com base na modelagem proposta anteriormente neste capítulo.

4.8.2.1. Estabelecimento dos parâmetros de inicialização do programa DEGRAD-1

A simulação da fase de incubação da degradação de varetas combustíveis falhadas tem início a partir do momento hipotético da ocorrência (ao longo do ciclo operacional do reator) e com o estabelecimento da posição axial da falha primária na vareta combustível.

Os parâmetros para inicialização requeridos pelo programa DEGRAD-1 são obtidos através dos resultados da simulação pré-falha primária pelo FRAPCON-3 (etapa anteriormente descrita), com referência ao tempo da ocorrência da falha primária. São os seguintes:

- pressão e temperatura nominal do refrigerante;
- densidade do vapor no *gap*;
- densidade do *Zry-4* do revestimento da vareta combustível;
- altura nominal do *plenum* superior;
- altura ativa nominal da vareta;
- raio nominal da pastilha combustível;
- espessura nominal do revestimento da vareta combustível;
- volume livre do *plenum* superior a quente;
- expansão estrutural radial da pastilha combustível nas regiões axiais do *gap*;
- espessura radial do *gap* nas regiões axiais;
- potência linear axial da vareta;
- temperatura na superfície externa da pastilha, nas superfícies interna e externa do revestimento da vareta nas regiões axiais do *gap* e *plenum* superior, já considerando o efeito de deposição de *crud* e de ZrO_2 sobre a superfície externa do revestimento.

O número de regiões axiais discretizadas a ser utilizada na simulação pós-falha primária pelo programa DEGRAD-1 deve ser igual ao valor utilizado na simulação pré-falha primária pelo código FRAPCON-3.

4.8.2.2. Estabelecimento de premissas e parâmetros para execução do programa DEGRAD-1

As seguintes premissas são observadas nesta etapa da simulação:

- a) simulação dos valores de potência axial da vareta que reproduzam as condições de regime estacionário e de transientes de potência mais representativas ao longo do ciclo de irradiação com base nos resultados obtidos através do FRAPCON-3;
- b) a parede interna do revestimento foi considerada isenta de oxidação e hidratação no momento da falha primária;

- c) a pressão interna é considerada como sendo igual à pressão do sistema primário do reator e aceita-se a hipótese de que o *gap* é instantaneamente preenchido com vapor no momento da abertura do defeito primário;
- d) um tamanho mínimo eficaz para transporte de gás é empregado quando do fechamento do *gap*, representando a relocação parcial do volume do *gap* dentro das rachaduras do combustível e a desigualdade entre os pontos de contacto entre a pastilha e o revestimento da vareta; um valor de 20 μm é usado, baseado em resultados de medidas experimentais de fluxo de gás no HBWR como parte do OECD-HRP (Olander et.al., 1997a);
- e) a espessura crítica da camada de óxido depositada sobre a superfície interna do revestimento da vareta foi considerada como sendo igual a 5 μm ;
- f) os critérios estabelecidos nas equações (4.48a-b) para pressão parcial crítica de hidrogênio para absorção massiva são atendidos;
- g) o desempenho térmico e a variação dimensional da coluna de pastilhas, *gap* e revestimento da vareta (em função da condutividade térmica da camada de óxido, da mistura gasosa no *gap* e do *Zry-4*) são calculados utilizando-se modelos estabelecidos no MATPRO.

Alguns parâmetros são requeridos durante a modelagem pós-falha primária através da simulação pelo programa DEGRAD-1. Tais dados são obtidos através dos resultados da simulação da vareta combustível pelo FRAPCON-3, mas neste caso, considerando-se a vareta combustível na condição isenta de qualquer falha durante todo o período de tempo do ciclo operacional. São os seguintes:

- potência axial da vareta;
- temperatura axial da parede externa do revestimento;
- espessura do *gap*.

4.8.2.4. Programa-fonte e aplicação do DEGRAD-1

A modelagem matemática do programa DEGRAD-1 foi elaborada na linguagem Fortran IV. O programa-fonte, desenvolvido para um caso típico de degradação de vareta PWR, é apresentado no APÊNDICE B.

Os resultados da aplicação do programa DEGRAD-1 em estudos de caso de degradação realizados para diferentes varetas combustíveis falhadas irradiadas durante os ciclos operacionais 4, 5 e 6 no reator Angra-1 são apresentados e discutidos no próximo capítulo deste trabalho (vide item 5.5).

5. ANÁLISE DE CAUSA E EFEITO DE DEFEITOS E FALHAS SECUNDÁRIAS EM VARETAS COMBUSTÍVEIS PWR

Uma ampla análise dos mecanismos atuantes na degradação da vareta combustível falhada em ambiente PWR é apresentada neste capítulo. O cenário é direcionado para casos reais de varetas combustíveis falhadas, submetidas a diferentes níveis de potência, em diferentes graus de queima, em regime estacionário e em transientes operacionais normais do reator Angra-1.

A metodologia de análise utiliza as medidas da atividade no refrigerante do SRR, as observações obtidas durante os exames visuais e as indicações dos testes de *sipping* realizados no descarregamento dos elementos combustíveis. Estas informações são complementadas com a análise dos resultados da simulação do comportamento pós-falha do combustível irradiado através do programa DEGRAD-1.

5.1. Identificação de falha através da monitoração da atividade

Em vista das conseqüências potencialmente sérias da degradação de uma vareta falhada (aumento da contaminação da planta, redução de potência, parada prematura do reator) é importante reconhecer as tendências da atividade liberada levando a tal evento, de maneira que ações corretas sejam rapidamente tomadas.

5.1.1. Mecanismos de liberação de produtos de fissão em vareta combustível falhada

A falha de uma vareta combustível é rapidamente notada pela análise da espectrometria dos raios- γ de amostras da água do primário.

Cerca de 5% dos gases de fissão presentes no interior da vareta será liberada rapidamente para o refrigerante no momento da falha primária. Além do gás de enchimento e dos gases de fissão, os produtos de fissão solúveis em água (p.ex., Cs e I) também serão liberados para o refrigerante (Olander, 1976).

Após tal evento, enquanto a vareta combustível falhada operar à potência constante, apenas uma pequena fração de Cs e I é liberada para o refrigerante (a maior parte permanece depositada sobre a superfície das pastilhas combustíveis ou sobre a superfície interna do revestimento da vareta).

Durante os transientes operacionais do reator, as temperaturas mais elevadas no combustível e a oxidação do UO_2 pelo vapor podem acentuar a liberação de gases de fissão, resultando numa importante contribuição convectiva. Os isótopos de meia-vida curta parecem ser mais susceptíveis às mudanças de potência do reator, podendo ocorrer aumento nas concentrações dos gases nobres (^{133}Xe , ^{85m}Kr) detectados no refrigerante durante rampas de potência.

Durante o desligamento do reator, a redução na potência provoca um decréscimo da pressão no *gap*. Isto permite que uma quantidade adicional de refrigerante flua para dentro da vareta através do defeito no revestimento da vareta combustível. A água no interior da vareta

permanecerá como fase líquida (temperatura no *gap* diminui para valores abaixo da temperatura de saturação do refrigerante) e lixiviara os depósitos de produtos de fissão solúveis. Estes produtos, então dissolvidos, migrarão ao longo do *gap* para a posição do defeito, e daí para o circuito primário por transporte difusional, resultando em aumento de atividade no refrigerante do circuito primário. Apenas os isótopos solúveis são liberados para o refrigerante, pois a água presente no *gap* impede a liberação dos gases nobres, que ficam bloqueados no topo da vareta ou então nas trincas da pastilha combustível devido aos efeitos de tensão superficial. Durante o período de desligamento do reator, a concentração de ^{131}I no refrigerante do SRR tende a aumentar constantemente, em contraste com os gases nobres de fissão, cuja concentração decresce como resultado de seu decaimento radioativo.

Também é possível observar o fenômeno durante o retorno a operação. Durante o estado de potência reduzida, o *gap* se torna saturado com produtos de fissão dissolvidos, o nível de atividade aumenta tanto para o iodo como para os gases nobres com os isótopos de meia-vida mais curta exibindo um maior incremento. Com o aumento da potência (o combustível se expande por efeitos térmicos e o tamanho do *gap* se reduz), a expansão do refrigerante interno à vareta provoca a expulsão de algum iodo e céscio para fora da vareta. Ocorre adicional liberação de gases nobres do combustível para o *gap* devido ao efeito térmico sobre o trincamento das pastilhas durante a partida, sendo os gases expelidos para fora da vareta, após a água presente no *gap* ter se vaporizado (Lewis et al., 1990a, 1993).

Embora o sistema de purificação da água do SRR controle a atividade dos produtos solúveis de fissão para nuclídeos de meia-vida longa, sua concentração em estado estacionário pode contaminar os componentes do reator e causar dificuldades durante a recarga e manutenção do reator. A característica geral da degradação de varetas combustíveis falhadas é o desenvolvimento de novos defeitos, geralmente resultado da hidratação secundária que ocorre algum tempo após o defeito primário ter ocorrido. O tamanho do defeito gerado pode ser suficientemente grande para que partículas do combustível sejam liberadas para o refrigerante (*tramp uranium*), aumentando assim, drasticamente, o nível de atividade. Durante o ciclo operacional do reator existe a tendência destas partículas se distribuírem por todo o núcleo, podendo se depositar, principalmente, na superfície externa das varetas combustíveis adjacentes e em outros elementos combustíveis, e então, continuarem a produzir produtos de fissão. Isto resulta no carregamento de produtos de fissão para ciclos subseqüentes, complicando a monitoração dos níveis de atividade do refrigerante.

5.1.2. Monitoração da atividade e indicadores

A avaliação da atividade do refrigerante do SRR é a primeira etapa no processo de avaliação da confiabilidade do combustível, já que a monitoração da atividade de isótopos de produtos de fissão selecionados⁴⁵ fornece informações sobre o desempenho do combustível em operação. A partir destes dados, é possível identificar o momento da ocorrência da falha, estimar o número aproximado e o tipo de falhas e prever, aproximadamente, a exposição do combustível falhado (Castanheira e Perrotta, 1998).

Cabe ressaltar que os indicadores importantes na monitoração da origem e progressão da degradação do combustível não são os mesmos que são tipicamente utilizados para a determinação da ocorrência de um defeito primário. Aliás, os indicadores confiáveis de defeitos primários, geralmente, dependem de técnicas para remover a contribuição advinda da atividade por *tramp uranium*, num esforço para isolar a liberação pelo defeito nos BG no núcleo. A monitoração apropriada dos indicadores da atividade por *tramp uranium*, possibilita até certo ponto a identificação prematura da evolução da degradação da falha e, conseqüentemente, a projeção do nível de atividade que será atingido no final do ciclo.

A capacidade de distinguir entre as liberações geradas por *tramp uranium* e aquelas oriundas apenas de varetas falhadas, sem perda de material combustível para o SRR, é essencial na avaliação do desempenho do combustível em operação (p.ex., o aumento na liberação de produtos de fissão, a partir de ambos, pode indicar o aparecimento de um grande defeito aberto; por outro lado, a liberação constante por *tramp uranium*, acompanhada pelo incremento da liberação de gases nobres e de produtos solúvel de fissão de meia-vida mais longa, poderia indicar um crescimento no número de pequenos defeitos). Pela experiência tem-se verificado que a liberação (corrigida pelo *yield*) de isótopos de meia-vida curta (¹³⁴I e ¹³⁸Xe) é um bom indicador para a presença de *tramp uranium* no núcleo. Já a liberação dos isótopos de meia-vida mais longa ocorre, principalmente, devido a pequenas falhas na vareta e os efeitos da contaminação por urânio podem ser ignorados para estes isótopos, desde que um caso de degradação grave não esteja presente. O actínido ²³⁹Np, produzido como resultado de captura de nêutrons no ²³⁸U, pode também ser utilizado como um bom indicador das condições de degradação do combustível e perda significativa de combustível para o refrigerante do circuito primário.

⁴⁵ Os núclídeos usados para diagnóstico, por serem facilmente mensuráveis através de espectrometria dos raios-γ na água do SRR, podem ser classificados em cinco categorias (Leuthrot et al., 1992): gases com meia-vida longa - ¹³³Xe (5,25 dias), ^{133m}Xe (2,19 dias); gases com meia-vida intermediária - ¹³⁵Xe (9,10 horas); gases com meia-vida curta - ^{85m}Kr (4,48 horas), ⁸⁷Kr (76,3 min), ⁸⁸Kr (2,84 horas), ¹³⁸Xe (14,1 min); iodo com meia-vida longa - ¹³¹I (8,02 dias), ¹³³I (20,8 horas); iodo com meia-vida curta - ¹³²I (2,3 horas), ¹³⁴I (53 min), ¹³⁵I (6,61 horas).

Em geral, o número estimado de falhas pode ser calculado com base na atividade do ^{131}I pelo uso de uma taxa de liberação global da vareta falhada⁴⁶, mas uma estimativa mais precisa é possível através de modelos analíticos e códigos computacionais⁴⁷ (Castanheira, 1998).

Uma característica importante de tais códigos é que tentam extrair um considerável número de informações a partir de uma pequena quantidade de dados de entrada. Cabe lembrar

⁴⁶ Estimativas grosseiras do número de varetas falhadas podem ser obtidas simplesmente pela divisão da atividade do núcleo pelos valores médios da atividade no SRR. Em PWR, tal avaliação de falha vem sendo historicamente desenvolvida, utilizando-se a atividade do ^{131}I . Dentre os métodos utilizados, destaca-se o indicador de confiabilidade do combustível (ICC) da INPO/WANO (Furnas, 1988; Chapot, 1988). Alguns autores alegam que apenas os gases de fissão deveriam ser utilizados com razoável precisão de resultados. Através da experiência, verificou-se que modelos baseados em gases nobres, realmente, são mais precisos que aqueles baseados nas taxas de iodo. Devido à sua inércia química e facilidade de liberação (o escape dos gases nobres é governado apenas por fatores físicos, tais como difusão e tamanho do defeito, ao contrário do escape de outros produtos de fissão, que é também influenciado por seu comportamento físico-químico: solubilidade, volatilidade, afinidade química), o uso dos gases de fissão para avaliar a confiabilidade do combustível em PWR vem aumentando. A melhor indicação prévia de falha é um aumento na atividade do ^{133}Xe . Qualquer incremento significativo, acima do BG, ou qualquer incremento permanente no valor estacionário, pode ser considerado como uma presença de falha (IAEA, 1998).

⁴⁷ Devido à potência de operação das varetas combustíveis falhadas, a natureza e o tamanho dos defeitos variam significativamente e maior precisão na estimativa pode ser obtida pela análise das tendências das atividades dos produtos de fissão, individualmente, e usando modelos baseados em princípios físicos (Castanheira e Perrotta, 1998). Todos os modelos para estimativa do número de varetas combustíveis falhadas no núcleo de um reator usam modelos analíticos que descrevem a atividade liberada em varetas falhadas e são baseados nos mesmos fundamentos de comportamento dos produtos de fissão, diferindo apenas no modo de aplicação para identificar e avaliar os defeitos. A liberação de atividade é dividida em duas partes: a taxa de liberação a partir do combustível e a taxa de liberação da vareta para o refrigerante. Os coeficientes utilizados são determinados por cálculos teóricos ou empiricamente, a partir de bancos de dados sobre a atividade do refrigerante, para os quais o número de varetas vazando em cada ciclo operacional foi bem caracterizado. Nestes modelos, a liberação da atividade é geralmente caracterizada pela razão R/B entre a taxa de liberação e a taxa de produção de produtos de fissão de certa espécie liberados pelo número de varetas combustíveis falhadas e a partir do *tramp uranium* depositado sobre os elementos

combustíveis $R/B = X \frac{E}{\lambda + E} F_c + C$, onde X é o número de varetas falhadas; E é a constante da taxa de escape dos produtos de fissão do combustível para o *gap* (s^{-1}); λ é a constante de decaimento radioativo (s^{-1}); F_c é a fração de liberação dos produtos de fissão a partir do combustível (depende do coeficiente de difusão no combustível e da constante de decaimento radioativo); C é a fração de liberação a partir da contaminação superficial pelo urânio. Em geral, a difusão parece ser o fator dominante de transporte na ausência de qualquer flutuação de pressão no refrigerante do SRR (uma aproximação fenomenológica tem sido considerada para este processo baseado na teoria cinética de primeira ordem).

Um número considerável de modelos matemáticos foi proposto para descrever o comportamento do transporte dos produtos de fissão no *gap* de uma vareta combustível falhada durante as condições de operação normal do reator. Helstrom (1956 *apud* Lewis et al., 1993b) sugeriu que o processo determinante da taxa de transporte no *gap* é a difusão atômica de gases de fissão dentro de um ambiente volumétrico de vapor. O modelo empírico de Allison e Rae (1965 *apud* Lewis et al., 1993b) estimou o efeito do comprimento de percurso axial na retenção dos gases nobres radioativos. Em outros tratamentos, uma taxa de processo de primeira ordem foi aceita como hipótese, onde a liberação para o refrigerante era proporcional ao inventário total *gap* (a constante de proporcionalidade foi definida como um coeficiente de taxa de escape). Adicionalmente, a retenção química do iodo, presumivelmente na superfície interna do revestimento da vareta, foi modelada considerando adsorção isotérmica. Esta última aproximação fornece a base do código PROFIP (EDF) para determinação do número de varetas combustíveis falhadas em reatores PWR, baseado na análise da atividade do refrigerante (Beslu, 1979). O tratamento de Kalfsbeek (1983) também considerou a difusão competitiva e processos de transporte por convecção para varetas combustíveis em BWR. Modelos considerando etapas múltiplas (Zänker, 1989, 1991; Burman et al., 1991), consideram a liberação de produtos de fissão a partir da matriz combustível e a partir da interface combustível-revestimento usando coeficiente de taxa de escape separados. Baseado em programas experimentais realizados dentro do reator, Lewis (1990, 1993) proporcionou um melhor entendimento sobre a fonte de liberação dentro do *gap* para varetas combustíveis de reatores CANDU, onde a difusão é o processo de liberação predominante a partir do combustível: os coeficientes para transporte no *gap* foram também avaliados considerando tanto o modelo de difusão, quanto um modelo cinético de primeira ordem. Mais recentemente, o modelo cinético de Burman et al. (1991) foi utilizado no código CHIRON (EPRI) para estimativa do número de varetas combustíveis falhadas em reatores PWR e BWR (Beyer, 1989, 1991).

que a atividade do refrigerante é composta de todas as falhas presentes no combustível do núcleo do reator, sejam elas grandes ou pequenas e a maioria dos combustíveis falhados estão operando em diferentes níveis de potência. Além disto, as previsões de falha requerem dados amostrados durante operação em regime estacionário. Assim sendo, estimativas mais precisas do número de varetas com liberação de produtos de fissão no núcleo são baseadas em medidas de atividade obtidas após algumas semanas de operação do núcleo à potência constante, depois do evento de falha, de modo a permitir que as atividades se estabilizem.

A limitação destes modelos empíricos de falha em varetas combustíveis está relacionada com a impossibilidade de modelar grandes variações quanto às potências das varetas e o tamanho de defeitos. Eles fornecem uma predição aceitável do número de varetas falhadas quando estas trabalham em potências próximas à média do núcleo e quando os defeitos são de tamanho pequeno (precisão das estimativas dentro de um fator de 2). Porém, quando a potência das varetas falhadas é muito maior ou menor que a média do núcleo ou quando os defeitos são de grande tamanho, os modelos empíricos poderão super ou sub dimensionar o número de falhas (Castanheira e Perrotta, 1998).

Não é objetivo deste trabalho ampliar e detalhar o tema sobre liberação de produtos de fissão em varetas combustíveis falhadas e estratégias de monitoração de atividade. Tais temas têm sido estudados em profundidade por renomados pesquisadores desde a década de 80 (p.ex., Beslu, 1979; Lewis, 1987; Lewis et al., 1990, 1995; Zänker, 1989, 1991; Beyer, 1989, 1991; Burman et al., 1991; White e Turnbull, 1994) estando reconhecidamente bem desenvolvidos.

5.1.3. Níveis de atividade no reator Angra-1

O relato comentado dos resultados dos testes de *sipping* das varetas combustíveis estudadas neste trabalho e da monitoração da atividade liberada para o refrigerante do SRR realizada durante os ciclos de irradiação 4 e 6 do reator Angra-1 é apresentado.

5.1.3.1. Monitoração da atividade do refrigerante durante operação do reator Angra-1

A operação segura de um reator quando da existência de varetas combustíveis falhadas depende de muitos fatores, incluindo a exposição do operador e a disposição de rejeitos radioativos. Foi demonstrado que o limiar para operação segura não necessariamente coincide com a estratégia de operação econômica e que paradas prematuras e remoção de varetas falhadas pode ser uma opção mais viável. Através de um levantamento estatístico de falha em combustíveis irradiados em reatores dos EUA verificou-se que o limiar de custo-benefício é atingido quando existem aproximadamente 2 falhas grandes ou 12 falhas pequenas no núcleo (Strasser e Sunderland, 1992).

A atividade liberada, a partir das varetas, geralmente está significativamente abaixo dos limites impostos pelas Especificações Técnicas para desligamento do reator por alta atividade no SRR. Os procedimentos operacionais atuais utilizam planos de ação escalonados com respostas em série, como é o caso de Angra-1.

TABELA 5.1 - Plano de ação do reator Angra-1 em função do nível de DEI-131 no SRR (Furnas, 1997)

Nível de Ação	DEI-131 ($\mu\text{Ci/g}$)	Classificação	Procedimentos administrativos da radioquímica e da operação do reator
6	1,000	Limite das Especificações Técnicas	Desligar a usina em 6 horas
5	0,500		Desligar a usina em 48 horas
4	0,100	Limite administrativo	Procedimentos para desligamento da usina
3	0,050	Limite superior do nível de ação 1	Avaliar redução de potência
2	0,025	Nível de ação 1	Análise de 12 em 12 horas
1	0,005	Limite superior das condições normais	Análise uma vez por dia

As medidas da atividade no refrigerante do reator Angra-1 e o histórico de potência dos ciclos 4 e 6 são apresentados nos ANEXOS 4 e 5. No ANEXO 3 foram listadas as características típicas de atividade do ^{131}I no refrigerante por vareta combustível falhada, associadas às diferentes causas de falha em combustíveis PWR.

5.1.3.1.1. Indicação de falha a partir da atividade do ^{131}I

O incremento no nível de atividade do ^{131}I , em condições de operação estacionária do reator, indica falha de combustível. De fato, o melhor indicador de falha é a ocorrência de pico de ^{131}I durante manobras de potência⁴⁸. Portanto, é importante que a monitoração seja contínua durante estes períodos. A informação decorrente da análise de picos é extremamente valiosa, particularmente nas situações onde as atividades do refrigerante em estado estacionário sugerem que uma aparente taxa de liberação de produtos de fissão tenha progredido. O pico de ^{131}I invariavelmente revela a situação verdadeira (embora a liberação de ^{131}I em estado estacionário possa ser atenuada pelo inchamento do combustível), desde que a melhoria na comunicação axial no *gap*, durante as reduções de potência, leve ao ingresso de água e à liberação do iodo depositado no combustível (White e Turnbull, 1994).

A magnitude do pico de iodo (variando a partir de fator 2 até 100) é função de vários parâmetros. A explicação para isto é fornecida por Cheng et al. (1998): se o grau de queima do combustível falhado é suficientemente baixo, tal que não se formem iodo e céσιο em equilíbrio dentro da vareta, o pico resultante será relativamente pequeno; para defeitos grandes, o pico de iodo também é reduzido, já que a maioria do iodo e céσιο é removida do *gap* durante operação em estado estacionário, reduzindo assim o inventário disponível para expulsão durante mudanças de potência.

Analisando o histórico de potência dos ciclos 4 e 6, observa-se que ambos os ciclos se caracterizaram pela manutenção de patamares (regime estacionário) em diferentes níveis de potência, intercalados por muitas alterações e mesmo por várias situações de desligamento do

⁴⁸ O pico de liberação de núcleos de meia-vida longa, tais como ^{131}I , ^{133}I , ^{134}Cs (2,06 anos) e ^{137}Cs (30,14 anos), deve ocorrer durante as mudanças de potência, particularmente nas reduções de potência, se defeitos estiverem presentes. Este fenômeno está provavelmente associado com o relaxamento das tensões da vareta combustível, o que possibilita uma melhor comunicação ao longo do *gap* e assim originando taxas de liberação efetivas mais elevadas. Adicionalmente aos eventos de mudança de potência, um pico é freqüentemente observado quando da falha inicial da vareta combustível. A atividade do ^{131}I pode aumentar por um fator de 20 a 30 vezes acima de seu nível de equilíbrio durante uma manobra de desligamento do reator. Os níveis típicos de atividade por falha para ^{131}I variam na faixa de 50 MBq/m^3 ($1,351 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/cm}^3$) até 4 GBq/m^3 ($1,081 \times 10^{-1} \mu\text{Ci/cm}^3$), dependendo da extensão do dano (White e Turnbull, 1994).

reator. Os níveis de DEI-131 nos ciclos 4 e 6 do reator Angra-1 indicam que as varetas combustíveis falhadas causaram altos níveis de atividade no refrigerante do circuito primário, cuja taxa de aumento (gradual ou rápido) variou em função do tipo de defeito secundário desenvolvido. Mas as falhas por hidratação secundária certamente provocaram picos de atividade no refrigerante e tipicamente durante as rampas de potência.

5.1.3.1.2. Determinação de *tramp uranium* a partir da atividade do ^{134}I

O ^{131}I não serve como indicador da extensão de falha de combustível, sendo portanto um parâmetro enganoso para se basear quanto às estratégias de resposta do reator (White e Turnbull, 1994). Mas, utilizando-se o comportamento do ^{134}I como indicador para degradação grave de combustível, podem ser claramente identificadas emissões de ^{134}I decorrentes de perda de combustível para o refrigerante do circuito primário⁴⁹. No ANEXO 6 são apresentados os resultados de medições da atividade do ^{134}I no ciclo 6 do reator Angra-1.

A partir deste ciclo de operação, uma nova preocupação: medições contínuas durante longos períodos de operação estacionária são necessárias para se obter interpretações confiáveis; esta tarefa é fácil de se resolver para núcleos de reatores “limpos”⁵⁰, mas pode ser difícil quando em presença de *tramp uranium* advindo de falhas em ciclos anteriores e este valor será dependente do número e da severidade de falhas ocorridas anteriormente.

Para contornar esta dificuldade, faz-se necessário monitorar os níveis de atividade durante toda a duração de um ciclo completo, incluindo períodos quando se verifica a condição sem vazamento e supor que a maior parte do *tramp uranium* diminui com um fator aproximadamente correspondente à fração de elementos combustíveis novos (não irradiados) carregados no núcleo.

5.1.3.2. Monitoração durante os testes de *sipping* na parada do ciclo 6 do reator Angra-1

O sistema utilizado para o teste de *in mast sipping* no reator Angra-1 foi desenvolvido pelo IEN em conjunto com a ELETRONUCLEAR, tendo se mostrado confiável e com resultados considerados representativos (os combustíveis apontados como falhados pela técnica tinham de fato alta probabilidade real de falha). A possibilidade do *in mast sipping* não identificar o elemento combustível falhado pode ocorrer como consequência da vareta combustível falhada já ter liberado todo seu inventário gasoso para o refrigerante. Sendo assim, a inspeção por *sipping* não é capaz de coletar uma amostra de gás suficiente para identificar a liberação de produtos de fissão. Esta situação ocorreu no teste de *in mast sipping* do elemento combustível EC H07.

O sistema *wet sipping can* utilizado em Angra-1 é instalado na piscina de estocagem. O equipamento fornece amostras líquidas e gasosas, através da inserção dos elementos combustíveis dentro de um recipiente fechado (*sipping can*), isolando a água que os envolve. As

⁴⁹ Radionuclídeos de meia-vida curta, tais como ^{134}I e ^{138}Xe apenas são liberados para o refrigerante a partir de varetas combustíveis falhadas para taxas de vazamento muito altas. Assim, pequenas quantidades de ^{134}I no refrigerante apenas ocorrerão invariavelmente devido a fissões do *tramp uranium*.

⁵⁰ Os valores de BG para um núcleo livre de defeitos seria da ordem de 13 GBq/ton ($3,514 \times 10^{-1} \mu\text{Ci/g}$) para ^{138}Xe e 170 MBq/ton ($4,595 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/g}$) para ^{134}I (White e Turnbull, 1994).

amostras podem então ser retiradas deste recipiente e as atividades dos isótopos presentes analisadas via radioquímica por espectrometria dos raios- γ . Este método, embora demorado, normalmente é confiável, desde que se tomem precauções quanto à lavagem do sistema para evitar contaminações cruzadas entre análises. Na parada do ciclo 6 do reator Angra-1, os resultados da fase líquida foram coerentes, principalmente para o ^{137}Cs . A indicação de BG para o ^{137}Cs da água da piscina era da ordem de $10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ e para a amostragem do EC H03 (referência, considerado não falhado) de $10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$; supôs-se então que valores da ordem de $10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ seriam indicativos de falha de EC (Perrotta e Terremoto, 1997).

Os resultados de ambos os testes para os elementos combustíveis que apresentaram indícios de degradação segundo a inspeção visual são apresentados na TAB.5.2.

TABELA 5.2 - Atividade liberada no descarregamento do ciclo 6 por elementos combustíveis que apresentaram varetas combustíveis com degradação (Perrotta e Terremoto, 1997)

EC	In Mast Sipping (cps)		Sipping Can ($\mu\text{Ci } ^{137}\text{Cs}/\text{cm}^3$)	Grau de queima do combustível (MWd/kgU)	Resultados In mast + Sipping Can
	normal (2 min)	reteste (2 min)			
G16	-	6900	-	26,2	Falhado
G21	18000	-	maior que o limite de saturação	25	Falhado
G26	-	3200	$4,0 \times 10^{-3}$	25	Falhado
G28	8620	-	$6,5 \times 10^{-3}$	25	Falhado
G29	3000	-	$1,6 \times 10^{-2}$	21,8	Falhado
G40	6440	3500	$3,0 \times 10^{-3}$	22,4	Falhado
H07	2.200	-	-	7,8	Falhado

⁽¹⁾ Critério para altas taxas de contagem: > 3000 cps com BG $\cong 1800$ cps.

⁽²⁾ O BG para os combustíveis retestados aumentou para 2500 cps.

5.2. Caracterização de falhas primárias e secundárias através da análise dos resultados de inspeções visuais

As causas dos defeitos secundários nas varetas combustíveis falhadas no reator Angra-1 foram estabelecidas com base nos resultados de testes de *sipping*, inspeções visuais e em argumentos fundamentados por analogia com informações disponibilizadas na literatura. Detalhes sobre cada um dos casos estudados neste trabalho são apresentados a seguir.

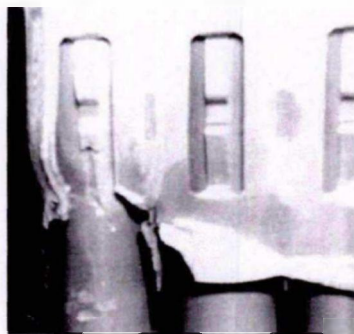
5.2.1. VC F27A16 (ciclo 4)

Durante a inspeção visual, foi identificado *blister* na VC F27A16 (FIG.5.1a). Tal defeito secundário foi resultado de falha primária decorrente de danos por manuseio (FIG.5.1b) durante o carregamento do EC F27⁵¹, fato este confirmado na inspeção visual. O vazamento de produtos de fissão foi confirmado pelo teste de *in mast sipping* (Andrade, 1994; Perrotta, 2001)

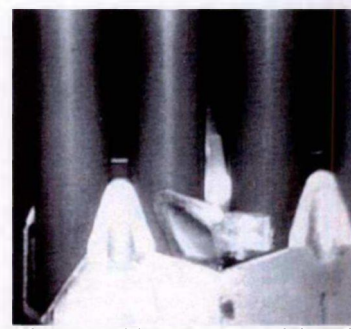
⁵¹ O EC F27 estava localizado na posição B-09 periférica no núcleo (configuração no ANEXO 1), portanto submetido à baixa potência e em carregamento inicial. Grau de queima de 5 MWd/kgU na parada do ciclo 4.



FIGURA 5.1a - EC F27 (face sul, abaixo da GR2). *Blister* de hidreto na VC A16 (Chapot, 1994)



Canto da GR5 e VC A16, ambos danificados



Aleta rompida da GR5, posicionada na GR4 entre VC A14 e A15

FIGURA 5.1b - EC F27 (face leste). Danos por manuseio (Chapot, 1994)

5.2.2. VC G16A7 e VC G16A1 (ciclo 6)

Os eventos, considerados como falhas secundárias, ocorridos em varetas combustíveis do EC G16⁵², são os seguintes:

- hidratação localizada no revestimento da VC G16A7 (FIG.5.2a);
- região fortemente hidretada no revestimento da VC G16A1, sendo o defeito apontado possivelmente penetrante (FIG.5.2a);

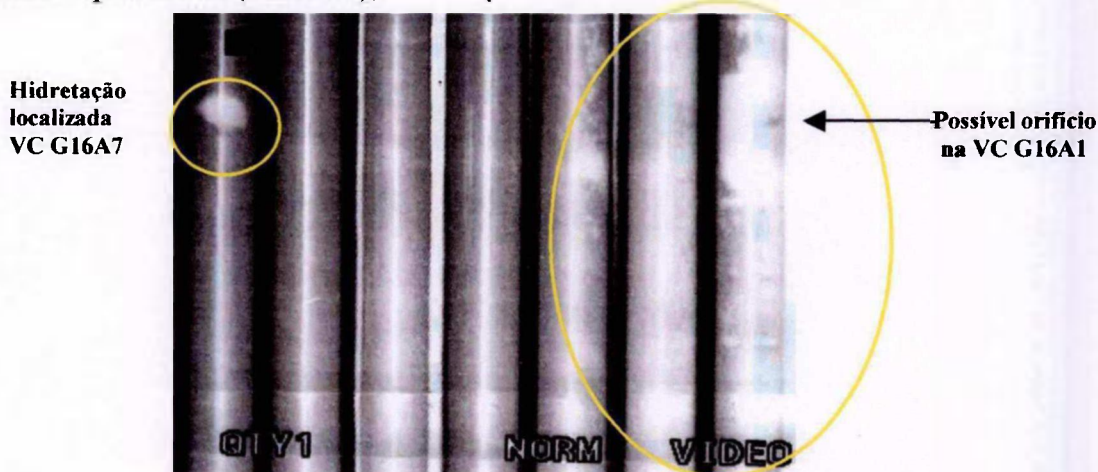


FIGURA 5.2a - EC G16 (lado leste, abaixo da GR2). Hidratação nas VC A7 a A1 (Tecnatom,1997)

- também na VC G16A01, há *blisters* em pelo menos três posições: dois *blisters* não rompidos e um terceiro rompido com provável exposição da pastilha combustível (FIG.5.2b);

⁵² O EC G16 se localizava numa região de média potência (posição G-4 no núcleo, configuração no ANEXO 2) tendo apresentado atrito generalizado com grades espaçadoras centrais adjacentes, indicação de *fretting* grade-vareta e de vareta solta. Sem indicação de *fretting* por *debris* ou de danos por manuseio (Perrotta e Silva, 1997). Vazamento representativo durante os testes de *sipping* (TAB.5.2). Grau de queima: 26,2 MWd/kgU na parada do ciclo 6.

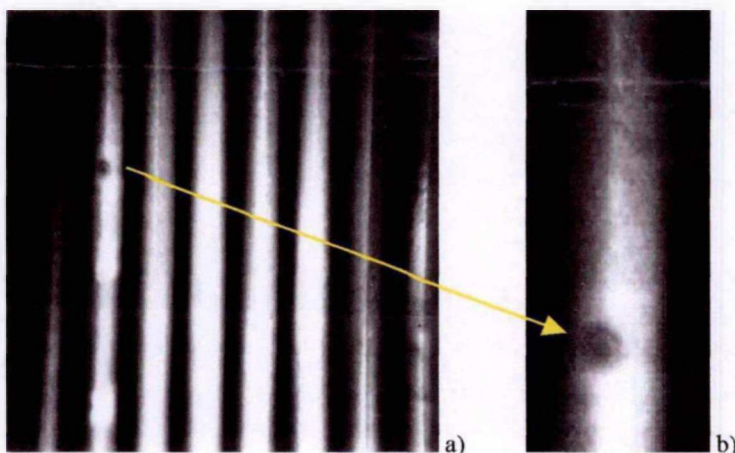


FIGURA 5.2b - EC G16 (lado norte, entre GR4 e GR5). Indicação de detalhes dos defeitos secundários na VC A1 (Tecnatom, 1997)
a) vista geral ; b) detalhe do *blister* rompido



FIGURA 5.2c - EC G16 (face norte, GR2 ou GR5). Ponto de *fretting* por contato entre a VC A1 e a mola da grade (Tecnatom, 1997)

Existe forte probabilidade de que as falhas primárias tenham sido geradas por *fretting* decorrente de vibração, uma vez que:

- apesar de não ter sido constatado o local e a causa geradora do defeito durante a inspeção visual, o histórico de forte atrito em quase toda a superfície das grades centrais nas faces oeste e leste em elementos combustíveis da série G, possibilita a suspeita de que a falha primária na VC A7 (GR2) pelo lado leste também fosse decorrente de *fretting* com a grade;
- a falha primária na VC A1 foi comprovadamente decorrente de *fretting* com a mola das grades espaçadoras GR2 e GR5 pelo lado norte (FIG.5.2c); foi constatado durante a inspeção visual que tal vareta estava solta nas grades GR2, GR5 e GR6.

O caso identificado na vareta falhada VC G16A1 é em exemplo típico de degradação de falha primária com evolução de hidratação secundária localizada em múltiplos pontos numa única vareta, além de apresentar orifício com provável exposição do combustível. Tendo em vista a possibilidade de um ou mais defeitos primários penetrantes no revestimento, precipitados de hidreto devem ter se distribuído ao longo do comprimento da vareta, provavelmente até mesmo nas vizinhanças dos defeitos primários, tendo causado os defeitos secundários identificados.

5.2.3. VC G21A16 (ciclo 6)

Durante a inspeção visual, foi identificado *blister* por hidratação secundária no revestimento na vareta de canto VC G21A16⁵³ na face sul entre as grades GR2 e GR3 (foto não disponível). Esta mesma vareta apresentou trinca na área de solda do tampão superior (FIG.5.3a).

⁵³ O EC G21 se localizava numa região de média potência (posição I-10) no núcleo, tendo apresentado forte atrito nas grades espaçadoras centrais nas faces leste e oeste. Sem indicação de danos por manuseio ou *fretting* por *debris*, mas apresentou varetas soltas na face leste (VC A1 e A2 na GR4 e VC A4 na GR5). Grau de queima na parada do ciclo 6: ~ 25 MWd/kgU. Vazamento representativo durante os testes de *sipping* (TAB.5.2).

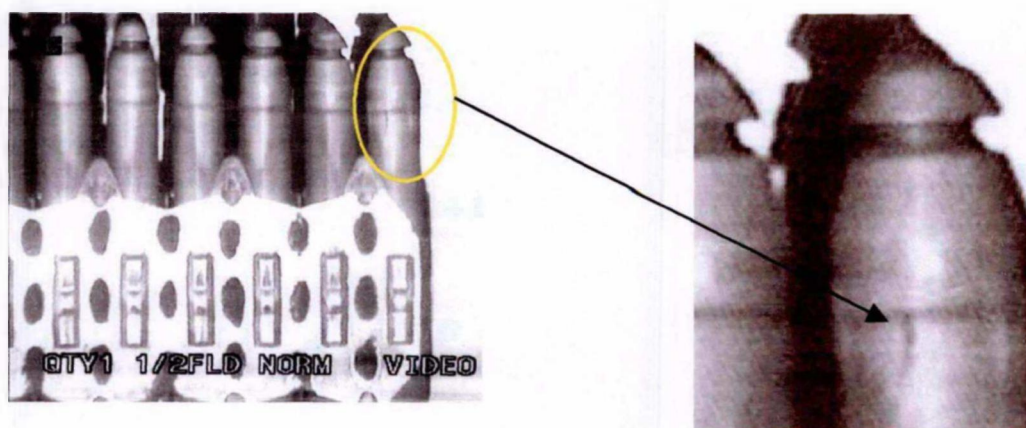


FIGURA 5.3a - EC G21 (face sul). Trinca no tampão superior da VC A16 e indícios de *fretting* entre aletas da GR1 e varetas (Tecnatom, 1997)

O EC G21 apresentou extensa oxidação com tendência de deposição de *crud*⁵⁴, iniciando-se a partir da grade GR2 (FIG.5.3b) e se acentuando na altura das grades GR3 e GR4 (FIG.5.3c).



FIGURA 5.3b - EC G21 (face sul, acima da GR2). Deposição de *cruds* nas VC 116 a B16 (Tecnatom, 1997)

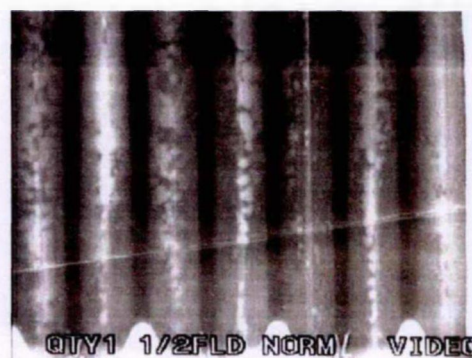


FIGURA 5.3c - EC G21 (face sul, acima da GR4). Deposição de *cruds* nas VC G16 a A16 (Tecnatom, 1997)

Isto confirma a constatação de que, tipicamente, o *crud* se deposita nas regiões superiores dos elementos combustíveis, geralmente entre as quatro primeiras grades superiores (FIG.5.4), sendo maior a quantidade de *crud* nas varetas combustíveis de maior potência (TECDOC-684 e TECDOC-996 da IAEA, 1993, 1998; Wilson e Comstock, 1998).

⁵⁴ A deposição de *crud* e subsequentes efeitos de transferência de calor estão dentre os fatores que afetam a corrosão sob irradiação do revestimento de varetas combustíveis (IAEA, 1999). Durante a inspeção visual, foi identificada presença de corrosão ou depósitos de *cruds* em varetas combustíveis de 14 elementos combustíveis, cujo grau de queima variava de 11,5 até 26,3 MWd/kgU. Para fins de estudo de caso, é apresentada apenas a descrição das ocorrências no EC G21. A superfície das varetas do EC G21 estava coberta com *crud* de coloração escura, provavelmente originado em duas importantes fontes substanciais de Ni presentes no circuito primário durante os ciclos de irradiação: Ni de recobrimento das grades espaçadoras dos elementos combustíveis, cujo desprendimento disseminado ocorreu durante o ciclo 6 em decorrência do atrito; Ni dos geradores de vapor de Angra-1 que usam tubos de *Inconel-600*.

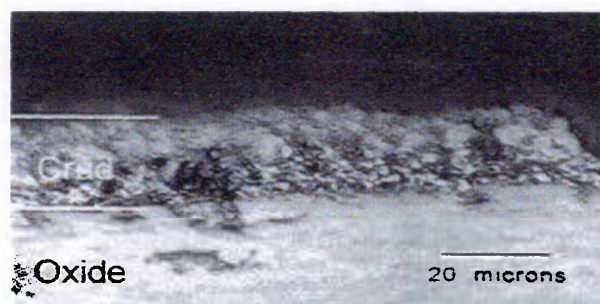


FIGURA 5.4 - Seção transversal metalográfica de vareta *Westinghouse* de *Zry-4* em região afetada por 20 μm de *crud* e 69 μm de óxido na elevação axial 317,5 cm (Wilson e Comstock, 1998)

Não houve confirmação visual de falha primária por *fretting* na vareta degradada VC G21A16, que também não era uma das varetas soltas, mas a presença de varetas soltas na face leste indica histórico de atrito direcional com o EC G37⁵⁵, adjacente ao EC G21 pela face oeste. Isto indica que falhas primárias por *fretting* podem ter se desenvolvido nestas varetas em decorrência do atrito mútuo entre as grades, apesar da inspeção visual não ter detectado o defeito. Neste caso, o *blister* de hidreto desenvolvido no revestimento ou a trinca no tampão poderiam ser considerados como efeitos secundários resultantes de tal falha primária.

O fato do EC G21 ter apresentado a mais alta taxa de contagem durante o teste de *in mast sipping*, chegando mesmo a extrapolar o limite de saturação no teste *sipping can* (TAB.5.2), é uma evidência circunstancial de que a abertura da trinca ou o rompimento do *blister* pode ter ocorrido durante o descarregamento do elemento combustível, ou mesmo próximo ao final do ciclo de irradiação, provavelmente na última rampa de potência do ciclo. Isto descarta a hipótese de falha primária decorrente de defeito de fabricação.

A trinca observada na VC G21A16 não foi encontrada em outras varetas. Devido ao perfil vertical (similar ao apresentado na FIG.5.5), parece estar associada à diminuição da resistência local causada por corrosão. Portanto fica a dúvida se a trinca é uma falha primária relacionada aos efeitos de corrosão ou uma falha secundária decorrente de falha primária gerada por *fretting*.

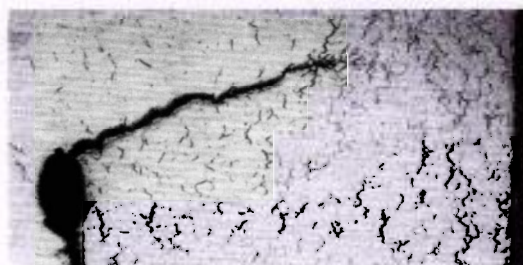


FIGURA 5.5 - Trinca típica através da zona termicamente afetada pela solda no tampão de uma vareta combustível CANDU, resultante da alta tensão gerada por PCI tendo o hidrogênio ou iodo como iniciador da trinca (SCC) (Carter e Manzer, 1992)

⁵⁵ Não foi observada falha durante a inspeção visual do EC G37, no entanto o *in mast sipping* e o *sipping can* registraram, respectivamente, vazamento da ordem de 3000 cps e $1,5 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, sendo considerado como "suspeito de falha" (Perrotta e Silva, 1997).

5.2.4. VC G26A16 (ciclo 6)

Dois tipos de defeito foram identificados na vareta combustível VC G26A16⁵⁶:

- indicação de pseudo-estrias (anéis) e de bandas periódicas de hidretação (como uma “radiografia” da coluna de pastilhas) na face externa do revestimento, vista pela face sul (FIG.5.6a);
- *bulge* de hidreto entre as grades GR7 e GR8, vista pela face leste (FIG.5.6b).

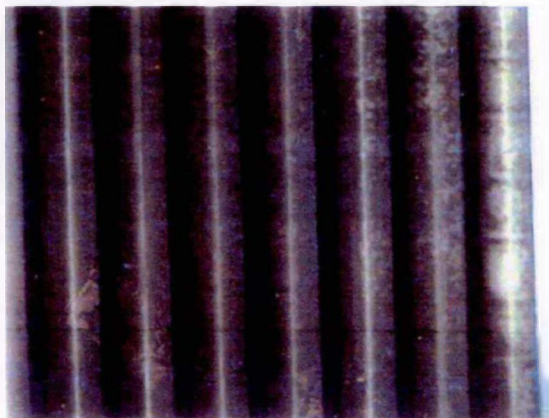


FIGURA 5.6a - EC G26 (face sul). Hidretação diferenciada impressa na superfície externa do revestimento da VC A16 (Perrotta, 2002)

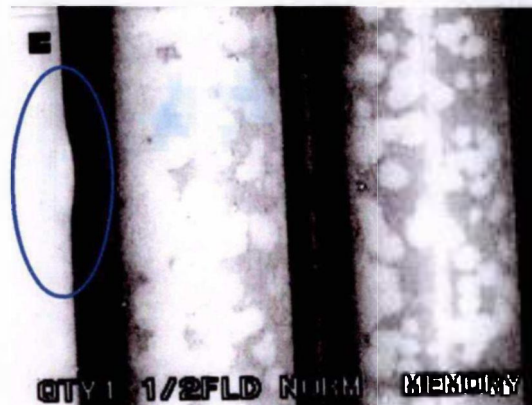


FIGURA 5.6b - EC G26 (face leste, entre GR7 e GR8). *Bulge* na VC A16 e oxidação⁵⁷ no revestimento das VC A14 e A15 (Perrotta, 2002)

Não houve identificação do fator causador da falha primária durante a inspeção visual. Até mesmo a possibilidade de que tais manifestações fossem decorrentes de hidretação primária não pode ser descartada.

A ocorrência de pseudo-estrias (anéis) é causada por concentrações de hidreto na interface entre pastilhas e as bandas periódicas de hidretação se situam nos intervalos do comprimento da pastilha, consistindo de um certo número de pequenas áreas de hidretos situados ao longo do revestimento entre dois defeitos (Davies e Potts, 1991; Davies, 1999). Tais casos estão incluídos dentre os aspectos típicos de danos gerados por hidretação, localizados a uma certa distância da posição da falha primária. Uma variação deste tipo de hidretação é mostrada na FIG.5.7, em regiões axiais sob temperaturas mais elevadas e associadas a varetas submetidas à alta potência.

⁵⁶ O EC G26 estava localizado numa região de média potência (posição D-06 no núcleo) ao lado do EC G39 pela face sul e em posição praticamente simétrica ao EC G40 em relação ao eixo leste - oeste do núcleo e diametralmente oposta ao EC G21. Sem indicação visível de danos por manuseio, *fretting* na vareta, ou *debris*. Grau de queima na descarga de 25 MWd/kgU. Segundo os testes de *in mast sipping* e de *wet sipping can* (TAB.5.2), foi considerado falhado.

⁵⁷ Uma camada de óxido branco com parcial descamação foi observada na maioria das varetas situadas na periferia das faces leste e sul do EC G26. Normalmente, a superfície externa do revestimento desenvolve oxidação do tipo uniforme, o que implica crescimento do óxido ZrO_2 de cor branca, cuja espessura varia gradualmente com a temperatura nas posições axiais da vareta. Em PWR, a espessura típica máxima da camada de óxido é de 20 a 30 μm sobre varetas irradiadas por três ciclos anuais, sendo rara a ocorrência de corrosão excessiva ocasionando falha em vareta combustível sob condições normais de operação (IAEA, 1999). A presença de porções descamadas de óxido com a aparência de microcrateras são possíveis focos para formação de defeito primário.

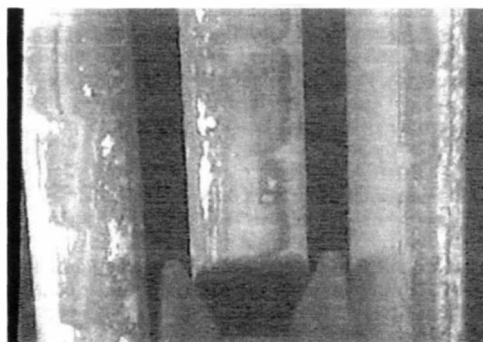


FIGURA 5.7 - Deposição típica preferencial de *crud* e bandas periódicas de hidratação associadas com a altura da coluna de pastilhas em varetas combustíveis na altura das grades superiores em EC situado em região de alta potência no núcleo de PWR da *Westinghouse* (Wilson e Comstock, 1998)

Pelos resultados obtidos na inspeção visual, o EC G26 não apresentou sinais de forte interação entre grades espaçadoras, nem ponto de *fretting* na vareta degradada. No entanto, tal possibilidade existe, pois é fato a ocorrência de interação entre grades espaçadoras de elementos combustíveis adjacentes durante o ciclo 6. Com base nesta hipótese, o defeito primário seria decorrente de interação entre grades com o EC G39 adjacente, que por sua vez apresentou sinais de interação nas grades. A vareta A16G26 pela face sul estava posicionada adjacente à vareta defeituosa VC G39A1⁵⁸ pela face norte. Seus defeitos poderiam estar correlacionados por uma mesma causa. Assim sendo, não está descartada a hipótese de que tenha ocorrido hidratação secundária localizada que evoluiu para a forma de *bulge*, não muito distante de um defeito primário na VC G26A16 decorrente de *fretting* na posição das grades espaçadoras inferiores.

⁵⁸ Foi identificada fissura longitudinal (similar à FIG. s/n) no cordão de solda do tampão inferior da vareta de canto VC G39A1 (face norte), sem que o fator causador tenha sido identificado durante a inspeção visual (Perrotta e Silva, 1997).

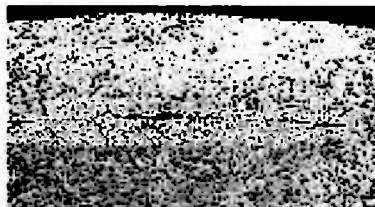


FIGURA s/n - Fissura longitudinal típica na junta da solda no tampão inferior de vareta combustível WWER (Loktev et al., 2000)

Este evento se destacou do caráter geral observado nos elementos combustíveis devido a seu posicionamento, configurando-se como um item localizado. O EC G39 estava numa região de média potência e não houve qualquer indicação de *fretting* por *debris*. O evento pode ser indicativo de que um defeito por fabricação que possa ter se estabelecido durante a soldagem do tampão, não identificado anteriormente. Conforme citado anteriormente, não está descartada a hipótese de *fretting* relacionado ao EC G26. O local do defeito é particularmente susceptível por apresentar apenas uma fina camada protetora de óxido e por estar termicamente afetado em decorrência da soldagem. Seja o defeito primário ou secundário, como não foi constatada liberação de atividade durante o teste de *sipping* no EC G39, significa que o tamanho muito pequeno da fissura pode ter se fechado após algumas horas devido aos efeitos de oxidação pelo lado externo do revestimento.

5.2.5. VC G29P15 (ciclo 6)

A observação interessante é a identificação de hidretos e micro-defeitos numa região com oxidação diferenciada na vareta combustível G29P15⁵⁹, entre as grades GR2 e GR3 (FIG.5.8).

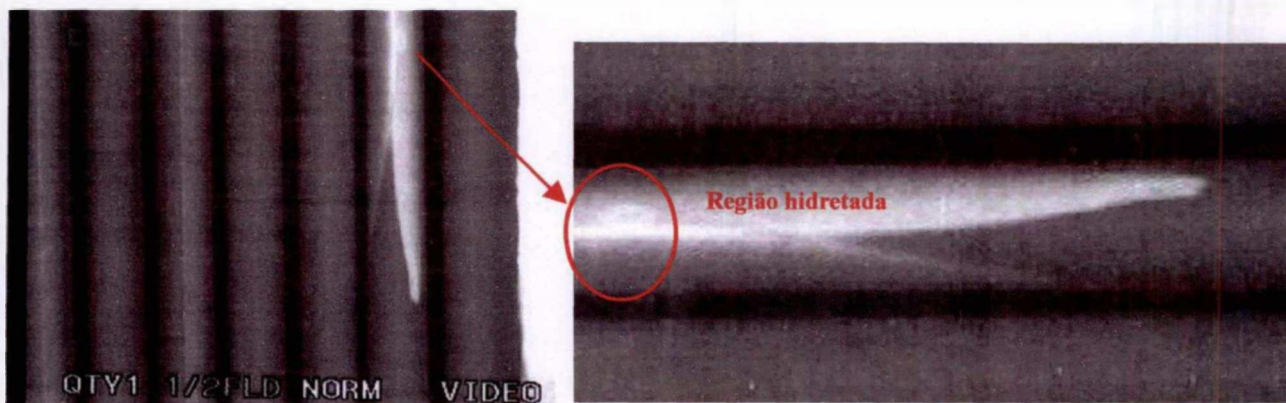


FIGURA 5.8 - EC G29 (face oeste, entre GRs 2 e 3). Região com oxidação diferenciada na VC P15 (Tecnatom, 1997)

Apesar de não ter havido confirmação do ponto de *fretting* na vareta degradada do EC G29, o histórico das grades de elementos combustíveis da série G com atrito generalizado em quase toda a superfície nas grades centrais nas faces oeste e leste (esta mesma vareta estava solta nas posições de fixação das grades 3, 4, 5 e 6 na face oeste) possibilitou a hipótese de que a falha primária na VC P15 tenha sido decorrente de *fretting* com a grade.

Com respeito à progressão localizada da oxidação, levanta-se a possibilidade de falha no processo de fabricação no tubo de *Zry-4* desta vareta, possivelmente ocasionando a presença de micro-estrutura (distribuição de precipitados) diferenciada na região afetada do revestimento, o que pode ter prejudicado a resistência à corrosão. Pressupõe-se que a oxidação externa (e hidretação) localizada se situe em posição axial correspondente à região com mais elevada temperatura no revestimento da vareta combustível.

5.2.6. VC G40A15 (ciclo 6)

Foi identificado *blister* de hidreto rompido no revestimento da VC G40A15⁶⁰, entre as grades GR2 e GR3 (FIG.5.9a).

⁵⁹ O EC G29 se localizava numa região de média potência (posição I-11 no núcleo) tendo apresentado atrito generalizado com grades espaçadoras centrais adjacentes e vareta solta (VC P15). Sem indicação de *fretting* por *debris* ou de danos por manuseio. Grau de queima: ~ 21,8 MWd/kgU. Foi considerado falhado nos resultados dos testes de *sipping* (TAB.5.2).

⁶⁰ O EC G40 se localizava numa região de média potência (posição D-10 no núcleo) tendo apresentado atrito generalizado com grades espaçadoras centrais adjacentes, mas sem indicação de *fretting* grade-vareta e ou de varetas soltas. Sem indicação de marcas de *fretting* por *debris* metálicos ou de danos por manuseio. Grau de queima: ~22,4 MWd/kgU. Considerado falhado, segundo os testes de *sipping* (TAB.5.2).

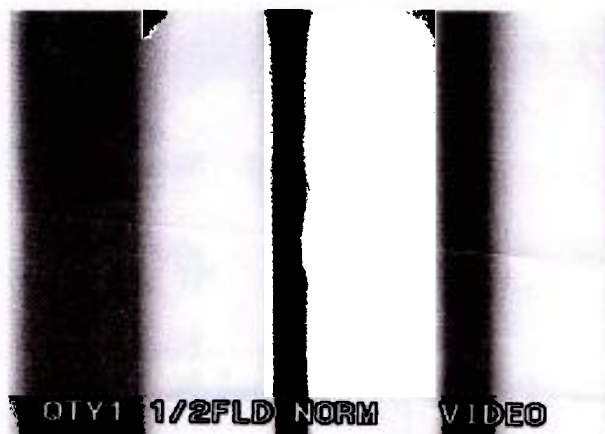


FIGURA 5.9a - EC G40 (face leste, entre GR2 e GR3). *Blister* rompido na VC A15 (Tecnatom, 1997)

Esta mesma vareta apresentou hidratação localizada a uma certa distância da região da solda no tampão superior na face leste com possibilidade de penetração (FIG.5.9b).

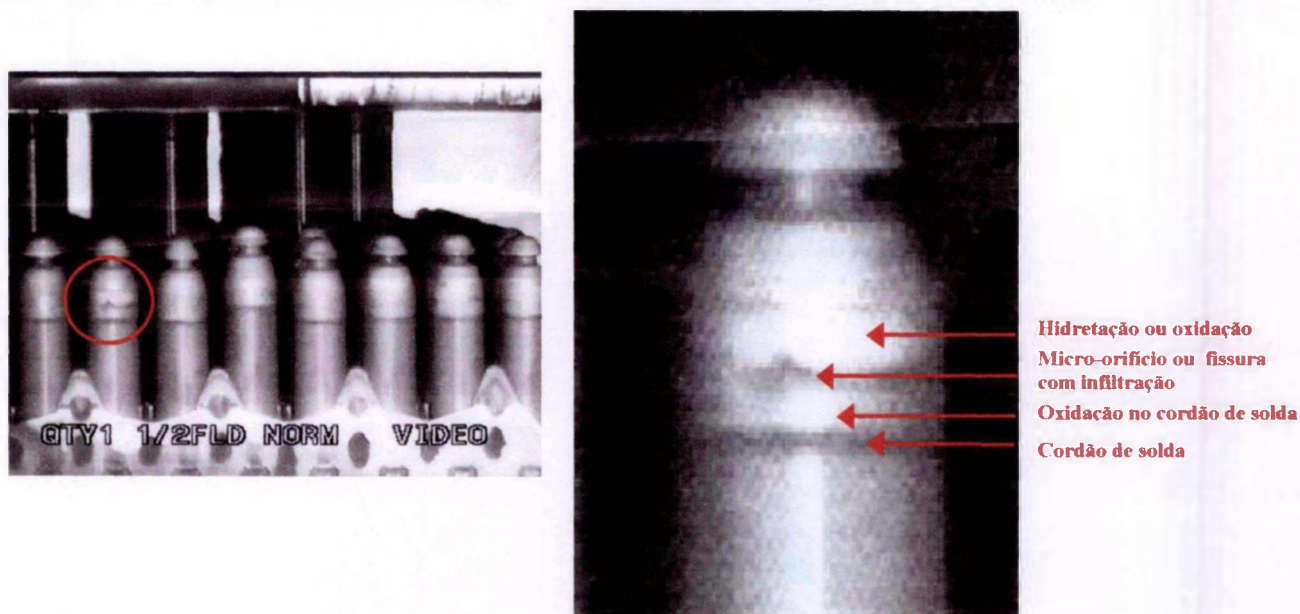


FIGURA 5.9b - EC G40 (face leste). Fissura com infiltração no tampo superior da VC A15 (Tecnatom, 1997)

De modo geral, micro-orifícios e fissuras no tampão superior podem se desenvolver a partir de hidretos secundários massivos, mas existe a possibilidade de ter se deteriorado diretamente a partir de defeito primário. Sua aparência é bastante similar ao típico defeito por hidratação localizada a uma certa distância da região da solda afetada por contaminação no tampão superior (FIG.5.10).

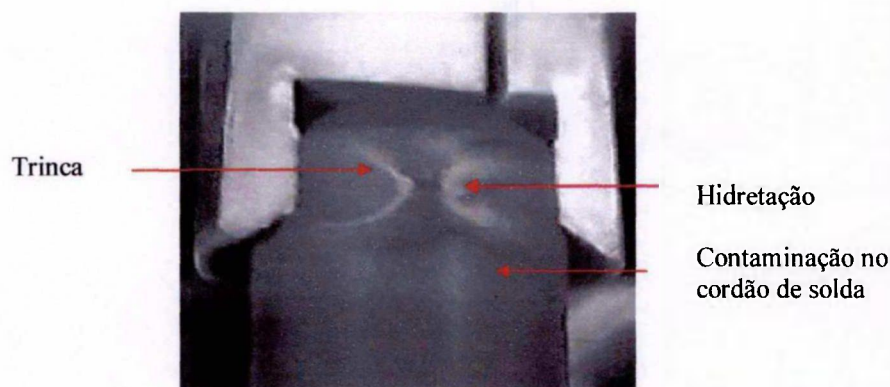


FIGURA 5.10 - Defeito típico por hidretação secundária e trinca a uma certa distância da região da solda afetada por contaminação no tampão superior em vareta combustível de PWR dos EUA (Cheng et al., 1998)

A hipótese mais provável é que tal defeito esteja relacionado a imperfeições no material de fabricação⁶¹, cujo defeito primário seria um micro-orifício no tampão através do qual tenha ocorrido infiltração, que acabou por gerar uma falha por hidretação ou que, após um certo período de incubação, tenha desenvolvido um ou mais danos secundários.

Não houve confirmação visual de *fretting* na vareta degradada, que também não era uma das varetas soltas. Mas o EC G40 apresentou histórico de forte atrito direcional na face leste com grades espaçadoras do EC G28 face oeste. A vareta G40A15 se situava em posição adjacente (pela face oeste, entre GR4 e GR5) à vareta solta VC G28P15⁶². Portanto, devido ao histórico de atrito entre grades com elementos combustíveis adjacentes, não está descartada a possibilidade de falha primária gerada por *fretting grade-vareta*. Neste caso, o *blister* de hidreto

⁶¹ Defeitos de fabricação ocorrem geralmente logo após o combustível ser inicialmente inserido no núcleo (Blanc et al., 1991), embora alguns tipos (p.ex., defeitos na solda dos tampões e imperfeições por infiltração) possam ocorrer após meses ou anos de operação. Regra geral, defeitos por infiltração resultam em falha no primeiro ciclo, mas algumas falhas são suspeitas de terem ocorrido durante o segundo ciclo de operação (Cheng et al., 1998). As trincas são as mais graves das descontinuidades estruturais em soldagem, são fortes concentradoras de tensão, podendo favorecer o início de fratura frágil na estrutura soldada. A aplicação localizada de calor, deformando localmente o material, causa o aparecimento de tensões de tração bi- ou tri-axiais na região da solda. Este estado de tensão, juntamente com a fragilização associada às mudanças micro-estruturais durante a soldagem ou à presença de certos elementos (hidrogênio, oriundo de contaminação ou umidade presente no revestimento dos eletrodos ou nos fluxos), pode resultar na formação de trincas, que podem ser externas (atingindo a superfície) ou totalmente internas, neste caso não sendo detectadas por inspeção superficial da região da solda. Podem se localizar na zona de fusão (cordão de solda), na zona termicamente afetada ou mesmo no metal de base (por decoesão laminar) (Marques, 1991). É esperado que ocorra um certo número de defeitos na solda dos tampões das varetas combustíveis resultante da complexidade do processo de soldagem TIG (soldagem por gás inerte tungstênio), da sensibilidade da região da solda à contaminação e devido às limitações associadas aos processos de controle e inspeção (raios-X, visual, ultrassom e checagem de vazamento). Não é incomum o surgimento de hidretação secundária a certa distância do tampão afetado. A INB empregou soldagem TIG tradicional no processo de fabricação das varetas combustíveis dos elementos combustíveis utilizados até o ciclo 10 de irradiação do reator Angra-1. Com respeito às soldas incompletas e infiltrações no material dos tampões, ambos geram um pequeno orifício próximo à extremidade da vareta combustível. Por causa do tamanho inicial do orifício, tendem a propiciar ingresso de limitada quantidade de água na vareta e baixa liberação de produtos de fissão para o refrigerante. Isto significa que tais defeitos geram vazamento que pode permanecer não detectável durante a permanência da vareta combustível no núcleo (Cheng et al., 1998; IAEA, 2000).

⁶² O EC G28 se localizava na posição E-10 no núcleo, apresentou atrito generalizado com grades espaçadoras centrais adjacentes nos lados leste e oeste e a VC P15 solta entre GR4 e GR5, pelo lado sul e pelo lado leste do EC. Sem indicação de pontos de *fretting grade-vareta* ou por *debris*. Grau de queima: ~ 25 MWd/kgU. Foi considerado falhado nos resultados dos testes de *sipping* (TAB.5.2). Foi identificado *blister* de hidreto na VC A8 pela face leste entre as grades GR2 e GR3. O histórico de atrito nas faces oeste e leste das grades centrais possibilitam a suspeita de que a falha primária na VC A8 pelo lado leste tenha sido gerada por *fretting* com grade espaçadora.

desenvolvido no revestimento, ou a trinca no tampão, poderiam ser considerados como efeitos secundários resultantes de tal falha primária. Os dados disponíveis são insuficientes para análise realmente conclusiva.

5.2.7. VC H07N1 (ciclo 6)

Na parada do ciclo 6, foi identificada falha grave na VC H07N1⁶³, entre as grades GR2 e GR3, na forma de uma longa trinca axial completamente aberta e *blister* no revestimento (FIG.11a).



FIGURA 5.11a - EC H07 (face norte, entre GRs 2 e 3). Trinca axial e *blister* de hidreto na VC N1 (Chapot et al., 2003)

A falha primária provavelmente foi decorrente de *fretting* por *debris*⁶⁴, já que foi identificada marca característica provocada por *debris* metálicos nesta mesma vareta abaixo da grade GR8 (base), além de ter sido identificado um fragmento metálico posicionado entre as VC F1 e G1 também na face norte, acima da grade GR8 (FIG.5.11b). Também não está descartada a possibilidade de que a falha primária tenha sido consequência de dano por manuseio do EC H07, ocorrido durante seu carregamento no núcleo (Perrotta e Silva, 1997; Chapot et al., 2003).

⁶³ O EC H07 se localizava numa região de baixa potência (posição M-6 no núcleo) tendo apresentado indicação de *fretting* por *debris*. Grau de queima na parada do ciclo 6: ~ 7,8 MWd/kgU.

⁶⁴ *Fretting* por *debris* é um dano primário que ocorre geralmente no início do ciclo de irradiação, envolvendo indiscriminadamente elementos combustíveis irradiados por 1, 2 ou 3 ciclos (Pickman, 1989; Dumont, 1992). A falha é geralmente caracterizada por uma única área desgastada pelo atrito ou com perfuração, frequentemente acompanhada por dano por hidretação secundária distante do defeito primário (Baily, 1991). A evidência que aponta para uma falha relacionada a *debris* é a sua localização típica (próxima à placa de apoio da base ou nas grades espaçadoras inferiores) ou a presença de uma assinatura característica no local do defeito (marcas de desgaste axiais mais largas na superfície da vareta e que se tornam mais estreitas com o aumento da profundidade dentro da superfície do revestimento) (Cheng et al., 1998).

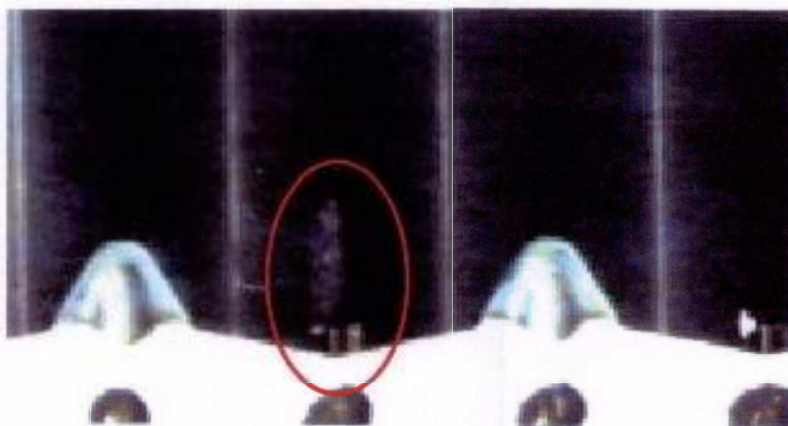


FIGURA 5.11b - EC H07 (face norte, acima da GR8). *Debris* posicionado entre as VC F1 e G1 (Chapot et al., 2003)

Em casos da trinca na VC H07N01, existe a possibilidade de deterioração diretamente a partir de defeito primário (propagação da falha primária), mas também pode ter se desenvolvido a partir de hidreto secundário massivo (*sunburst*). Uma evidência circunstancial é a observação de um orifício no *blister* de hidreto rompido situado próximo à trinca e da camada espessa de hidreto na parede interna do revestimento ao longo da abertura. A inspeção da superfície de fratura poderia indicar a presença de tais defeitos, o que definiria a direção de propagação após sua nucleação.

5.3. Identificação dos cenários de evolução da degradação (modelo refinado) em função do tipo e tamanho do defeito e atividade do ^{131}I no refrigerante

A análise de casos de varetas combustíveis falhadas do reator Angra-1 sob o enfoque do cenário de evolução da degradação de falha possibilita levantar certas suposições que auxiliam no refinamento das teses apresentadas.

As medidas da atividade no refrigerante do reator Angra-1 (ANEXOS 4 e 5) não podem ser consideradas isoladamente, pois se referem ao núcleo como um todo onde foram detectadas múltiplas falhas. Na TAB.5.3 são apresentadas as correlações definidas com base nos valores típicos da atividade do ^{131}I no refrigerante, associadas a diferentes causas (ANEXO 3) e ao tamanho do defeito primário em combustíveis PWR.

TABELA 5.3 - Correlação entre o tamanho de defeito e a causa geradora da falha em vareta combustível PWR

Possível causa	Atividade típica do ^{131}I ^(#) no refrigerante por vareta falhada ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)	Tamanho inicial do defeito
Defeitos de fabricação (tampão ou solda)	$< 3 \times 10^{-3}$	Incipiente a pequeno
<i>Crud</i> /corrosão	$1-2 \times 10^{-3}$	Muito pequeno
<i>Fretting</i> com grade espaçadora/ mola	3×10^{-3} a 5×10^{-2}	Médio
<i>Fretting</i> induzido por <i>debris</i>	3×10^{-3} a 5×10^{-2}	Médio
Danos por manuseio	3×10^{-3} a 5×10^{-2}	Médio
Hidretação secundária	$> 5 \times 10^{-2}$	Grande

(#) $^{131}\text{I} < 3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ significa baixa atividade; $^{131}\text{I} = 3 \times 10^{-3}$ a $5 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ significa média atividade; $^{131}\text{I} > 5 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ significa alta atividade

A partir de tais definições de tendências, hipóteses podem ser postuladas sobre a degradação das varetas combustíveis falhadas do reator Angra-1, com base nos cenários de evolução da degradação de falha em função do tamanho do defeito primário segundo o modelo refinado de Locke (FIG.2.10).

5.3.1. Hipóteses para os casos de *blister* no revestimento e trinca no tampo superior da vareta falhada

Do ponto de vista do cenário de evolução da degradação de falha em função do tamanho do defeito primário, supõe-se que os casos das varetas VC G21A16 e G40A15 possam ser similares, conforme apresentado a seguir.

➤ Hipótese 1: *Blister* no revestimento e trinca ou orifício no tampão como defeitos secundários

As varetas degradadas podem ter sofrido falha primária penetrante por *fretting* grade - vareta com diâmetro equivalente pequeno a médio ($1 < d < 10 \mu\text{m}$) na posição das grades centrais GR4 ou GR5. Tendo em vista o grau de queima acumulado, considera-se que as varetas já apresentavam um *gap* pequeno no momento da formação do defeito primário penetrante. É provável que a necessária alta razão crítica $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ tivesse sido atingida e, portanto, uma taxa mais rápida de consumo de oxigênio. O processo de corrosão na parede interna do revestimento das varetas falhadas se desenvolveu rapidamente. Estabeleceu-se a condição favorável para hidretação massiva na posição onde ocorre a temperatura máxima na superfície do revestimento (provavelmente entre as grades GR2 e GR3) e na região termicamente afetada pelo cordão de solda no tampão superior, que evoluíram para a forma de *blisters* (cenário 3a-3b da FIG.2.10). Os *blisters* de hidreto desenvolveram micro-orifício ou fissura e um segundo defeito penetrante (secundário) foi gerado (cenário 3b-3c da FIG.2.10).

➤ Hipótese 2: Trinca ou orifício no tampão como defeito primário e *blister* no revestimento como defeito secundário

Inicialmente, o defeito primário penetrante consistia em um micro-orifício ou fissura no tampão da vareta relacionado a eventuais defeitos de fabricação, cujo diâmetro equivalente inicial era muito pequeno ($\sim 1 \mu\text{m}$), ocasionando liberação de produtos de fissão no refrigerante não detectável durante o primeiro ciclo de irradiação (ciclo 5). O defeito primário não se fechou (cenários 2a-2b da FIG.2.10). No ciclo de irradiação seguinte (ciclo 6), o diâmetro equivalente do orifício ou da fissura primária aumentou (~ 1 a $10 \mu\text{m}$), a condição favorável para hidretação massiva localizada foi estabelecida na área termicamente afetada do tampão e também na posição onde ocorre a temperatura máxima na superfície do revestimento. Os *blisters* identificados no revestimento das varetas se desenvolveram através do mecanismo de hidretação secundária (cenários 3a-3b da FIG.2.10).

➤ **Hipótese 3: Defeitos primários múltiplos e blister no revestimento como defeito secundário**

Também por este raciocínio, pode-se interpretar os *blisters* situados no revestimento das varetas degradadas como defeitos por hidretação secundária, decorrentes de um segundo defeito primário, possivelmente gerado por *fretting* nas varetas VC G21A16 e G40A15 nas grades centrais. Isto significa possibilidade de ocorrência de defeitos primários múltiplos. Neste caso, a hipótese 1 anteriormente apresentada seria aplicável como justificativa para os defeitos desenvolvidos no revestimento com evolução com cenários 3a-3b e a hipótese 2 para os defeitos surgidos nos tampões das varetas com evolução com cenários 3a-3b-3c.

5.3.2. Hipótese para os casos de extensa região hidretada e blister no revestimento da vareta falhada

Do ponto de vista do cenário de evolução da degradação de falha em função do tamanho do defeito primário, supõe-se que os casos das varetas VC F27A16, G16A01 e G29P15 possam ser similares. As varetas degradadas desenvolveram falha primária penetrante por *fretting* (para a VC G16A01 nas grades GR2 e GR5, para a VC G29P15 nas grades GR3, GR4, GR5 ou GR6 e para a VC F27A16 na GR5, neste caso através de dano por manuseio) com diâmetro equivalente pequeno a médio ($1 < d < 10 \mu\text{m}$) que provavelmente não se fechou; o processo de corrosão do revestimento nas varetas degradadas se desenvolveu rapidamente, estabeleceu-se a condição favorável para hidretação secundária com fragilização de hidreto (cenários 3a-3b da FIG.2.10); o dano provocado foi suficientemente extenso para que o *blister* sofresse fragilização e então perfuração (cenários 3b-3c da FIG.2.10).

5.3.3. Hipótese para o caso de bulge e bandas periódicas de hidretação no revestimento da vareta falhada

A vareta G26A16 pode ter desenvolvido falhas primárias penetrantes muito pequenas (diâmetro equivalente na faixa de $0,5 < d < 1 \mu\text{m}$) na parede do revestimento por *fretting* com as grades espaçadoras inferiores. O comportamento típico da falha por *fretting* é que os defeitos por hidretação secundária se formam a certa distância do defeito primário, com um certo número de pequenas áreas de hidretos situados ao longo do comprimento do revestimento na altura entre o defeito primário e o defeito secundário. A presença das bandas periódicas e estrias de hidretação e do *bulge* entre as grades GR7 e GR8 (próxima ao defeito primário) se justificaria pelo fato de tal área do revestimento estar (particularmente) susceptível, possivelmente, por apresentar camada protetora de óxido mais fina ou descontinuidade no filme de ZrO_2 (região com menores temperaturas axiais). Os precipitados de hidreto se acumularam a ponto de formar apenas um defeito secundário tipo *bulge* (cenários 2a-2c da FIG.2.10).

5.3.4. Hipótese para o caso de trinca axial no revestimento com *blister* rompido da vareta falhada

A vareta H07N1 desenvolveu falha primária penetrante abaixo da grade espaçadora GR8 (mais próxima à base) devido a *fretting* por *debris* e/ou dano por manuseio (batida), com diâmetro equivalente pequeno a médio ($\sim 10 \mu\text{m}$). O processo de corrosão do revestimento nas varetas falhadas se desenvolveu rapidamente, estabeleceu-se a condição favorável para hidratação resultando em *blisters* no revestimento na região entre as grades GR2 e GR3 (cenários 3a-3b da FIG.2.10). Sob forte tensão termomecânica externa (a vareta estava posicionada na direção do *baffle* do reator), o revestimento sofreu fissura e então trincou na posição do *blister* (cenários 3b-3c da FIG.2.10). A nucleação da trinca no revestimento deve ter provavelmente ocorrido a partir de um hidreto massivo. Como o dano provocado foi muito extenso, tal defeito evoluiu causando rompimento do revestimento, tornando-se uma trinca axial totalmente aberta (cenários 3c-3d da FIG.2.10). Mudanças na pressão do refrigerante, na temperatura do combustível ou no nível de potência podem ter causado picos de liberação de gás de fissão no momento da abertura da trinca e perda de material fissil para o circuito primário quando do alargamento da mesma.

5.4. Aspectos sobre a evolução da fase de deterioração da degradação

5.4.1. Razões pelas quais apenas certas varetas combustíveis desenvolvem falha secundária

Apenas alguns dos elementos combustíveis falhados dos ciclos 4 e 6 apresentaram varetas combustíveis com defeitos secundários (1 da série D, 1 da série F, 7 da série G e 1 da série H). Os motivos são discutidos a seguir.

Aqui se aplica a relação da hidratação secundária com o fluxo de calor. Considerando-se a curva do limiar de falha de Locke (FIG.2.2), então boa parte do combustível utilizado em Angra-1 não deve correr risco de falha por hidratação, levando-se em conta as atuais limitações operacionais quanto ao fluxo de calor⁶⁵ na vareta combustível e a duração de cada ciclo operacional (anual). Teoricamente o combustível de Angra-1, operando na taxa média de fluxo de calor, levaria cerca de 2182 dias para atingir o limiar de falha por hidratação, diminuindo para cerca de 100 dias ao fluxo de calor máximo e atingindo seu limite no fluxo de calor crítico, com o desenvolvimento de falha por hidratação ocorrendo imediatamente após o surgimento do defeito primário.

A progressão da degradação de falha (por analogia com a cinética de liberação de gases de fissão) tem provado ser fortemente dependente do grau de queima do combustível e da potência da vareta. Baixo grau de queima implica *gap* aberto, aumentando a comunicação axial do vapor de água (e dos gases de fissão). Alta potência implica alta temperatura, aumentando a difusão dos gases gerados nos processos químicos atuantes na degradação do revestimento (e dos

⁶⁵ O reator de Angra-1 opera dentro dos seguintes parâmetros: médio fluxo de calor = $60,3 \text{ W/cm}^2$, máximo fluxo de calor = $141,1 \text{ W/cm}^2$ e fluxo de calor crítico = 222 W/cm^2 (Perrotta, 1999).

gases de fissão no UO_2). Desta forma, uma vareta com baixo grau de queima, mas com potência relativamente alta, é capaz de provocar desenvolvimento de defeito secundário (e alta liberação de gases de fissão).

No caso de Angra-1, as seguintes situações foram constatadas:

- Os casos com falha primária em varetas degradadas (possivelmente) por *fretting* com a grade se referiam aos elementos combustíveis da série G (EC G16, G21, G26, G28, G29, G39 e G40) e ao EC D14 que estavam situados no núcleo em posições de média potência (LHR médio de 350 W/cm). Tais elementos combustíveis acumulavam queima na faixa de 20 a 26 MWd/kgU, suficiente para que o *gap* fosse muito estreito, desta forma aumentando a possibilidade de PCMI, que conseqüentemente geraria pontos de tensão e locais com quebra no filme de óxido nas respectivas varetas degradadas. Sendo assim, o hidrogênio pôde penetrar em qualquer defeito ou descontinuidade no filme de óxido depositado sobre a superfície interna do revestimento; uma vez começado o processo, esta região da camada de óxido se tornou sorvedouro de hidrogênio, onde ocorreu hidratação massiva.
- Os casos com falha primária por dano por manuseio ou *fretting* por *debris* em varetas degradadas se referiam aos ECs F27 e H07, que se localizavam na periferia do núcleo (portanto submetidos a temperaturas mais baixas), mas as varetas combustíveis danificadas estavam posicionadas face a face com o *baffle* do vaso do reator (significando que o meio ambiente é também crucial, assim como a temperatura); por estarem no seu primeiro ciclo de irradiação, acumulavam grau de queima baixo (5 e 7,8 MWd/kgU). Neste caso, o fator preponderante para a formação de regiões hidretadas foi a livre comunicação axial possibilitada pelo *gap* ainda relativamente aberto. O gás pôde se mover em direção às posições de pico de potência e de fluxo de calor na vareta, o hidrogênio penetrando locais onde havia defeito ou descontinuidade no filme de óxido (menos espesso) depositado sobre a superfície interna do revestimento.

Além disto, a seletividade para o estabelecimento de falhas secundárias, dentre os elementos combustíveis que sofreram *fretting* com a grade espaçadora como causa do defeito primário, pode ser justificada pelo fato de que as falhas secundárias seriam resultado do revestimento estar numa condição altamente tensionada, no momento da penetração do fluxo de hidrogênio nas regiões onde se estabeleceram defeitos secundários. Este aspecto foi abordado anteriormente por Pickman (1989) como uma explicação para o desenvolvimento de defeitos induzidos por hidratação secundária para este nível de potência.

5.4.2. Diferenciação entre defeitos por hidratação primária e por hidratação secundária

➤ *Seriam os blisters identificados nas varetas combustíveis de Angra-1, todos decorrentes de hidratação secundária?*

Primeiramente, cabe lembrar que hidretos primários são tão prováveis como qualquer outro de deteriorar e levar ao desenvolvimento de defeitos secundários.

Algumas vezes surge certa confusão quando defeitos completamente separados são encontrados, ambos com características de defeito por hidretação secundária (p. ex., *bulge* ou *blister* escamado ou perfurado, ataque localizado e trinca). Em princípio, um poderia ser uma ocorrência primária e o outro, secundária. Mas se o grau de queima é substancial (como no caso da maioria dos elementos combustíveis em análise), isto é improvável, já que um incipiente defeito de hidreto primário seria eliminado por difusão.

Segundo Pickman (1989), embora um defeito por hidretação primária pudesse eventualmente se formar devido a fragilização residual localizada do *zircaloy*, ele não se assemelharia a um *sunburst* e sim a uma estreita fissura, similar aos pequenos defeitos gerados por PCI⁶⁶, o que foge às características de um *blister*.

5.4.3. Formação de trinca como evolução da hidretação secundária

➤ *Um defeito primário em vareta combustível de Angra-1 pode ter gerado hidreto secundário que então evoluiu para trinca?* (ex. ocorrência na VC H07N1)

É incomum que um defeito tipo hidreto secundário falhe de outro modo que não pela geração localizada de um *bulge* ou *blister*, a menos que influenciado por alguma tensão aplicada que possa causar trinca.

Normalmente, o revestimento da vareta combustível está submetido a tensões circunferenciais como resultado da pressão do refrigerante, mas também pode estar submetido a tensões axiais, especialmente na sua metade inferior.

Tensões axiais levam ao *ratcheting* do revestimento. Embora as mudanças de comprimento reflitam, em geral, o comportamento axial integral das varetas combustíveis, elas também indicam mudanças locais e radiais (Tveberg, 1999). Estes tipos de tensão tendem a relaxar durante os períodos de permanência em alta potência, como resultado de fluência mecânica e do crescimento induzido pela radiação, mas podem ser regeneradas como consequência de operações de parada e partida do reator. Uma outra fonte de tensão é aquela gerada a partir de rampas de potência, especialmente após o fechamento do *gap*⁶⁷.

Sabe-se que o estado de tensão no revestimento tem efeito marcante no modo de falha como resultado de hidretação acelerada (Lundholm, 1993; IAEA, 1998).

O estágio de deterioração de uma vareta combustível pode levar a três formas específicas de trincas no revestimento:

- ✓ Trincas axiais podem se formar com iniciação e crescimento a partir de um hidreto secundário, mas também por extensão do defeito primário (propagação primária); o caminho depende da magnitude do defeito e da distribuição de tensão ao longo da vareta. É provável que trinca axial seja causada numa região hidretada na presença de tensões circunferenciais

⁶⁶ A aparência externa de um defeito por PCI não degradado se caracteriza por finas trincas axiais sobre a superfície externa do revestimento, freqüentemente associadas com um sinal X (IAEA, 1998).

⁶⁷ Rampas de potência estão associadas aos gradientes de temperatura no combustível que geram deformações nas pastilhas combustíveis, que por sua vez as impõem ao revestimento. Essas deformações geram tensões no revestimento que podem levar a valores acima do regime elástico, a valores que levam à tensão limiar de corrosão sob tensão do revestimento, ou à possibilidade de ruptura por fadiga mecânica (IAEA, 1998).

geradas por rampa de potência⁶⁸ (Edsinger, 2000). Trincas axiais também se apresentam freqüentemente próximas às extremidades das varetas, onde a PCI (PCMI) é menor⁶⁹ (Pickman, 1989).

- ✓ Trincas transversais próximas ao tampão da vareta estão geralmente ligadas a hidretos locais que trincam sob tensões axiais de tração (Pickman, 1989).
- ✓ Trincas circunferenciais podem ocorrer no revestimento quando fortemente hidretado, podendo literalmente fraturar em duas seções; esta falha tende a ocorrer geralmente cedo na vida da vareta e em região axial submetida à alta potência (Pickman, 1989). Precipitados de hidreto podem estar localizados no revestimento, na altura da interface entre pastilhas (portanto submetidas a temperaturas ligeiramente mais baixas que as localidades vizinhas); a tensão que produz o rompimento é uma combinação da expansão volumétrica da região hidretada (associada com a mudança de fase do ZrH_2) propriamente dita com a expansão térmica do combustível (Edsinger, 2000).

5.4.4. Propagação de trinca como evolução direta do defeito primário

- *Blister de hidreto em vareta combustível de Angra-1 seria defeito decorrente da propagação de trinca ? (ex. ocorrência na VC H07N1)*

O caso de propagação primária é particularmente interessante porque se caracteriza como um grande defeito primário (cenários 4a-b e 5a-b da FIG.2.10) que se forma num ambiente oxidante, bem distante de qualquer hidretação massiva (IAEA, 1998). Mas em alguns casos têm sido encontrados flocos de hidreto nas pontas de trincas, o que levou à teoria de que a sua origem se deve ao mecanismo de DHC. Isto se limita a varetas combustíveis em alta potência, onde seria igualmente esperada a ocorrência de SCC por produtos de fissão (Carter e Manzer, 1992).

5.4.5. Formação de trinca decorrente de corrosão ou hidretação na parede externa do revestimento

- *Trinca em vareta combustível de Angra-1 seria decorrente de corrosão ou hidretação pelo lado externo da parede do revestimento ? (ex. ocorrência na VC G21A16 e na VC G40A15)*

Observam-se trincas não penetrantes na superfície externa do revestimento apenas em casos de alto nível de corrosão ou hidretação pelo lado da água e se devem (provavelmente) ao fato de que a camada protetora de óxido e as áreas localmente hidretadas são frágeis, quando comparadas à matriz metálica de Zr. Como a camada de óxido contém muitos defeitos (poros e

⁶⁸ Apesar do hidreto δ - ZrH_2 ter alguma ductilidade acima de 160 °C (Bain, 1969), trincas axiais podem se formar em áreas hidretadas, pelo mecanismo de SCC causadas por rampas de potência. A tensão e o ambiente estão diretamente relacionados aos seguintes fatores operacionais: grau de queima antes da rampa de potência, potência máxima da vareta durante a rampa, intensidade da rampa (i.e., incremento além do nível de potência pré-irradiado), taxa média da rampa de potência e tempo de permanência em alta potência. Para que o defeito ocorra, todos estes cinco fatores têm que estar numa faixa crítica simultaneamente (IAEA, 1998).

⁶⁹ Inclui-se nesta categoria as trincas que ocorrem na zona termicamente afetada da solda de fechamento do tampão, tendo o hidrogênio (mecanismo de trincamento induzido por hidreto) ou o iodo (SCC induzido por iodo), como iniciador da trinca (Schrire, 2000; Rudling e Pettersson, 1998).

pequenas fissuras), torna-se ainda mais frágil com o aumento de sua espessura (Rudling e Pettersson, 1998).

Trincas penetrantes podem ocorrer apenas em alto grau de queima (≥ 30 MWd/kgU) e sob solicitações de PCMI de curta duração⁷⁰. A trinca se propaga rapidamente e se localiza em regiões da parede externa do revestimento com hidratação localmente acentuada. A ponta da trinca começa na direção radial da camada de óxido da superfície externa, seguida de penetração através da parede do revestimento, inicialmente na parte externa da parede fortemente hidretada e finalmente (como o nível de tensão localmente excede o limite de escoamento da liga de Zr irradiada) pela combinação da fratura relativamente frágil dos hidretos com a ruptura dúctil dos ligamentos (estrias) do metal entre os hidretos⁷¹ (Schrire et al., 2000).

5.5. Análise dos resultados da modelagem dos processos atuantes na fase de incubação da degradação através de simulação com o programa DEGRAD-1

O comportamento de uma vareta combustível falhada é de difícil previsão por causa da cinética dos processos envolvidos e da ação de diferentes fatores.

O evento da falha primária pode ocorrer em diferentes momentos no ciclo de operação em função da causa geradora. A vareta combustível falhada pode desenvolver defeitos localizados tais como *bulges* e *blisters* de hidreto que podem ou não se romper, podendo ou não desenvolver trinca. Defeitos secundários em múltiplas posições em uma única vareta combustível foram observados.

Os processos envolvidos na degradação por hidratação secundária, após a ocorrência de falha primária, estão representados na FIG.5.12. Muitos dos parâmetros mostrados neste fluxograma apresentam relações complexas e interdependentes. Existe ainda uma série de variáveis independentes: estado químico e metalúrgico (micro-estrutural) inicial do revestimento, localização do defeito primário, tempo de operação na condição com defeito, grau de queima do combustível, nível de potência da vareta combustível e mudanças na potência.

O ingresso de água dentro da vareta combustível eleva a temperatura no *gap* devido à redução da condutividade térmica no meio (a condutividade da mistura gasosa que se forma com o ingresso de água numa vareta combustível falhada é menor que a condutividade dos gases presentes no *gap* de uma vareta combustível íntegra). Este regime térmico tem importantes conseqüências, não apenas para o combustível, mas também nas reações químicas que se desenvolvem no *gap* e no revestimento da vareta combustível.

⁷⁰ A tensão resultante de uma PCMI de curta duração exclui a situação de permanência em carga constante ou em redução de potência (equivalente à situação de uma rampa de potência seguida de um período prolongado de tempo em potência constante).

⁷¹ O gradiente radial de concentração de hidretos no revestimento (com as mais altas densidades ocorrendo na superfície externa da parede) tem aparentemente um papel importante na determinação da taxa e da extensão da propagação da trinca dentro do revestimento. Os hidretos são locais preferenciais de fratura, enquanto a fase metálica (antes de falhar) é resistente a uma significativa solicitação plástica local. Considerável ductilidade tem sido vista na fase metálica, resultando em significativa deformação plástica localmente, o que freqüentemente detém o avanço da trinca quando entrando numa região menos hidretada (Schrire et al., 2000).

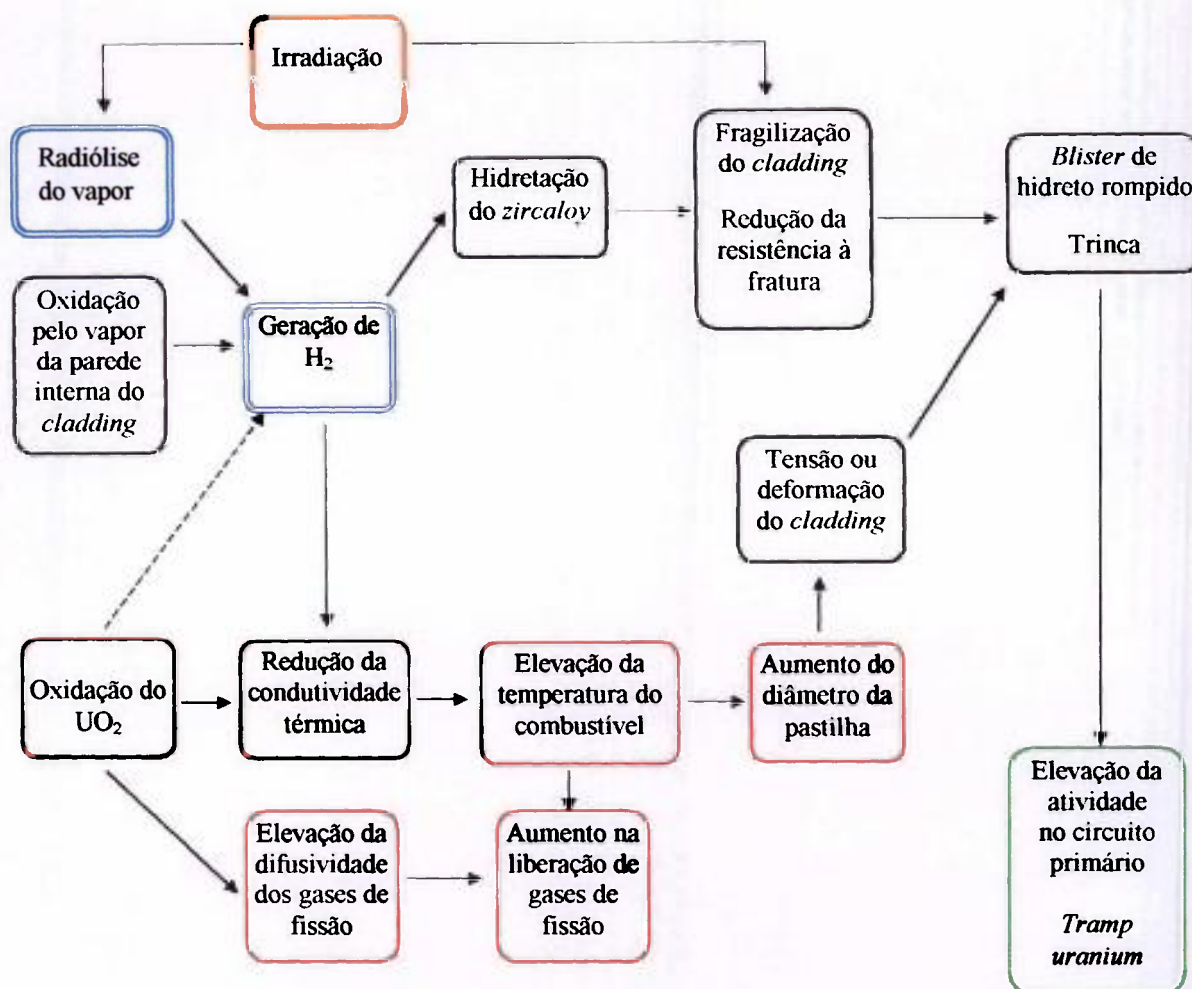


FIGURA 5.12 - Fluxograma dos fenômenos envolvidos na degradação do revestimento da vareta combustível

A concorrência entre a cinética de produção de hidrogênio estabelecida pelos processos de radiólise do vapor (*Rradnet*, conforme definido na equação (4.42)) e oxidação do revestimento (*Roxic*, conforme definido na equação (4.47)) é mostrada na FIG.5.13.

Substanciais concentrações de H_2 são disponibilizadas no *gap* pela oxidação da superfície interna do revestimento de *zircaloy*. A radiólise do vapor deve efetivamente terminar num curto período de tempo, até que novamente se estabeleça condição propícia para o ingresso de vapor para dentro da vareta combustível. Através da comparação entre as respostas desses dois processos é possível identificar os períodos de predominância de um e outro processo ao longo do tempo de irradiação.

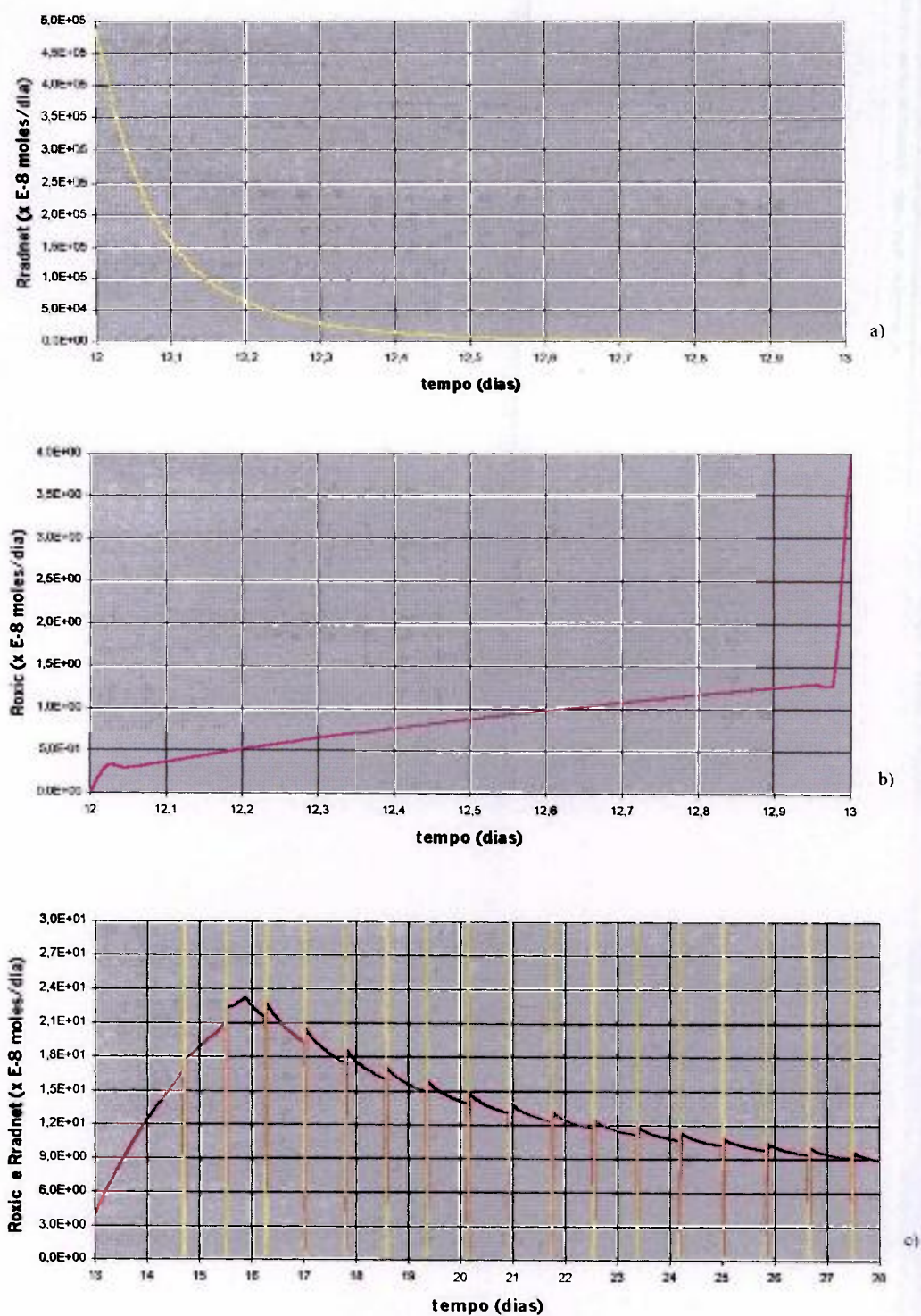


FIGURA 5.13 – Cinéticas da produção de hidrogênio decorrentes da radiólise do vapor no *gap* e da oxidação do revestimento da vareta combustível falhada (DEGRAD-1)

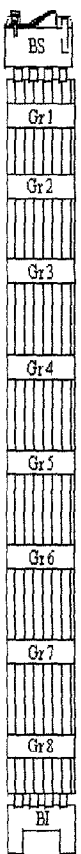
Casos reais de degradação de varetas combustíveis do PWR Angra-1, cuja posição das falhas primárias e secundárias foram bem estabelecidas durante a inspeção visual (vide item 5.2), foram simulados de modo a validar a metodologia aplicada e o programa DEGRAD-1. Os casos analisados foram selecionados considerando a posição axial da falha primária ao longo de varetas submetidas a diferentes níveis de potência. A informação-chave obtida é a determinação de onde e quando surgirão regiões susceptíveis a hidretação massiva. A análise dos resultados é apresentada a seguir.

Os parâmetros dimensionais utilizados nos estudos de caso são apresentados a seguir:

- ✓ o *gap* foi discretizado em 16 regiões axiais mais o *plenum* superior;
- ✓ comprimento ativo da vareta combustível, $h_{pl} = 365,8$ cm (Perrotta, 1999);
- ✓ altura considerada para cada região axial, $z_{gap} = 22,8625$ cm;
- ✓ altura considerada para o *plenum* superior, $z_{plu} = 16,1$ cm;

O esquema de referência dos elementos combustíveis, assim como as posições das grades espaçadoras e das regiões axiais discretizadas, foram considerados conforme apresentado na TAB.5.4.

TABELA 5.4 - Posições de referência das grades espaçadoras e das regiões axiais de varetas combustíveis do reator Angra-1

	Grades espaçadoras do elemento combustível			Regiões axiais no <i>gap</i> e no <i>plenum</i> superior da vareta combustível		
	Identificação	Elevação inferior (cm)	Elevação superior (cm)	Identificação	Elevação inferior (cm)	Elevação superior (cm)
 <p>Elemento combustível do reator Angra-1</p>	bocal superior			<i>Plenum</i>	365,8000	381,9000
	GR1	346,1002	365,8002	j (16)	342,9375	365,8000
	GR2	299,4716	319,1716	j (15)	320,0750	342,9375
	GR3	252,8230	272,5430	j (14)	297,2125	320,0750
	GR4	206,2144	225,9144	j (13)	274,3500	297,2125
	GR5	159,5958	179,2958	j (12)	251,4875	274,3500
	GR6	112,9572	132,6572	j (11)	228,6250	251,4875
	GR7	66,3286	86,0286	j (10)	205,7625	228,6250
	GR8	19,7000	39,4000	j (9)	182,9000	205,7625
	bocal inferior			j (8)	160,0375	182,9000
				j (7)	137,1750	160,0375
				j (6)	114,3125	137,1750
				j (5)	91,4500	114,3125
				j (4)	68,5875	91,4500
				j (3)	45,7250	68,5875
				j (2)	22,8625	45,7250
			j (1)	0	22,8625	

5.5.1. VC G16A01

A peculiaridade deste caso é a presença de duas falhas primárias (por *fretting* com as grades GR5 e GR7) e múltiplas falhas secundárias (*blisters* nas posições entre as grades GR2 e GR3 e entre as grades GR4 e GR5). A vareta combustível estava situada em região de média potência no núcleo do reator durante o ciclo 6 de operação (ANEXO 2).

O histórico do perfil axial da potência da vareta utilizado na simulação foi elaborado conforme metodologia descrita no item 4.8 deste trabalho, sendo apresentado na FIG.5.14.

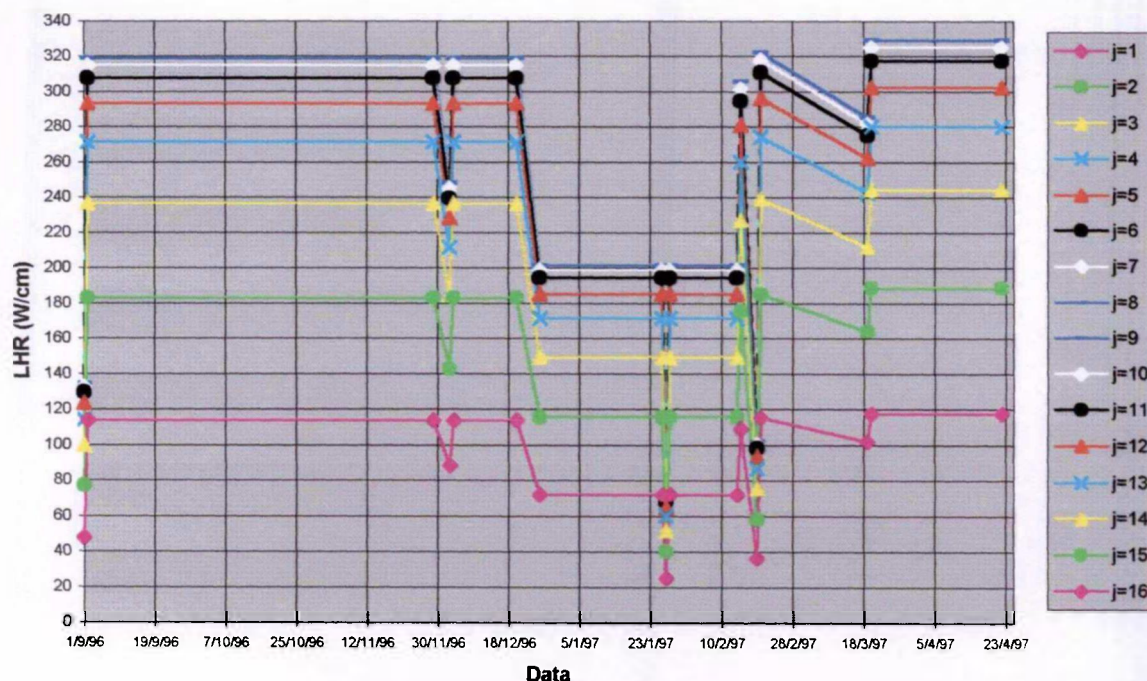


FIGURA 5.14 - Potência axial da VC G16A01 falhada no ciclo 6 (DEGRAD-1)

5.5.1.1. Estudo de caso – falha primária na grade espaçadora GR5

O perfil axial da espessura da camada de óxido depositada na superfície interna do revestimento previsto no final do ciclo 6 é mostrado na FIG.5.15, onde se observa que as regiões axiais $j = 1$ a 4, 12, 13 e 16 e região do *plenum* superior se destacam, como aquelas que apresentaram as menores espessuras acumuladas até o final do ciclo 6.

Analisando isoladamente tal distribuição, fica demonstrada a dependência da taxa de formação de óxido ao longo da superfície interna do revestimento com a potência axial e com a posição do defeito primário. Tal diferenciação está relacionada aos seguintes fatores:

- ✓ pela curva de distribuição da potência axial da vareta, verifica-se que a potência é maior nas regiões axiais centrais (ponto máximo em $j = 8$ e 9 e ponto mínimo em $j = 1$ e 16);
- ✓ a espessura do ZrO_2 deve ser maior na região próxima ao defeito primário ($j = 8$, onde a concentração de H_2O é máxima) e se reduzir ao longo da distância, com o aumento da razão entre pressões parciais $p(H_2)/[p(H_2)+p(H_2O)]$ (ou seja, da fração molar do H_2).

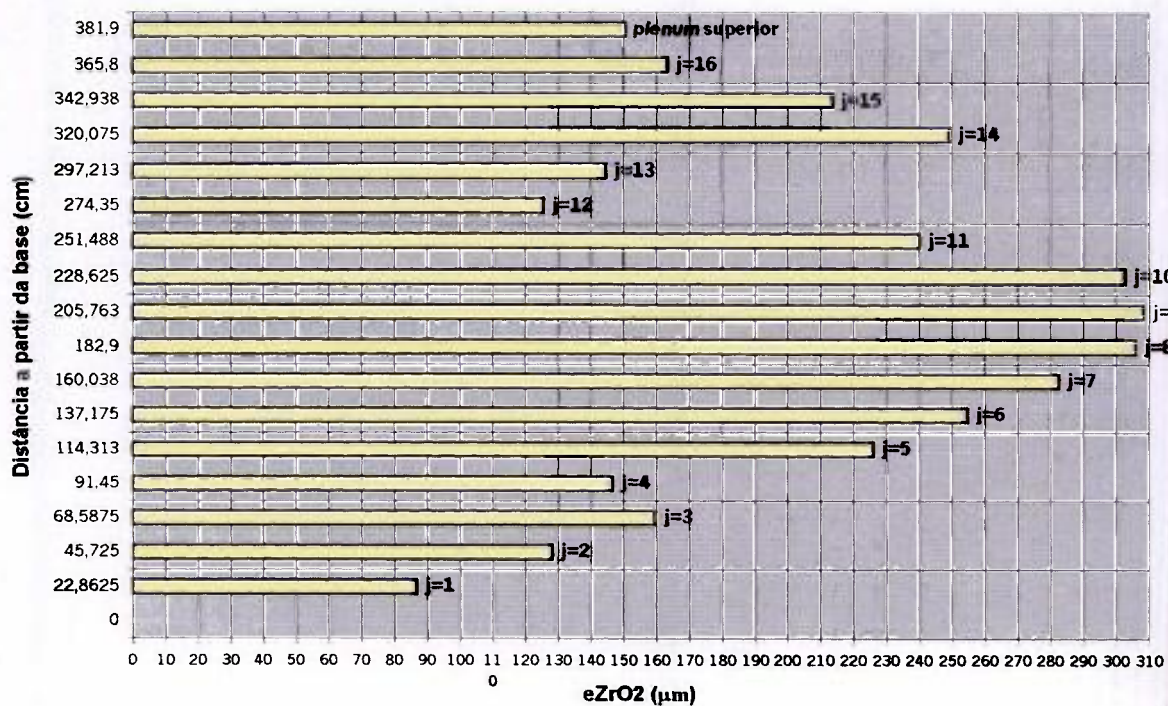


FIGURA 5.15 – Perfil axial da espessura de ZrO₂ na superfície interna do revestimento da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em j = 8 (centro da GR5)

O perfil axial da concentração de hidrogênio previsto no *gap* e *plenum* no final do ciclo 6 é mostrado na FIG.5.16.

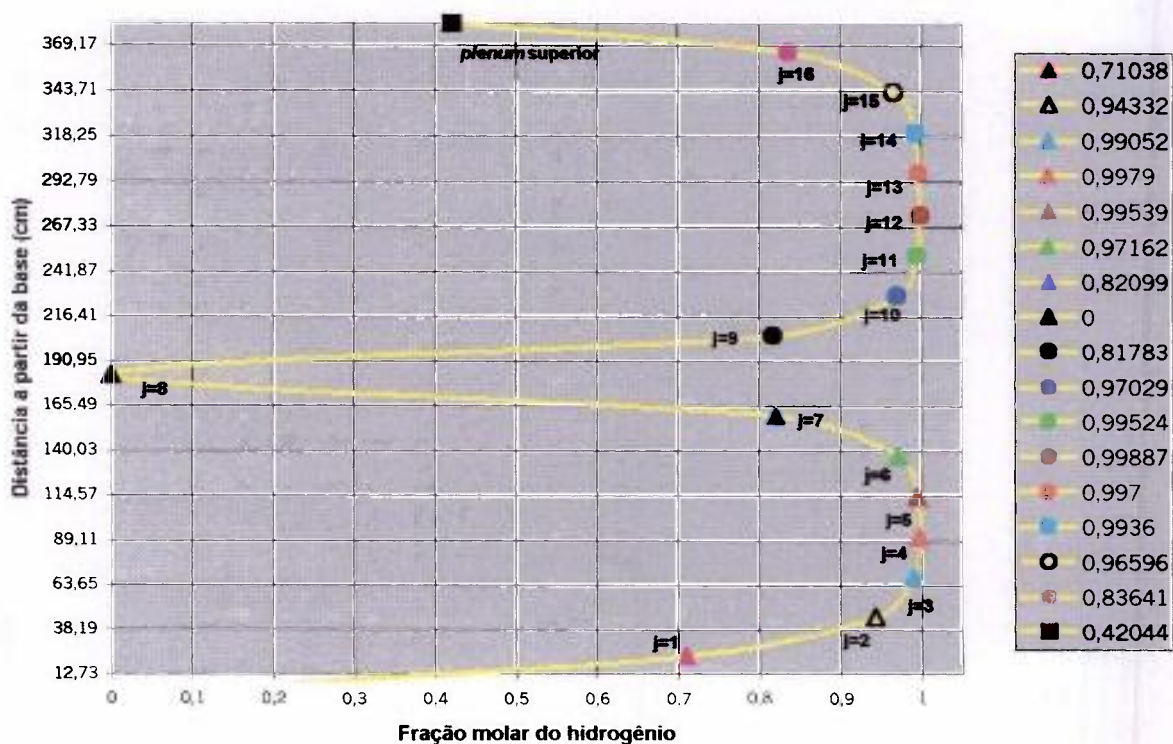


FIGURA 5.16 – Fração molar axial do hidrogênio no *gap* e no *plenum* da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em j = 8 (centro da GR5)

Analisando isoladamente tal distribuição, fica demonstrada a influência da posição do defeito primário (região axial $j = 8$) na evolução da concentração axial do hidrogênio, com o enriquecimento progressivo deste elemento em posições gradativamente mais afastadas do defeito primário no *gap*:

- ✓ concentrações mais elevadas de hidrogênio são observadas nas regiões axiais $j = 3$ a 5 e $j = 11$ a 14;
- ✓ o empobrecimento gradual a partir das regiões axiais próximas à base da vareta ($j = 1$ a 3, 15, 16 e *plenum* superior) se deve ao fato de que as longas distâncias, percorridas pela mistura gasosa, impedem a manutenção de alta taxa de concentração de hidrogênio nas posições extremas da vareta; a pior situação se refere ao *plenum* por ter características térmicas e geométricas menos solicitadas que as regiões axiais no *gap*.

Pela análise conjunta da FIG.5.15 e FIG.5.16 verifica-se que o enriquecimento da mistura gasosa em hidrogênio se desenvolve gradativamente, permitindo a formação continuada da camada de ZrO_2 , acompanhando o perfil da potência axial. A camada protetora existe por todo o comprimento axial da vareta combustível. As regiões axiais $j = 4$, 11 e 13 foram as que apresentaram menor camada de óxido ao longo da coluna ativa da vareta, literalmente “quebrando” a seqüência do perfil de espessura estabelecido. Isto significa que devem ter atingido a condição de esgotamento do vapor (*starvation*) por várias vezes, o que inibe a reação de oxidação no local. Isto acontece quando a razão de pressão parcial crítica é atingida e, portanto, a condição de absorção massiva de hidrogênio. Tais regiões correspondem à região onde se situa a grade GR7 e aquelas entre as grades GR2 a GR4.

O nível da susceptibilidade a hidretação massiva pode ser delineado com os resultados obtidos na simulação através do DEGRAD-1, conforme apresentado na TAB.5.5.

TABELA 5.5 – Susceptibilidade à hidretação massiva da VC G16A01 com falha primária na altura da GR5

Região axial	Tempo decorrido até a primeira ocorrência de absorção massiva de hidrogênio (dias)	Tempo decorrido até a formação de espessura crítica da camada de óxido (dias)	Número de repetições da condição de absorção massiva de hidrogênio até o final do ciclo
$j = 4$	1,00	37,6	306
$j = 11$	1,00	110,16	>3500
$j = 12$	1,40	28,8	74
$j = 13$	1,244	30,2	60

De fato, este evento provavelmente ocorreu em momento anterior à camada de óxido ter atingido a espessura crítica protetora de $5 \mu m$ e quando a fração molar de hidrogênio (cujo valor é equivalente ao valor da pressão parcial crítica) periodicamente atingiu seu máximo, o que corrobora a explicação apresentada.

Comparando as condições das regiões axiais que atingiram o valor crítico de pressão parcial, pode-se deduzir o seguinte:

- *Quanto ao tempo decorrido para se atingir a espessura protetora*
As condições para a oxidação eram favoráveis na seguinte ordem crescente quanto às posições axiais: $j = 11$ (menos favorável) – 4 – 13 – 12 (mais favorável); conseqüentemente,

as condições de absorção massiva de hidrogênio eram agressivas na seguinte ordem crescente quanto às posições axiais: $j = 12 - 13 - 4 - 11$ (mais agressiva).

- Quanto à frequência do estabelecimento da condição de absorção massiva
- Constata-se o nível crescente de intensidade da absorção massiva de hidrogênio na seguinte ordem de posições axiais⁷², $j = 12$ (71,74%) – 13 (79,19%) – 4 (91,96%) – 11 (> 97,22%).

5.5.1.2. Estudo de caso – falha primária na grade espaçadora GR7

O perfil axial da espessura da camada de óxido depositada na superfície interna do revestimento previsto para o final do ciclo 6 é mostrado na FIG.5.17.

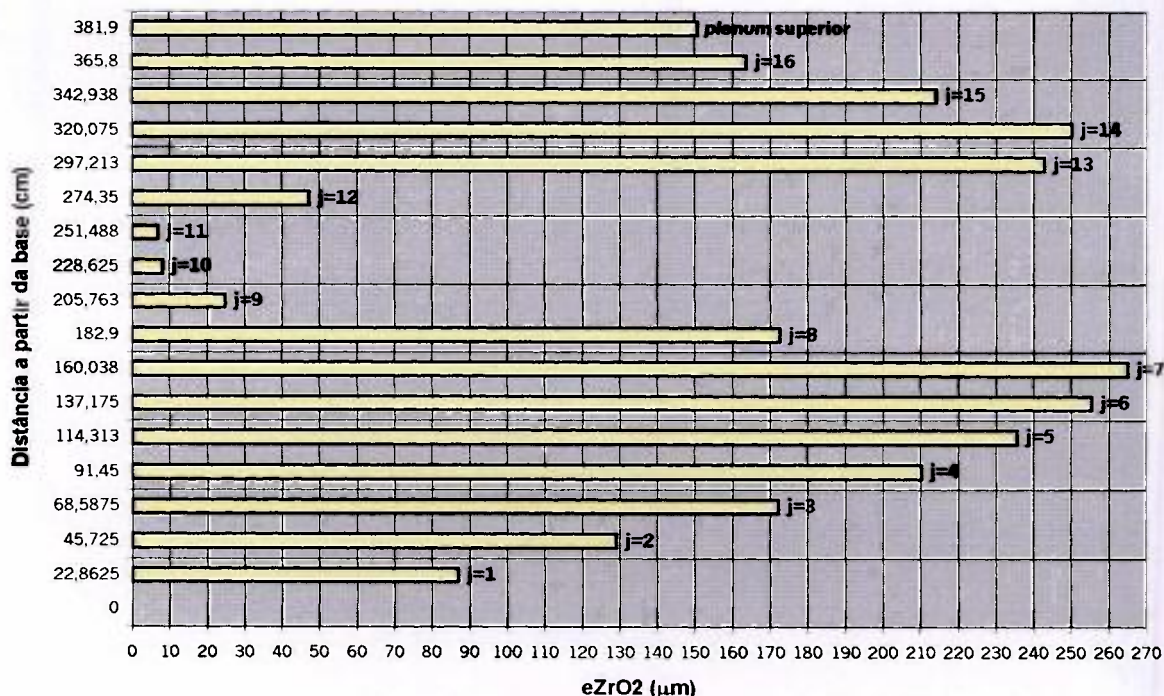


FIGURA 5.17 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 4$ (centro da GR7)

Analisando isoladamente tal distribuição, destacam-se as regiões axiais $j = 9$ a 12 como aquelas que apresentaram as menores espessuras acumuladas de óxido, com ênfase para $j = 10$ a 11; isto é um primeiro indicativo de que tais áreas são mais susceptíveis à absorção massiva de hidrogênio.

O perfil axial da concentração de hidrogênio previsto no *gap* e *plenum* neste mesmo período de tempo é mostrado na FIG.5.18.

⁷² Valor percentual estimado segundo a seguinte formulação tentativa:

$$\text{intensidade da absorção massiva} = \left[1 - \left(\frac{\text{tempo para eZrO2 crit} - \text{tempo da 1.ª ocorrência de pp crit}}{\text{no. repetições da condição pp crit}} \right) \right] \cdot 100$$

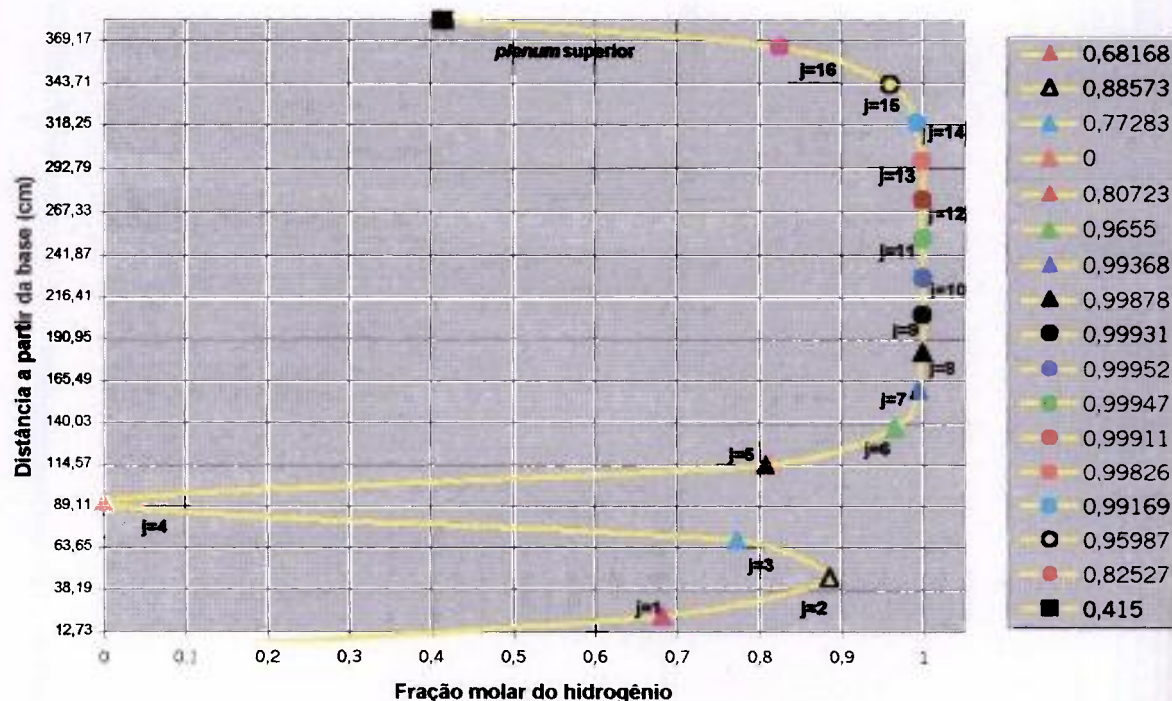


FIGURA 5.18 – Fração molar axial do hidrogênio no *gap* e no *plenum* da VC G16A01 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 4$ (centro da GR7)

Analisando isoladamente tal distribuição, constata-se o seguinte:

- ✓ a tendência para atingir a pressão parcial crítica é notada nas frações molares de hidrogênio das posições axiais $j = 8$ até $j = 13$;
- ✓ verificados os resultados da simulação para tais variáveis, constatou-se que as regiões axiais $j = 8$ a 12 sofreram absorção massiva de hidrogênio; tal constatação confirma a premissa postulada na análise individual da FIG.5.17;
- ✓ a exceção recai sobre a região $j = 13$, o que se justifica pelo nível relativamente menor da taxa linear de calor a que estava submetida.

A análise conjunta destes resultados indica que as regiões axiais $j = 8$ a 12 eram susceptíveis à absorção massiva de hidrogênio. Tais regiões correspondem àquelas entre as grades espaçadoras GR2 a GR5.

O nível da susceptibilidade a hidratação massiva pode ser delineado com os resultados obtidos na simulação através do DEGRAD-1, conforme apresentado na TAB.5.6.

TABELA 5.6 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC G16A01 com falha primária na altura da GR7

Região axial	Tempo decorrido até a primeira ocorrência de absorção massiva de hidrogênio (dias)	Tempo decorrido até a formação de espessura crítica da camada de óxido (dias)	Nº de repetições da condição de absorção massiva de hidrogênio até a formação de espessura crítica de camada de óxido
$j = 8$	1,27	16,76	100
$j = 9$	1,11	16,76	106
$j = 10$	0,64	15,96	28
$j = 11$	0,98	102,56	> 4000
$j = 12$	3,93	16,78	60

Comparando tais condições, constata-se o nível crescente de intensidade da absorção massiva de hidrogênio na seguinte ordem de posições axiais⁵³: j = 10 (45,29%) – 12 (78,58%) – 9 (84,24%) – 8 (84,51%) – 11 (> 97,46%).

5.5.1.3. Comentários sobre os resultados

Os resultados do estudo referente à susceptibilidade do revestimento a hidretação massiva, considerando falha primária nas posições das grades espaçadoras GR5 e GR7, apresentam razoável concordância com as observações da inspeção visual (FIG. 5.2a,b):

- ✓ no que se refere à falha em j = 12 e 13 (entre grades GR2 e GR3), a previsão é correta;
- ✓ não houve identificação de defeito abaixo da grade GR3, portanto no que se refere à previsão de falha entre as grades GR3 e GR4 (para j = 10 e j = 11) não se aplica; as seguintes explicações podem justificar tal discordância:
 - a) os precipitados de hidreto formados não devem ter se desenvolvido plenamente e, portanto, não atingiram a superfície externa da parede do revestimento. A realização de exames destrutivos na vareta combustível poderia confirmar a previsão desta área como região de susceptibilidade.
 - b) a modelagem matemática proposta no programa DEGRAD-1 não possibilita a simulação simultânea de falhas primárias, portanto os resultados obtidos neste caso são tentativos; nestas circunstâncias, não existe maneira de prever precisamente onde e quando um defeito secundário se formará, já que o fluxo de vapor que ingressa a partir de uma segunda falha pode limitar qualquer hidretação adicional entre os locais das falhas primária e secundária (mas as condições requeridas para hidretação podem novamente ser estabelecidas em um novo local).
- ✓ no que se refere à falha em j = 8 e 9 (entre grades GR4 e GR5), a previsão é correta;
- ✓ no que se refere à falha em j = 4 (GR7), a previsão seria correta, se não fosse a ocorrência da falha primária nesta posição.

As seguintes considerações podem ser feitas quanto ao tempo estimado para ocorrência das falhas secundárias (*blisters*), com base na leitura das atividades equivalentes do iodo, conforme apresentado nos ANEXOS 5 e 6:

- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha primária - 28/08/96 (20 dias após o início da operação), que corresponde ao período em que a primeira rampa para 93% de potência estava em andamento; neste período DEI-131 atingiu o valor de $10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ e o nível de atividade do ^{134}I era estável em $\sim 0,01 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, confirmando a presença de falha com liberação de produtos de fissão em vareta combustível, mas sem perda de combustível para o SRR;
- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha secundária – 29/08/96 a 28/12/96 (20,64 a 130,16 dias após o início da operação) que corresponde ao período que se seguiu à primeira rampa para 93% de potência (como mencionado anteriormente, quando da existência de falhas múltiplas, é impraticável precisar o momento da ocorrência com base nos níveis de atividade);

- ✓ uma possível indicação da ocorrência de falha recai (com maior probabilidade) nas datas de 30/08/96 e 26/10/96 (correspondentes à situações de pequenas oscilações de potência) e 28/11/96 (correspondente à segunda rampa de potência, na faixa de ~ 70% a 93%); nestas ocasiões (apesar do sistema de purificação do refrigerante do SRR ter reduzido os níveis de atividade), DEI-131 e a atividade do ^{134}I atingiram (respectivamente) $10^{-1} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ e $\sim 0,04 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, confirmando desta forma presença de novas falhas com liberação de produtos de fissão, mas ainda sem significativa exposição do combustível.

Através de tais parâmetros verifica-se que a estimativa temporal para a ocorrência do defeito primário (*blisters* no revestimento) na vareta combustível VC G16A01 é razoável, em vista da coerência entre as datas e os níveis de atividade desenvolvidos no período.

5.5.2. VC H07N01

A peculiaridade deste caso é a presença de falha primária na vareta (decorrente de fretting por *debris* ou dano por manuseio) na posição abaixo da grade espaçadora GR8, tendo a falha secundária (*blister* e trinca axial) se desenvolvido na região entre as grades GR2 e GR3. A vareta combustível estava situada em região de baixa potência no núcleo do reator durante o ciclo 6 de operação (ANEXO 2).

O histórico do perfil axial da potência da vareta utilizado na simulação foi elaborado conforme metodologia descrita no item 4.8 deste trabalho, sendo apresentado na FIG.5.19.

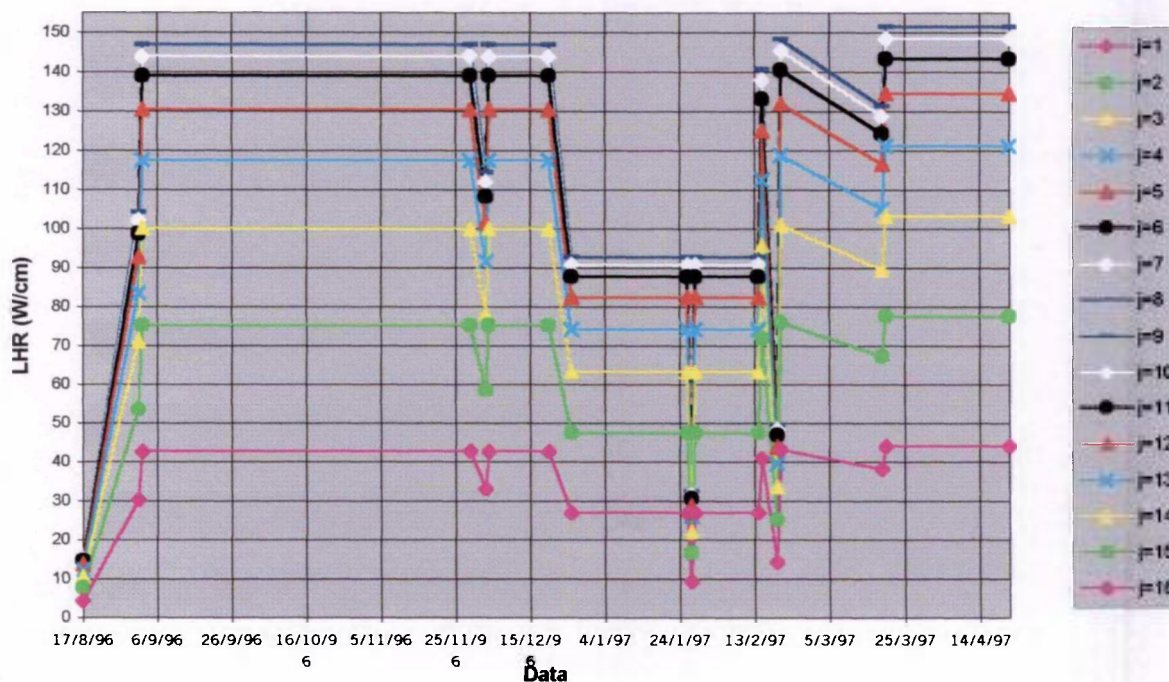


FIGURA 5.19 – Potência axial da VC H07N01 falhada no ciclo 6 (DEGRAD-1)

O perfil axial da espessura da camada de óxido depositada na superfície interna do revestimento após 253 dias de irradiação⁷³ é mostrado na FIG.5.20.

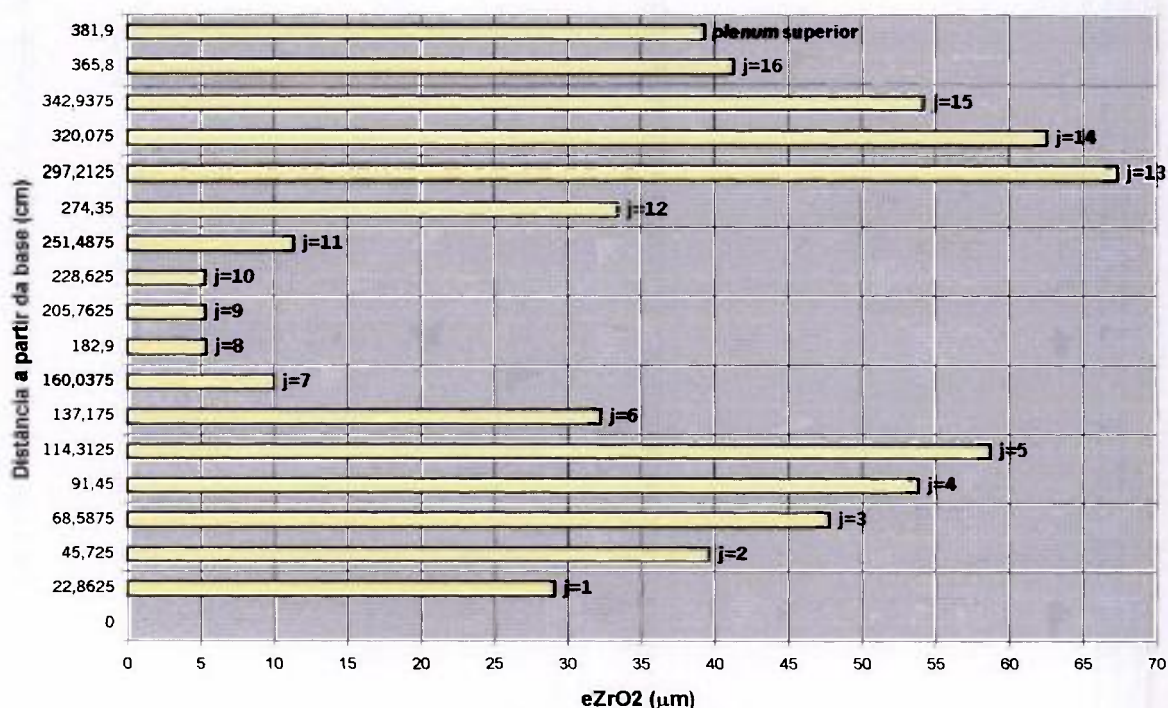


FIGURA 5.20 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC H07N01 após 253 dias no ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 1$ (abaixo da GR8)

Analisando isoladamente tal distribuição, destacam-se as regiões axiais $j = 6$ a 12 , como aquelas que apresentaram as menores espessuras acumuladas até o final do período, com ênfase para $j = 7$ a 11 . Este é o primeiro indicativo de que tais áreas são mais susceptíveis à absorção massiva de hidrogênio.

O perfil axial da concentração de hidrogênio previsto no *gap* e *plenum* neste mesmo período é mostrado na FIG.5.21.

Analisando isoladamente tal distribuição, observa-se que a influência da posição do defeito primário (região axial $j = 1$) na evolução para concentração massiva de hidrogênio se estende desde a posição axial $j = 4$ até $j = 14$. Comparando-se a evolução axial da fração molar de hidrogênio com as respectivas pressões parciais críticas, verificou-se que a pressão parcial foi atingida apenas nas regiões $j = 6$ a 12 ; esta constatação confirma a análise anterior sobre o perfil da espessura de óxido.

⁷³ Para a seleção do tempo de irradiação nesta análise, foi considerado que o tempo estimado para a abertura da trinca foi de 190 dias após o início da operação (vide texto explicativo no ANEXO 6).

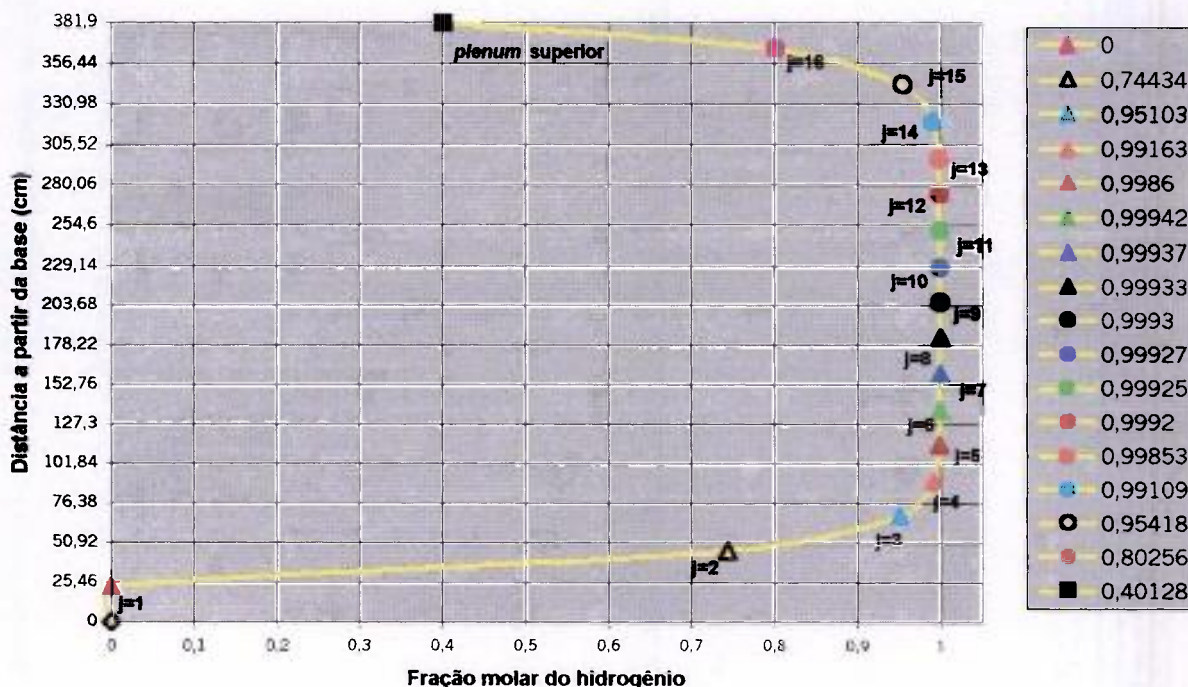


FIGURA 5.21 – Fração molar axial do hidrogênio no *gap* e no *plenum* da VC H07N01 após 253 dias no ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 1$ (abaixo da GR8)

A análise conjunta dos resultados apresentados nas FIG.5.20 e FIG.5.21 indica que as regiões axiais $j = 6$ a 12 eram as mais susceptíveis à absorção massiva de hidrogênio. Tais regiões correspondem àquelas entre as grades espaçadoras GR2 a GR6. Tal resultado apresenta razoável concordância com as observações da inspeção visual (FIG. 5.11a).

O nível da susceptibilidade a hidratação massiva pode ser delineado com os resultados obtidos na simulação através do DEGRAD-1, conforme apresentado na TAB.5.7.

TABELA 5.7 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC H07N1 - falha primária abaixo da GR8

Região axial	Tempo decorrido até a primeira ocorrência de absorção massiva de hidrogênio (dias)	Tempo decorrido até a formação de espessura crítica da camada de óxido (dias)	Nº de repetições da condição de absorção massiva de hidrogênio até a formação de espessura crítica de camada de óxido
$j = 6$	14,2	37	31
$j = 7$	1,13	36,844	92
$j = 8$	1,78	35,733	96
$j = 9$	1,76	35	89
$j = 10$	2,09	34,667	86
$j = 11$	2,11	34,733	86
$j = 12$	13,56	35,089	87

Comparando tais condições, constata-se o nível crescente de intensidade da absorção massiva de hidrogênio na seguinte ordem de posições axiais⁵³, $j = 6$ (27,43%) – 7 (61,13%) – 10 (62,20%) – 11 (62,22%) – 9 (62,62%) – 8 (64,58%) – 12 (75,28%).

Isto significa que a região axial posicionada na altura da grade espaçadora GR3 foi identificada como sujeita mais agressivamente a hidratação massiva. Tal dedução confirma a posição da trinca axial identificada durante a inspeção visual na parada do ciclo 6. A ponta da

trinca deve ter se originado nesta região, crescendo axialmente em direção à grade espaçadora GR2. As demais áreas identificadas nesta análise se justificam como regiões onde os precipitados de hidreto ainda não estavam plenamente desenvolvidos no final do ciclo. Provavelmente por este motivo não foram identificados. A realização de exames destrutivos na vareta combustível poderia confirmar a previsão destas áreas como regiões de susceptibilidade.

As seguintes considerações podem ser feitas quanto ao tempo estimado para ocorrência da falha secundária (trinca axial), com base na leitura das atividades equivalentes do iodo (ANEXOS 5 e 6):

- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha primária - 17/08/96 (9 dias de operação); neste período, $DEI-131 \cong 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ e a atividade do $^{134}\text{I} \cong 1,5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$;
- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha secundária - 25/09/96 a 17/10/96 (22 a 44 dias de operação), que corresponde ao período que se segue à primeira rampa para 93% de potência (seguida de pequenas oscilações); com maior probabilidade em 21/10/96 (quando do pico isolado de $DEI-131 \cong 10^{-1} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ e atividade do $^{134}\text{I} \cong 1,5 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$), confirmando desta forma a presença de uma nova falha com liberação de produtos de fissão, mas ainda sem significativa exposição do combustível.

Através de tais parâmetros verifica-se que a estimativa temporal para a ocorrência do defeito primário (trinca axial no revestimento) na vareta combustível VC H07N01 é razoável, em vista da coerência entre as datas e os níveis de atividade desenvolvidos no período. O indicador de que tal falha se configurou como grave (crescimento da trinca com considerável perda de combustível para o SRR) é a significativa elevação do nível de atividade do ^{134}I , ocorrida na semana de 19/02/1997 durante a variação de potência seguida de rampa para cerca de 96% (Chapot et al., 2003); provavelmente, tal evento foi o fator que concorreu para a abertura da trinca em decorrência das tensões a que a vareta foi submetida.

5.5.3. VC G21A16

A peculiaridade deste caso é a suspeita de falha primária (trinca) no cordão de solda do tampão da vareta, a qual presume-se como tendo ocorrido durante a última rampa de potência do ciclo 6⁷⁴ (ANEXOS 5 e 6). A falha secundária (*blister*) se desenvolveu na região entre as grades GR2 e GR3. A vareta combustível estava situada em região de média potência no núcleo do reator durante o ciclo 6 de operação (ANEXO 2).

O histórico do perfil axial da potência da vareta utilizado na simulação foi elaborado conforme metodologia descrita no item 4.8 deste trabalho, sendo apresentado na FIG.5.22.

⁷⁴ O fato do EC G21 ter apresentado a mais alta taxa de contagem durante o teste de *in mast sipping*, chegando mesmo a extrapolar o limite de saturação no teste *sipping can* (TAB.5.2), é uma evidência circunstancial de que a abertura da trinca ou o rompimento do *blister* pode ter ocorrido durante o descarregamento do elemento combustível, ou mesmo próximo ao final do ciclo de irradiação, provavelmente na última rampa de potência do ciclo.

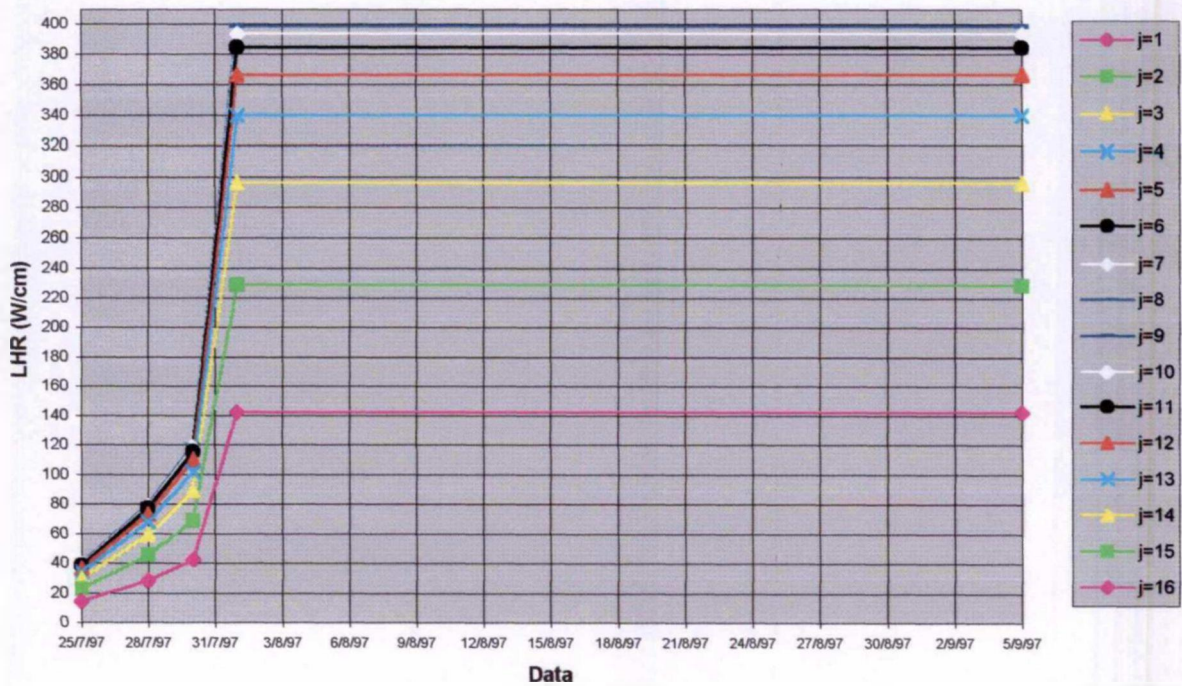


FIGURA 5.22 – Potência axial da VC G21A16 falhada a partir da última elevação de potência no ciclo 6 (DEGRAD-1)

O perfil axial da espessura da camada de óxido depositada na superfície interna do revestimento previsto no final do ciclo 6, é mostrado na FIG.5.23.

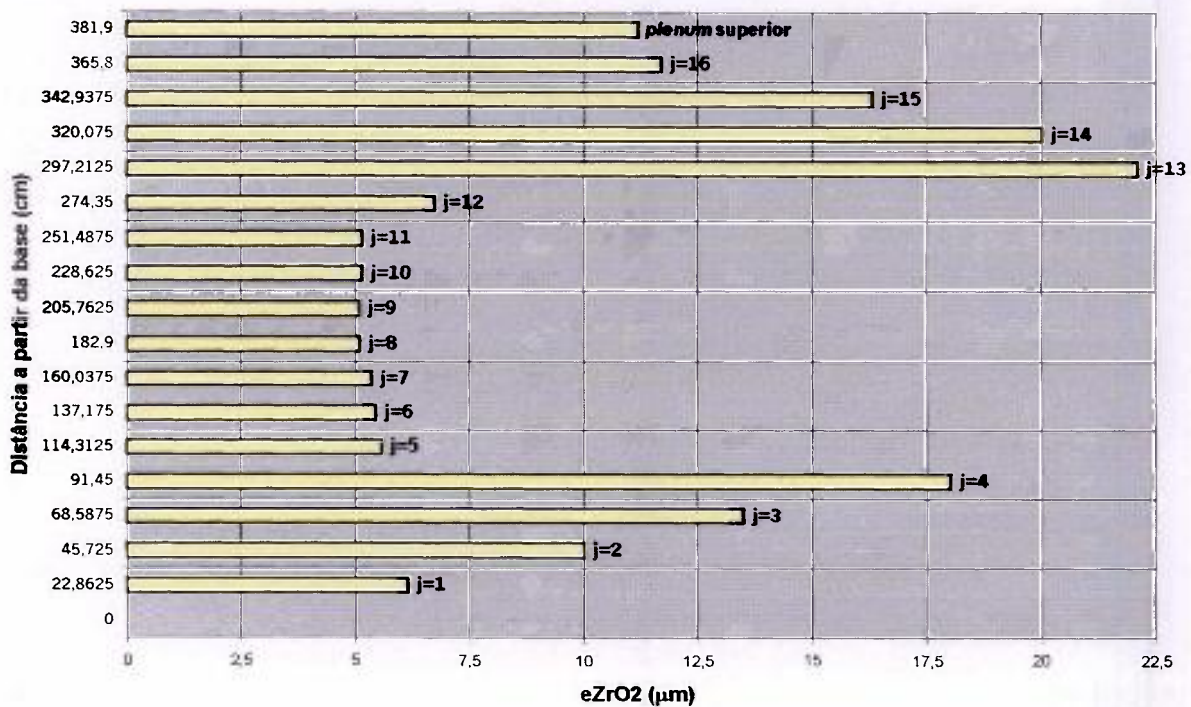


FIGURA 5.23 - Perfil axial da espessura de ZrO₂ na superfície interna do revestimento da VC G21A16 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em j = plenum superior (cordão de solda do tampão)

Analisando isoladamente tal distribuição, destacam-se as regiões axiais $j = 5$ a 12 , como aquelas que apresentaram as menores espessuras acumuladas até o final do período. Este é o primeiro indicativo de que tais áreas são mais susceptíveis à absorção massiva de hidrogênio.

O perfil axial da concentração de hidrogênio previsto no *gap* e *plenum* no final do ciclo é mostrado na FIG. 5.24.

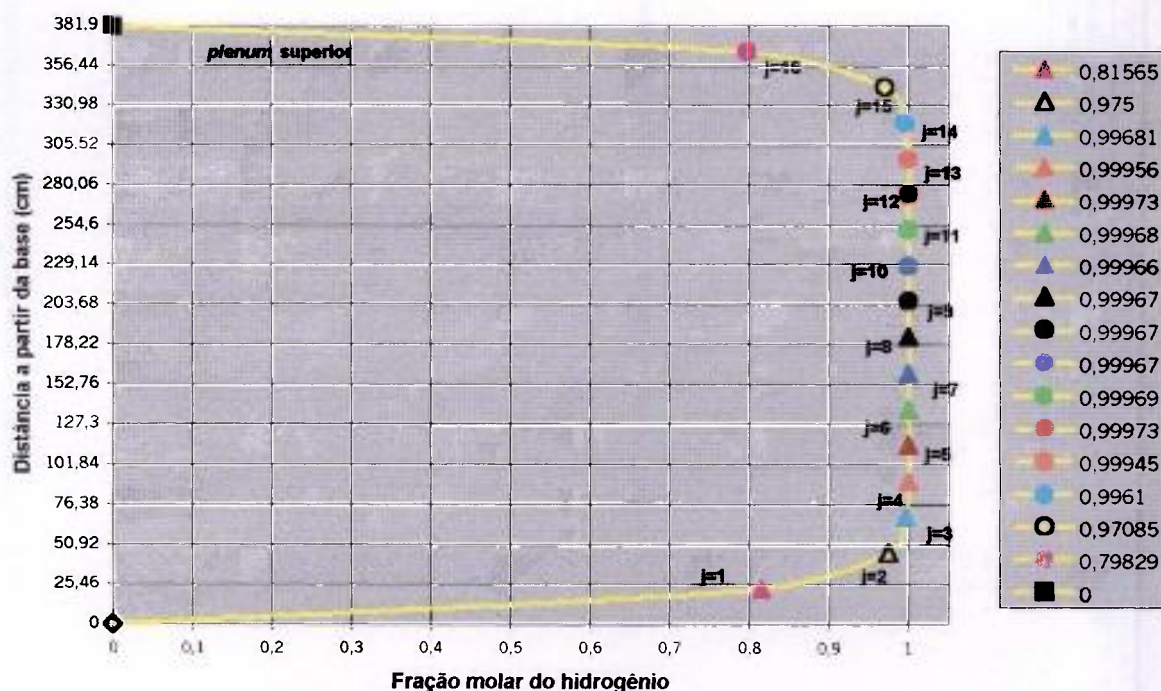


FIGURA 5.24 – Fração molar axial do hidrogênio no *gap* e no *plenum* da VC G21A16 no final do ciclo 6 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = \textit{plenum}$ superior (cordão de solda do tampão)

Analisando isoladamente tal distribuição, observa-se que a influência da posição do defeito primário (região do *plenum* superior) na evolução para concentração massiva de hidrogênio se estende das posições axiais $j = 3$ a 14 . Comparando a evolução axial da fração molar de hidrogênio com as respectivas pressões parciais críticas, verificou-se que a pressão parcial do hidrogênio foi atingida apenas para as regiões axiais $j = 5$ a 13 , o que praticamente confirma a análise anterior sobre o perfil da espessura de óxido. Tais regiões correspondem àquelas entre as grades espaçadoras GR2 a GR6.

O nível da susceptibilidade a hidretação massiva pode ser delineado com os resultados obtidos na simulação através do DEGRAD-1, conforme apresentado TAB.5.8.

TABELA 5.8 – Susceptibilidade à hidratação massiva da VC G21A16 com falha primária na altura do *plenum* superior

Região axial	Tempo decorrido até a primeira ocorrência de absorção massiva de hidrogênio (dias)	Tempo decorrido até a formação de espessura crítica da camada de óxido (dias)	Nº de repetições da condição de absorção massiva de hidrogênio até a formação de espessura crítica de camada de óxido
j = 5	3,60	16,84	119
j = 6	3,82	15,09	101
j = 7	2,47	14,73	103
j = 8	1,47	14,64	104
j = 9	1,47	14,62	44
j = 10	2,47	14,64	43
j = 11	3,38	14,82	103
j = 12	3,60	15,29	105
j = 13	3,60	16,02	111

Comparando tais condições, constata-se o nível crescente de intensidade da absorção massiva de hidrogênio na seguinte ordem de posições axiais⁵³: j = 9 (70,11%) – 10 (71,70%) – 8 (87,34%) – 7 (88,10%) – 13 (88,75%) – 6 (88,84%) – 5 e 12 (88,87%) - 11 (88,89%).

O resultado apresenta concordância com as observações da inspeção visual (item 5.2.3). Para as condições a que a VC G21A16 foi submetida, é possível que, a partir da falha primária na altura do *plenum* superior, hidratação secundária tenha se desenvolvido na região axial entre as grades GR2 e GR3 (j = 12 e 13). Teoricamente, esta região não foi submetida à condição de absorção massiva de hidrogênio mais agressiva. Mas devido à proximidade das percentagens deduzidas, o mais provável é que a hidratação massiva ocorrida nas regiões j = 11 a 13 seja parte do mesmo evento, tendo se desenvolvido na região da grade espaçadora GR3 e vizinhanças (acima e abaixo).

As demais áreas identificadas nesta análise se justificam como regiões onde os precipitados de hidreto não estavam plenamente desenvolvidos no final do ciclo. Provavelmente por este motivo não foram identificados. Cabe aqui mencionar a forte oxidação e deposição de *crud* sobre a parede externa do revestimento (FIG.5.3.b,c), iniciando-se logo acima da GR2 e se estendendo até acima da GR4, o que provavelmente dificultou a identificação. A realização de exames destrutivos na vareta combustível poderia confirmar a previsão destas áreas como regiões de susceptibilidade.

Esta é uma situação peculiar, em que a previsão exata da posição de regiões susceptíveis a hidratação massiva fica difícil, pois devido ao posicionamento postulado para a falha primária, praticamente 2/3 do comprimento axial da vareta combustível sofreu esgotamento de vapor, devido às distâncias envolvidas.

Com base nos resultados obtidos na simulação, as seguintes considerações podem ser feitas quanto ao tempo estimado para ocorrência de *blister* entre as grades GR2 e GR3, em comparação com o histórico das atividades equivalentes do iodo (ANEXOS 5 e 6):

- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha primária – 30/07/97 (352 dias de operação); neste período, $DEI-131 > 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ e a atividade do $^{134}\text{I} \cong 10^{-1} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$;

- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha secundária – 02 a 15/08/1997 (355 a 368 dias de operação), quando da elevação de 30% a 100% da potência e posterior desligamento do reator; neste período, DEI-131 estava em elevação (entre 10^{-2} e 10^{-1} $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ com picos isolados em 03/08/1997 e 14/08/1997) e a atividade do $^{134}\text{I} > 10^{-1}$ $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ (em elevação), o que confirma a presença de novas falhas com liberação de produtos de fissão, apesar da ação do sistema de purificação no SRR.

Através de tais parâmetros verifica-se que a estimativa temporal para a ocorrência do defeito primário (trinca no tampão superior) na vareta combustível VC G21A16 é razoável, em vista da coerência entre as datas e os níveis de atividade desenvolvidos no período.

5.5.4. VC F27A16

A peculiaridade deste caso é a presença de falha primária na vareta (decorrente dano por manuseio no carregamento do ciclo 4) na posição da grade espaçadora GR5, tendo a falha secundária (*blister*) se desenvolvido na região entre as grades espaçadoras GR2 e GR3. Presume-se que a falha primária tenha após a primeira elevação até 95% de potência nominal do reator no ciclo 4⁷⁵. A vareta combustível estava situada em região de baixa potência no núcleo do reator durante o ciclo 4 de operação (ANEXO 1).

O histórico do perfil axial da potência da vareta utilizado na simulação foi elaborado conforme metodologia descrita no item 4.8 deste trabalho, sendo apresentado na FIG.5.25.

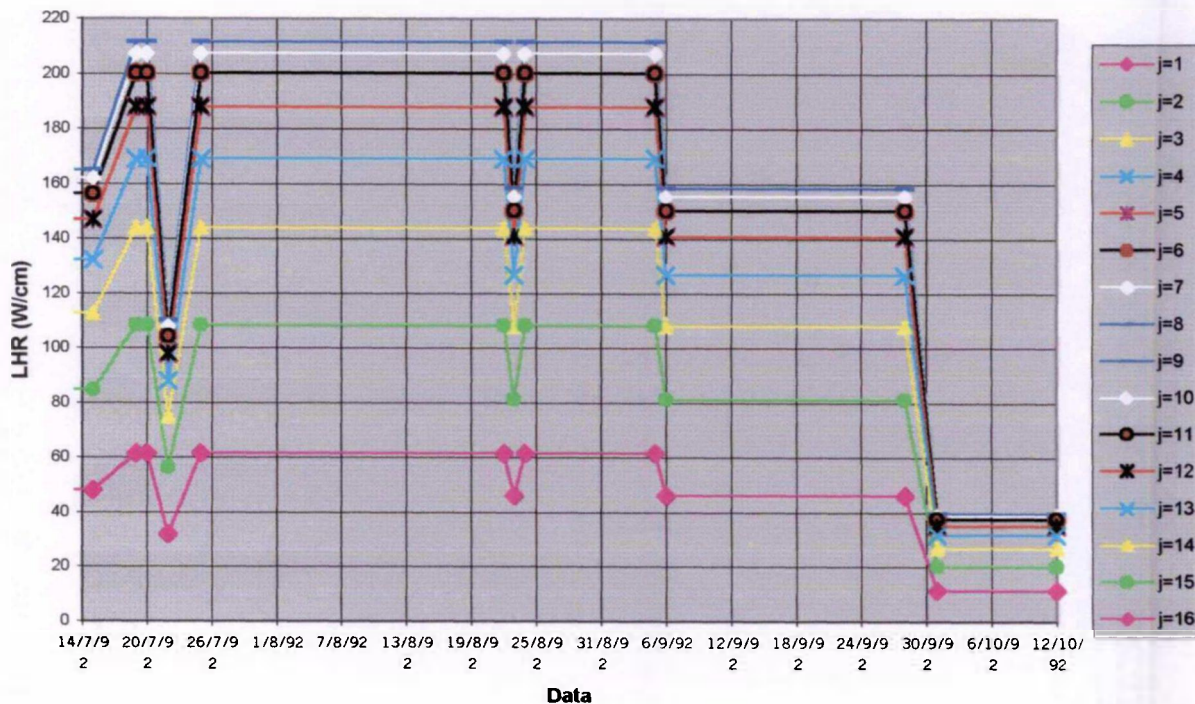


FIGURA 5.25 – Potência axial da VC F27A16 falhada após a 1ª rampa a 95% da potência nominal no ciclo 4 (DEGRAD-1)

⁷⁵ No ANEXO 4, pode-se observar ocorrência de taxa de $^{131}\text{I} > \sim 10^{-3}$ mCi/g , seguida de aumento constante a partir de 15/07/1992. Este aspecto possibilita aceitar a hipótese de que a falha primária na VC F27A16 tenha ocorrido nesta época, em concordância com as características típicas da atividade liberada para falha primária decorrente de dano por manuseio, conforme apresentado no ANEXO 3.

O perfil axial da espessura da camada de óxido depositada na superfície interna do revestimento é mostrado na FIG. 5.26.

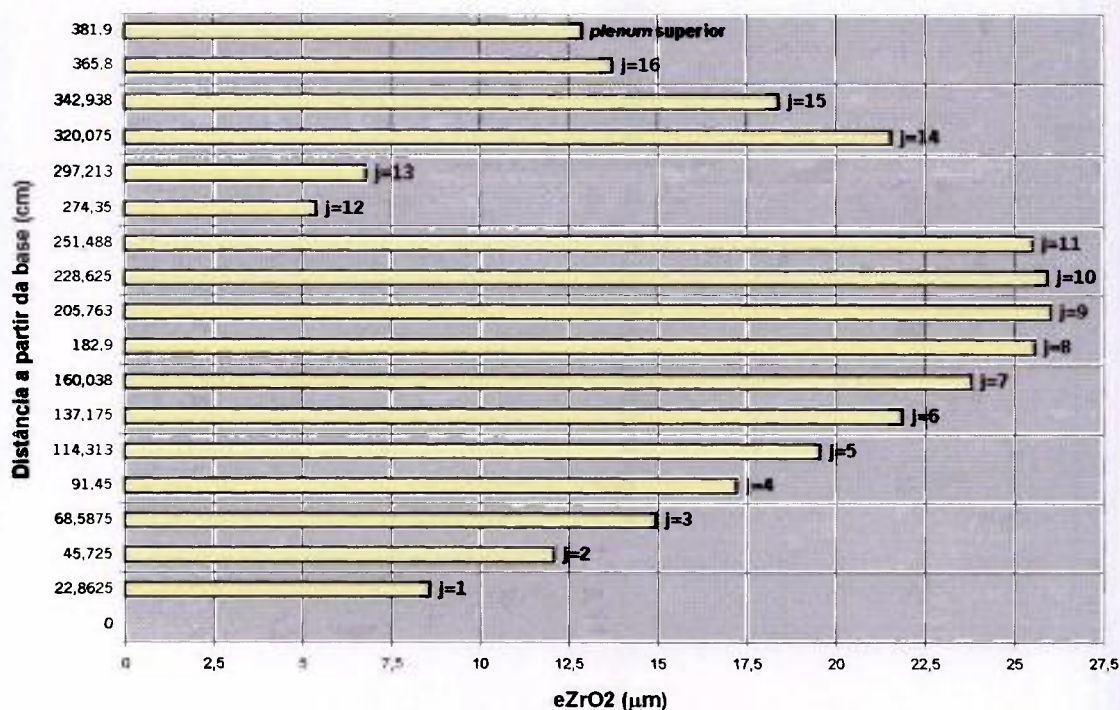


FIGURA 5.26 – Perfil axial da espessura de ZrO_2 na superfície interna do revestimento da VC F27A16 após 130 dias no ciclo 4 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 8$ (centro da GR5)

Analisando isoladamente tal distribuição, é visível a dependência da taxa de formação de óxido ao longo da superfície interna do revestimento com a potência axial e com a posição do defeito primário. Destacam-se as regiões axiais $j = 12$ e 13 , como aquelas que apresentaram menor espessura acumulada até o final do período analisado. Este é o primeiro indicativo de que tal área é mais susceptível a absorção massiva de hidrogênio.

O perfil axial da concentração de hidrogênio previsto no *gap* e *plenum* no mesmo período é mostrado na FIG. 5.27.

Analisando isoladamente tal distribuição, observa-se a influência da posição do defeito primário (região axial $j = 8$) na evolução para concentração massiva de hidrogênio nas posições axiais $j = 4$ e 5 e $j = 11$ a 13 . Comparando-se a evolução da fração molar de hidrogênio com as respectivas pressões parciais críticas, verificou-se que a pressão parcial do hidrogênio foi atingida apenas nas regiões axiais $j = 12$ e 13 . Tais regiões correspondem àquelas entre as grades espaçadoras GR2 e GR3.

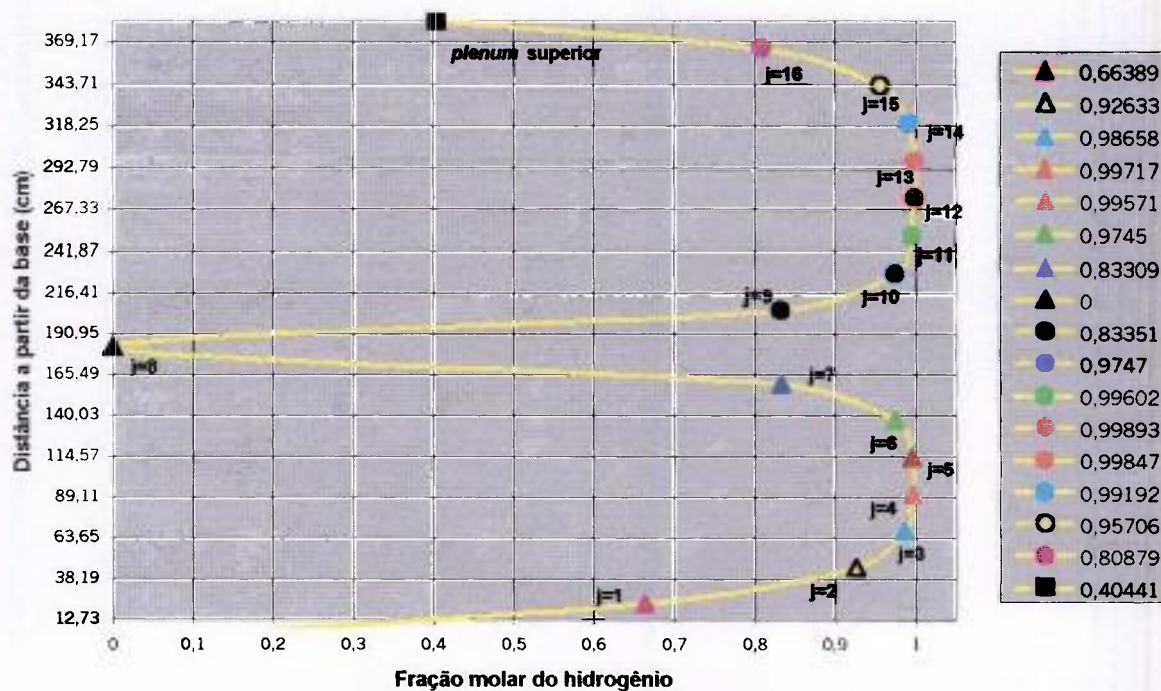


FIGURA 5.27 – Fração molar axial do hidrogênio no *gap* e no *plenum* da VC F27A16 após 130 dias no ciclo 4 – simulação com DEGRAD-1 para falha primária em $j = 8$ (centro da GR5)

O nível da susceptibilidade a hidretação massiva pode ser delineado com os resultados obtidos na simulação através do DEGRAD-1, conforme apresentado TAB.5.9.

TABELA 5.9 – Susceptibilidade à hidretação massiva da VC F27A16 com falha primária abaixo da GR5

Região axial	Tempo decorrido até a primeira ocorrência de absorção massiva de hidrogênio (dias)	Tempo decorrido até a formação de espessura crítica da camada de óxido (dias)	Nº de repetições da condição de absorção massiva de hidrogênio até a formação de espessura crítica de camada de óxido
$j = 12$	34,356	78,911	166
$j = 13$	41,067	47,244	47

Comparando tais condições, constata-se o nível crescente de intensidade da absorção massiva de hidrogênio na seguinte ordem de posições axiais⁵³: $j = 12$ (73,16%) – 13 (86,86%).

Tal resultado apresenta concordância com as observações da inspeção visual (FIG.5.1a).

Em função do tempo decorrido até a primeira ocorrência de absorção massiva de hidrogênio nestas posições, supõe-se que a partir da falha primária em $j = 8$, condições favoráveis à absorção massiva de hidrogênio tenham se formado primeiramente na elevação da região axial $j = 12$ e posteriormente se estendendo para $j = 13$. Pela demora para o início do processo (em comparação com os demais casos estudados) verifica-se a influência da baixa potência a que a VC F27A01 foi submetida. No passado, acreditava-se que a hidretação massiva era possível apenas em varetas combustíveis submetidas à alta potência; no entanto, casos como este indicam o contrário, o que é corroborado pelas análises de dados de PIE para falha por hidretação em varetas submetidas a similares níveis de potência, realizadas por Kim et al. (2000).

A espessura protetora de camada de óxido na região $j = 12$ foi alcançada ~38 dias após o início do processo de absorção massiva de hidrogênio na vizinha região $j = 13$. Isto indica que, apesar da alta concentração de hidrogênio em $j = 12$, a camada protetora impediu seu consumo, o que por sua vez acentuou a concentração na região vizinha $j = 13$, possibilitando assim que a pressão parcial crítica fosse alcançada nesta região.

Isto não aconteceu com a região $j = 11$ que, apesar de estar submetida a uma potência axial mais elevada que a região $j = 12$, encontrava-se mais próxima da posição da falha primária; a concentração de vapor mais elevada nesta posição impediu que a pressão parcial crítica de hidrogênio fosse atingida nesta região, sendo o processo de oxidação do revestimento mais acentuado e rápido (tempo decorrido até a espessura crítica da camada de óxido foi de ~45 dias) que nas regiões $j = 12$ e 13 . No que se refere à região axial $j = 14$, a menor potência axial a que estava submetida resultou em menor grau de oxidação do revestimento e o esgotamento do hidrogênio na região vizinha $j = 13$ impossibilitou mais altas concentrações de hidrogênio na posição.

Com base nos resultados obtidos na simulação, as seguintes considerações podem ser feitas quanto ao tempo estimado para ocorrência de *blister* entre as grades GR2 e GR3, em comparação com o histórico das atividades equivalentes do iodo (ANEXO 4):

- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha primária – 15/07/92 (após 39 dias de operação); neste data, $DEI-131 \cong 3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ (em gradual elevação);
- ✓ data estimada na modelagem para a ocorrência da falha secundária – 25/08 a 02/10/92 (80 a 118 dias de operação); neste período a potência nominal do reator foi reduzida de 95% (quando a $DEI-131$ alcançou $\sim 4,2 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$) até 70%, seguida de desligamento em 01/10/92; maior probabilidade recai na data da ocorrência de um pico isolado de atividade ($DEI-131 \cong 5 \times 10^{-1} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$) ocorrido em 02/10/1992 no desligamento, o que confirma a presença de nova falha com liberação de produtos de fissão para o refrigerante.

Através de tais parâmetros verifica-se que a estimativa temporal para a ocorrência do defeito primário na vareta combustível VC F27A16 é razoável, em vista da coerência entre as datas e os níveis de atividade desenvolvidos no período.

5.6. Considerações sobre causas e mitigação de falhas primárias em combustíveis PWR

5.6.1. Tendências no reator Angra-1

As causas de defeitos identificadas no combustível do reator Angra-1 podem ser representadas através do levantamento estatístico apresentado na FIG.5.28.

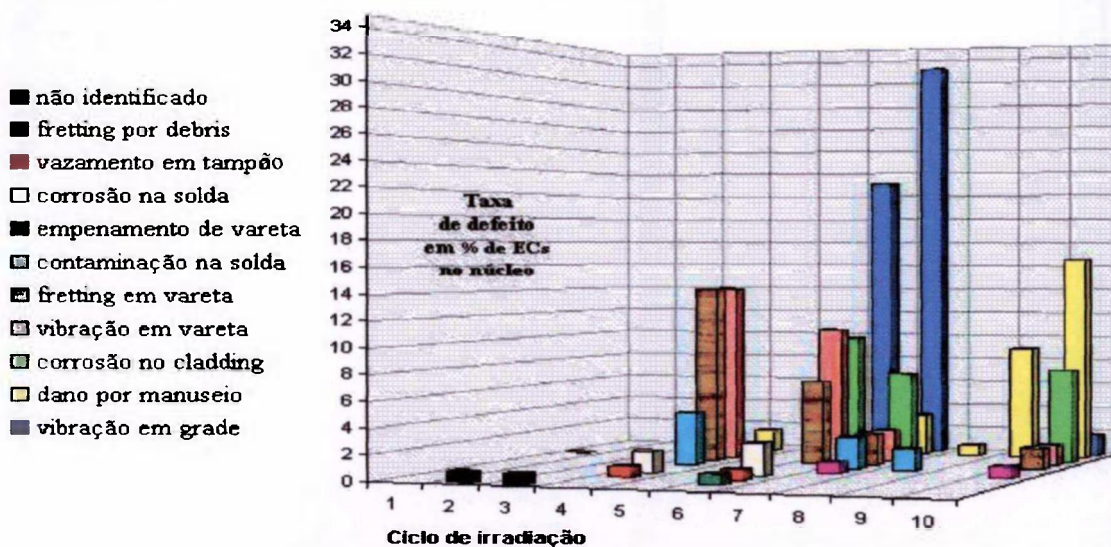


FIGURA 5.28 - Causas potenciais de defeitos e danos até ciclo 10 de operação do reator Angra-1 (Castanheira, 2002)

O primeiro núcleo foi projetado e fornecido pela *Westinghouse* (projeto padrão para esta classe de reator). As recargas para os ciclos 2 a 7 foram fabricadas pela INB (projeto *Siemens* adaptado). Problemas de corrosão no tampão e falha em varetas combustíveis foram identificados nos ciclos 4 a 7. Um novo núcleo (com o projeto original) foi adquirido para carregamento no ciclo 8, devido à falhas decorrentes de *fretting* por vibração induzida por escoamento do fluido refrigerante nos ciclos 4, 6 e 7.

Nos ciclos 6 e 7 foram identificadas ocorrências de corrosão no revestimento de varetas combustíveis com grau de queima acima de 21 MWd/kgU⁷⁶ (Perrotta e Silva, 1997; Perrotta et al., 2000). Além dos efeitos inerentes ao grau de queima e à potência, um fator adicional foi fundamental para que as manifestações apresentadas fossem representativas, consequência da deposição do Ni desprendido das grades espaçadoras dos elementos combustíveis (em decorrência do atrito). Uma outra possível fonte substancial de Ni advinha dos

⁷⁶ A corrosão pelo lado do refrigerante não tem causado defeitos em combustíveis BWR ou PWR, exceto quando acentuado por denso *crud* gerado por situações anormais. Mas a tendência das usinas nucleares nos últimos anos para atingir mais elevado grau de queima tem causado preocupações em relação à corrosão do revestimento como um possível fenômeno limitante ao tempo de vida do combustível, o que poderia causar defeitos nos reatores LWR em geral. Foi comprovado que a taxa de corrosão do *Zry-4* aumenta acentuadamente quando o grau de queima excede 30-40 MWd/kgU em PWR (Blat e Bourgoïn, 1997). A corrosão do revestimento durante operação normal tem maior interesse em reatores PWR, considerando-se que a temperatura de operação em PWR é mais elevada que em BWR e WWER (IAEA, 1998). Mas, mesmo na experiência com reatores operando com refrigerante a temperaturas um pouco mais baixas, tem-se verificado que a corrosão do revestimento requer especial atenção, mesmo nos casos de combustíveis projetados para operar por 5 ciclos ou mais (Cheng et al., 1998; Massih e Rudling, 1991).

geradores de vapor de Angra-1 que usam tubos de *Inconel-600*⁷⁷. Nenhuma observação referente à ocorrência de oxidação foi relatada durante as inspeções visuais realizadas nas paradas dos ciclos 8 e 9, o que necessariamente não significa que eram inexistentes. Um novo fator passou a exercer influência no ciclo 10, relacionado a variações no controle da concentração de lítio como um meio de controle do pH da água do SRR (Castanheira, 2002). Este é potencialmente o maior parâmetro químico que afeta as taxas de corrosão e de liberação de *cruds*⁷⁸.

Um outro aspecto a ser ressaltado (apesar de não ter resultado em um número representativo de falhas) é a constatação de grande quantidade de *debris* identificados no circuito desde o ciclo 6. Fragmentos metálicos posicionados entre varetas, na sua grande maioria advinham dos danos provocados por interação entre grades ou por manuseio⁷⁹. Cabe mencionar que nos ciclos 8 e 9 foram utilizados apenas elementos combustíveis de fabricação *Westinghouse*, cujo projeto contava com filtro *antidebris* posicionado no bocal inferior do EC. O problema de danos por manuseio dos elementos combustíveis foi mais acentuado, principalmente nos ciclos 9 e 10.

⁷⁷ Desde o início da operação, esperava-se os geradores de vapor de Angra-1 fossem apresentar problemas de corrosão nos tubos de *Inconel-600*, tendo em vista que problemas ocorridos nas usinas semelhantes à Angra-1. A corrosão nos tubos destes trocadores de calor é acompanhada anualmente desde 1985, através do teste *eddy current*. Quando são constatados indícios da redução da espessura da parede (antes que seja verificado algum vazamento através dos tubos para o circuito secundário), os tubos são tamponados com tarugos metálicos removíveis. O limite para tamponamento é da ordem de 20%, sem que seja necessária a redução de potência do reator. A taxa de corrosão dos tubos dos geradores de vapor é função de inúmeros parâmetros, entre eles o nível de potência de operação da usina - quanto mais alta a potência, maior a taxa de corrosão. Como Angra-1 faz parte de um parque gerador hidráulico que no passado (na maior parte do tempo) foi despachada a 50% de potência (por haver excesso de água nos reservatórios das usinas hidroelétricas), sua taxa de corrosão foi bem menor do que em usinas similares americanas. Os geradores de vapor apresentavam cerca de 5,5 a 9,5% de tubos tamponados até 1999. Por se tratar de equipamentos dispendiosos e que implicam um período relativamente grande de parada para a sua substituição, estratégias de ordem econômica foram adotadas. A seqüência de reparos (tamponamento - enlívamento - substituição) foi determinada pelo aumento crescente dos custos para se adotar cada uma destas soluções: não se usa enlívamento (mais caro do que o tamponamento) enquanto for possível tamponar e os geradores de vapor não serão substituídos enquanto for possível usar enlívamento (Figueiredo, 1999). Quem trocou os geradores de vapor há a mais de 6 anos pagou cerca de 30% a mais e gastou 40% mais tempo para a troca do que quem trocou no ano 2000, como o PWR *Krsko* (Eslovênia), idêntico a Angra-1. Os tubos dos geradores de vapor foram seriamente afetados por corrosão pelo lado do secundário (desde o início dos anos 90, SCC foi o mecanismo de degradação dominante nos tubos de *Inconel-600*). Esforços devotados à operação segura e confiável do PWR *Krsko* em potência máxima, próxima ao limite de projeto dos geradores de vapor (18% de tubos plugados) durante toda uma década confirmaram que a planta operou com geradores de vapor degradados, mas seguros (Cizelj e Androjna, 2000; Krajnc e Zupec, 2000; Dvorssek et al., 1998).

⁷⁸ Falhas decorrentes de oxidação excessiva podem ocorrer devido a um fluxo de calor anormalmente alto ou a problemas com a química da água do SRR, vindo a causar deposição excessiva ou localizada de produtos de corrosão, o que reduz a transferência de calor resultando em incremento da temperatura do revestimento e, conseqüentemente, em incremento da taxa de corrosão (IAEA, 1999). Atualmente, o reator Angra-1 trabalha dentro das condições típicas de referência de reatores PWR não-avançado, com ciclos anuais e enriquecimento de 3,3% para um grau de queima médio de recarga de ~ 33 MWd/kgU após 3 ciclos de irradiação, cujo comportamento do revestimento de *Zr-4* quanto à corrosão, em condições normais de operação, é bem determinado. Portanto, qualquer variação neste comportamento somente ocorre por influência dos fatores anteriormente citados. Uma abordagem mais detalhada sobre o tema é apresentada em Castanheira (2002).

⁷⁹ A presença de *debris* metálicos e não-metálicos no circuito primário de Angra-1 foi observada desde o ciclo 6. No ANEXO 2 é indicado o posicionamento na configuração do núcleo do ciclo 6 de 13 elementos combustíveis com *debris* metálicos. Verifica-se que, na sua maioria, tais elementos combustíveis estavam situados em posição adjacente àqueles que haviam sofrido interação entre grades espaçadoras, além de estarem todos posicionados no lado do núcleo (região oeste-sul-leste) associado à entrada e saída do *loop* 1 do circuito primário, cuja vazão é menor que a do *loop* 2.

A tendência de remover todos os combustíveis falhados ou seriamente danificados na partida de um novo ciclo de irradiação e o esforço da operação da planta de Angra-1 levou ao aumento do número de inspeções e de ações para determinação de causas de falha. Esforços continuados nesta direção eliminaram as causas de falha. Desde dezembro de 1998 (ciclo 8) até o momento não há ocorrência de falhas de combustível no reator Angra-1.

5.6.2. Tendências no cenário mundial

A confiabilidade do combustível tem um efeito significativo sobre a economia do ciclo do combustível. O maior efeito sobre a sensibilidade dos custos de operação da planta nuclear se deve a eventos que resultem em perda de potência (produção de energia), tais como purgas e desligamentos do reator, requerida por causa da alta atividade do refrigerante (Strasser e Sunderland, 1992).

Com as pressões econômicas, as plantas nucleares têm escolhido projetos de núcleos e estratégias operacionais mais agressivas de modo a melhorar seu fator de capacidade, estender o grau de queima e a duração do ciclo do combustível⁸⁰. Estas mudanças resultam em aumento do fator de pico de potência (aumento térmico da planta), aumento do enriquecimento do combustível, introdução de combustível e absorvedores queimáveis integrados e projetos de combustíveis mais sofisticados (grades com aletas mistas, revestimento de novos materiais). Também, várias alterações na química do refrigerante (p. ex., injeção de Zn e controle pH ou Li) têm sido introduzidas para otimizar o desempenho da planta PWR.

O documento INPO SOER 90-02 (1990), estabelecendo a meta de defeito *zero* (taxa de falha anual de 10^{-6} ou 1 ppm), incrementou os anseios das plantas nucleares em melhorar a confiabilidade do combustível. Como esta necessidade se tornou mais visível⁸¹, a prática de partidas de reatores com múltiplas e conhecidas varetas combustíveis falhadas se tornou muito restrita e resultou no aumento do número de inspeções para verificação de falhas.

O número de falhas por defeito de fabricação tem diminuído ao longo dos anos devido a melhoramentos nos processos de fabricação e inspeção (Potts, 1997), mas ainda ocorrem e consistem principalmente em defeitos relacionados a imperfeições na solda dos tampões das varetas (contaminação, solda incompleta e microtrincas). Outros tipos de defeitos menos freqüentes são relacionados a imperfeições não detectadas no material dos tampões das varetas (estrias com cloro como contaminante micro-estrutural, porosidade e imperfeição na extremidade do material extrudado) decorrentes de falha no processo de fabricação e de inspeção

⁸⁰ No caso brasileiro, a ELETRONUCLEAR em conjunto com a INB está planejando a utilização de elementos combustíveis de projeto mais avançado que permitam ciclos de 18 meses, o que representa uma extensão do grau de queima até 55 MWd/kgU (Perrotta, 2001). Segundo Chapot (2001), será utilizado *Zirlo* como material de revestimento das varetas e grades, varetas com diâmetro reduzido (o que aumentaria a razão combustível/moderador), além de outros aperfeiçoamentos no projeto mecânico (grade e filtro *antidebris*, bocal superior removível, grades intermediárias).

⁸¹ Os custos de operação com falhas em combustíveis (p.ex., aumento da exposição dos operadores, rejeitos radioativos) e os custos de localização e reparo das falhas (incluindo o tempo de parada no caminho crítico e re-projeto do núcleo) se tornaram gradualmente mais explícitos. Como o impacto prejudicial de falhas em combustíveis se tornou mais bem entendido, a percepção do que constitui um nível aceitável de desempenho mudou substancialmente ao longo dos últimos 20 anos.

do *zircaloy*. Tais imperfeições propiciam infiltrações ou um caminho de vazamento através dos tampões (Strasser e Sunderland, 1992; Miller et al., 1994; Potts, 1997).

Com base num levantamento estatístico de causas de falha em combustíveis fabricados no período de 1990 a 1997 (realizado pela *Westinghouse*), verificou-se que 2/3 das falhas ocorreram por vários mecanismos de *fretting* com grade espaçadora (Wilson et al., 1997). Em 1998, foram identificadas 19 varetas falhadas em 10 elementos combustíveis do PWR North Anna-1 (EUA) (IAEA, 2000) também por *fretting* com grade. A *Siemens* divulgou que, no período 1994-1997, combustíveis PWR de sua fabricação sofreram um acúmulo incidental de falhas por *fretting* com grade espaçadora: apenas na Alemanha, foram 35 elementos combustíveis falhados em 1994 e 44 em 1995, sendo que nos anos anteriores esta variação foi de 4 a 10 elementos combustíveis por ano, correspondendo a uma taxa de falha a 20 ppm (Woods e Klinger, 1997).

No período 1995-1998, a taxa anual média mundial de falha de varetas combustíveis PWR foi estimada pela IAEA (2000) estar ainda acima de 20 ppm devido a *fretting* grade-vareta. Entretanto, confirmou-se que a taxa de falha estaria abaixo de 10 ppm sem os eventos localizados, anualmente recorrentes. Portanto, tal distribuição é atípica devido à concentração temporária deste tipo de falha. As falhas por *fretting* por *debris* têm significativamente decrescido devido a projetos resistentes a *debris*⁸². Uma boa estimativa seria cerca de 60% de falhas causadas por *fretting* grade-vareta, 20% por *fretting* por *debris*, 10% por falhas de fabricação e 10% por causas desconhecidas. Atualmente as causas de falha em combustíveis PWR⁸³ apresentam a seguinte distribuição estatística (IAEA, 2003): *fretting* grade-vareta (40 a 45%), *fretting* por *debris* (40 a 45%), < 5% por causas condicionadas pela violação da tecnologia de produção do combustível (hidretação primária, defeitos de solda, defeitos no tubo do revestimento), o restante devido a causas indeterminadas.

Desta forma, as duas principais causas responsáveis por falha de combustível são *fretting* por *debris* devido à manutenção do refrigerante do circuito primário, e *fretting* grade-vareta devido à vibração do elemento combustível. A eliminação da primeira causa decorre do desenvolvimento de critérios e especificações para limpeza do SRR e da utilização de filtros *antidebris*. Para remover a segunda causa, é necessário o desenvolvimento de projetos de elementos combustíveis que resistam a vibrações.

⁸² A presença de filtro *antidebris*, embora muito eficaz na redução de ocorrência de desgaste induzido por *debris*, não elimina esta possibilidade totalmente. Pelos resultados dos testes de fluxo verificou-se que cerca de 90% dos *debris* são aprisionados. A *Westinghouse* demonstrou que efetividade 100% é obtida nos projetos que incluem, além do filtro, uma grade protetora localizada no bocal inferior do EC (as tiras da grade interceptam os orifícios de fluxo do filtro) (Wilson et al., 1997; IAEA, 2000).

⁸³ Similares proporções ocorrem em reatores WWER. A diferença consiste na menor porcentagem de varetas combustíveis falhadas por *fretting* grade-vareta. PCI não causa de falha em varetas dependendo das condições de projeto. Os limiares de falha de varetas combustíveis WWER e PWR com alto grau de queima por mecanismos de PCI estão situados acima de 400 W/cm. As varetas combustíveis BWR tiveram sua resistência ao PCI incrementada e com maior flexibilidade durante operação no reator, permitindo taxas de elevação de potência mais rápidas. Contudo, em alguns casos, varetas combustíveis falharam após 3 ciclos de operação e grau de queima aproximado de 26 MWd/kgU, após transientes de potência decorrente de manobra de barra de controle.

As plantas nucleares podem controlar apenas certas variáveis, tais como potência e tempo de operação, de modo a mitigar a degradação. Se a opção for reduzir a potência, num PWR isto é feito em todo o núcleo, tendo por consequência perda de energia (em BWR, os operadores têm a opção de inserir as barras de controle com perda de energia em quantidade limitada). Desde que a supressão da potência não é possível num PWR, tentativas para mitigar a degradação são difíceis. Uma vez que ocorram indicações de trinca ou de rompimento, restrições às taxas de rampa e às oscilações de potência devem ser consideradas, o que ajudará a prevenir deterioração adicional.

6. CONCLUSÕES

Uma ampla análise e discussão sobre os mecanismos atuantes na degradação da vareta combustível falhada em ambiente PWR foi apresentada neste trabalho.

No capítulo cinco, foram analisadas qualitativamente causa e efeito de falhas secundárias, exemplificadas através da revisão da experiência passada de falhas em combustíveis irradiados no reator Angra-1.

Nas metodologias de análise aplicadas foram utilizados resultados fornecidos por exames não-destrutivos (atividade do refrigerante durante operação, testes de *sipping* e inspeção visual), expondo o trabalho realizado pela área de Engenharia do Combustível do IPEN/CNEN-SP (da qual a doutoranda faz parte) em convênio com a ELETRONUCLEAR.

A utilização do histórico da atividade no refrigerante possibilita a avaliação da liberação de produtos de fissão e particulados do combustível nuclear no refrigerante do SRR. A utilização dos resultados dos exames não-destrutivos torna possível identificar as falhas sofridas pelas varetas combustíveis, com vistas ao entendimento das causas de origem e dos fatores contribuintes.

Cenários de evolução da degradação das varetas combustíveis falhadas em função do tamanho do defeito primário foram identificados e descritos a partir de critérios disponibilizados na literatura internacional que correlacionam tipo de falha e nível de atividade no refrigerante. Aspectos sobre a caracterização das falhas e a evolução da fase de deterioração foram explicados em bases comparativas com casos publicados na literatura internacional.

Visando complementar o leque de informações deste método convencional de análise, foi estabelecida uma metodologia complementar de análise para caracterizar os efeitos dos mecanismos individuais que ocorrem na fase de incubação do processo de degradação de uma vareta combustível após falha primária, integrada ao seu comportamento ao longo do ciclo de operação no reator.

A aplicação deste método possibilita a simulação e caracterização do desempenho da vareta combustível sob irradiação (antes e após a ocorrência da falha primária), a determinação das regiões do revestimento susceptíveis à formação de defeitos ou falhas secundárias e a estimativa do momento desta eventual ocorrência. Para isto, foi desenvolvida uma modelagem para a cinética de transporte da mistura gasosa dentro da vareta falhada, integrada aos processos de radiólise do vapor, oxidação do combustível e oxidação e hidratação do revestimento, tendo o código FRAPCON-3 como ferramenta básica para o estabelecimento de parâmetros de desempenho da vareta combustível durante a operação nas condições pré e pós-falha primária. A modelagem proposta gerou um novo programa computacional específico denominado DEGRAD-1.

Muitas constatações a respeito do comportamento de varetas combustíveis falhadas já foram discutidas no capítulo cinco, porém é importante destacar algumas das conclusões obtidas com a aplicação das metodologias de análise utilizadas:

- A limitação do método convencional de análise recai no fato de que interpretações mais precisas e detalhadas somente são possíveis de serem confirmadas com a realização de exames destrutivos, o que nem sempre está disponível devido ao custo e logística envolvidos, principalmente em combustíveis irradiados em reatores comerciais.
- Constatou-se que casos reais de varetas combustíveis falhadas em diferentes posições axiais, submetidas a diferentes níveis de potência em ambiente PWR, são satisfatoriamente reproduzidos através do programa DEGRAD-1, acoplado à metodologia complementar de análise.
- Através da modelagem desenvolvida, verificou-se a existência de uma relação entre a concentração de hidrogênio no *gap* e a espessura de óxido depositada na parede interna do revestimento, a qual quando satisfeita, induzirá a hidretação massiva.
- A aplicação do programa DEGRAD-1 para simular a degradação de varetas combustíveis falhadas que ainda estão em operação, e portanto, cuja localização (tamanho ou tipo) do defeito primário é desconhecida, requer um estudo sistemático para determinar os efeitos das diferentes posições axiais (*plenum* superior, *plenum* inferior, meio da vareta e outras posições intermediárias) sobre a fração de hidrogênio no *gap* e a espessura de óxido na superfície interna do revestimento. A posição que produzir a região de maior susceptibilidade deverá ser utilizada como base para a análise.

A metodologia proposta neste trabalho pode vir a ser uma eficiente ferramenta de análise com aplicação prática em reatores PWR, podendo ser utilizada na avaliação de procedimentos operacionais ou de novos projetos de combustíveis, visando a mitigação do impacto da operação com combustíveis falhados.

Apesar da complexidade demonstrada, a metodologia proposta e o programa DEGRAD-1 ainda requerem complementações e aperfeiçoamentos de modo a se equiparar aos códigos computacionais desenvolvidos para reatores BWR e WWER. Para consolidar o programa proposto neste trabalho, abrem-se as seguintes perspectivas de desenvolvimentos:

- Complementação do trabalho de modelagem matemática com a simulação da fase de deterioração do processo de degradação da vareta combustível falhada. Esta etapa consistirá na implementação (e compatibilização com a modelagem atualmente proposta, referente aos processos ativos durante a fase de incubação) do processo de difusão de hidrogênio no revestimento, simulando a formação e crescimento de *blister* de hidreto plenamente desenvolvido e as condições de tensão que podem levar à formação de trinca.
- Integração do programa DEGRAD-1 ao código de desempenho de combustível FRAPCON-3, uma vez que a versão atual deste código computacional possibilita apenas a simulação de desempenho de varetas combustíveis íntegras.

APÊNDICE A – Simulação com o código FRAPCON-3 do desempenho da VC G16A01 na condição isenta de falha em função do histórico operacional nos ciclos 5 e 6 do reator Angra-1

ciclo 5: 1º ao 236º dia; ciclo 6: 237º ao 625º dia

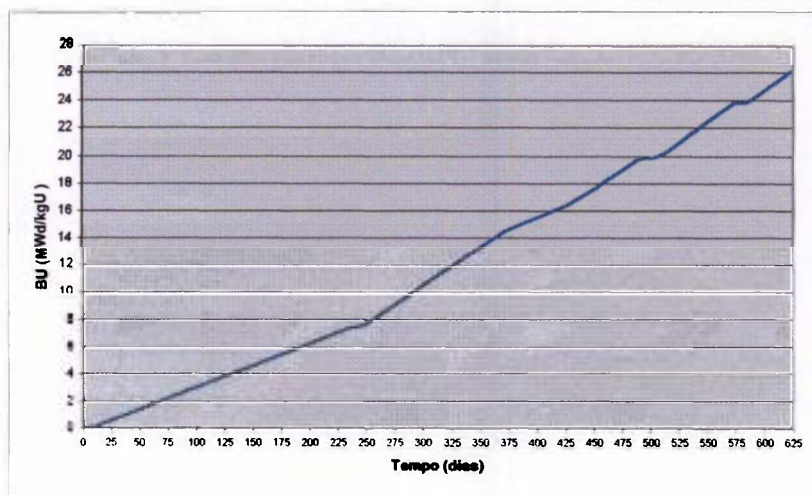


FIGURA A.1 – Queima média do combustível da VC G16A01 (FRAPCON-3)

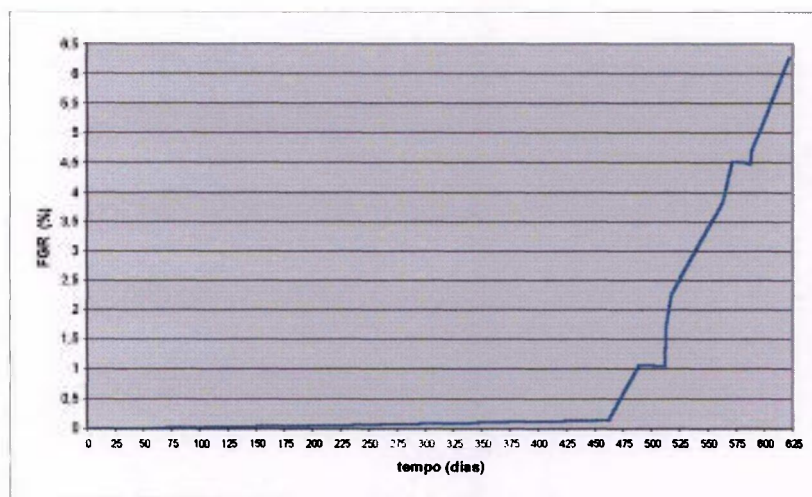


FIGURA A.2 – Liberação de gases de fissão da VC G16A01 (FRAPCON-3)

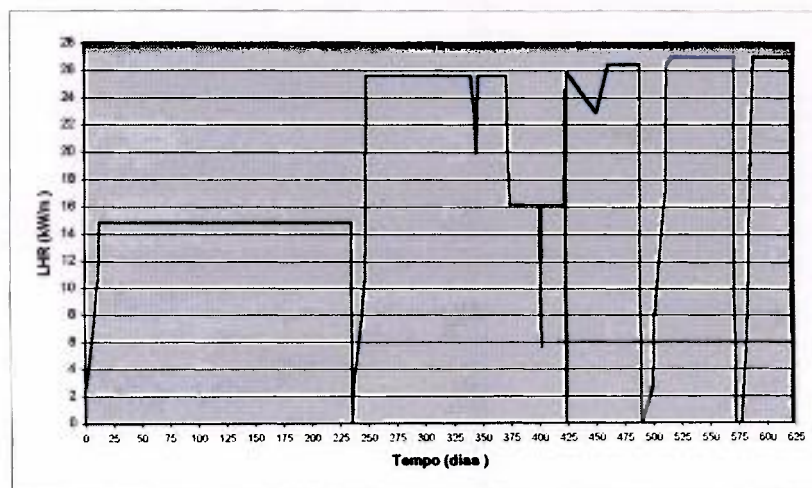


FIGURA A.3 – Potência média da VC G16A01 (FRAPCON-3)

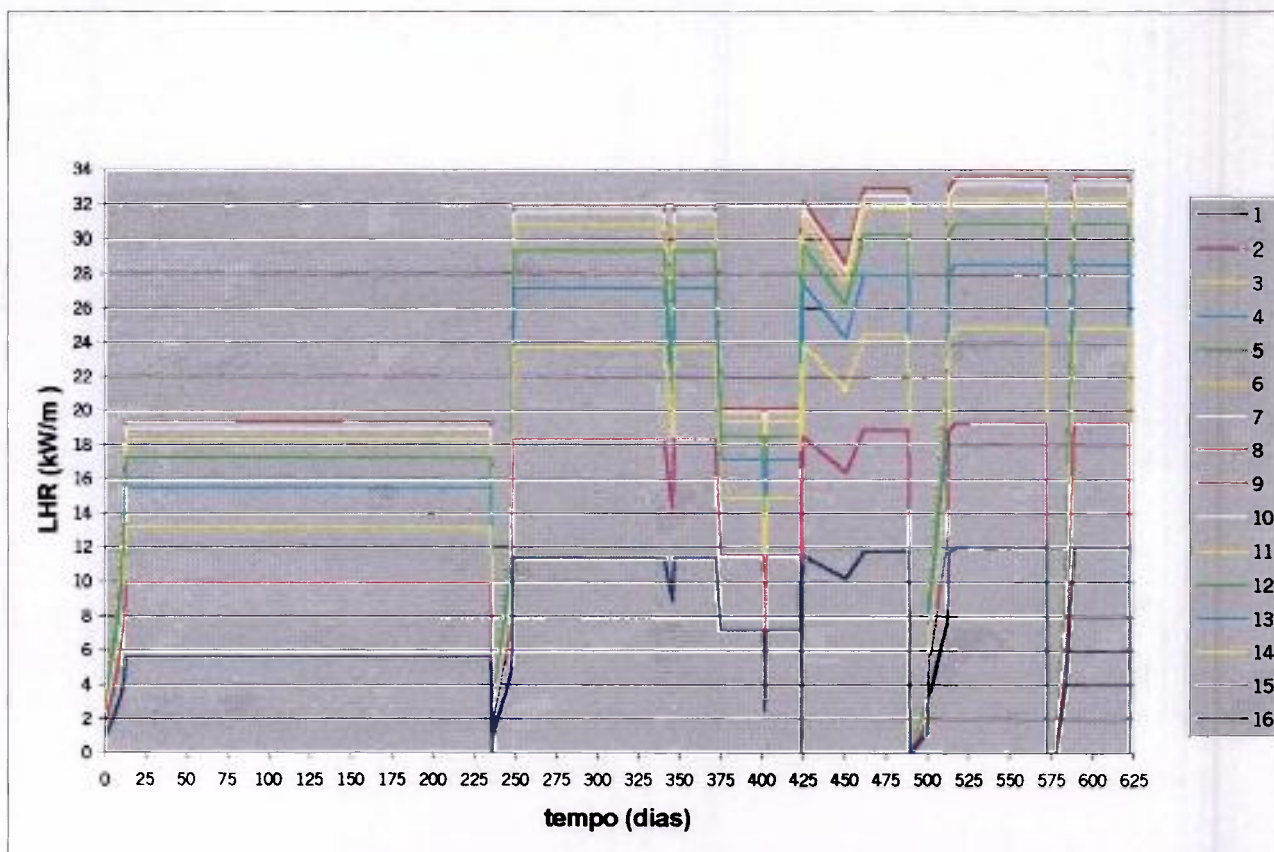


FIGURA A.4 - Potência axial da VC G16A01 (FRAPCON-3)

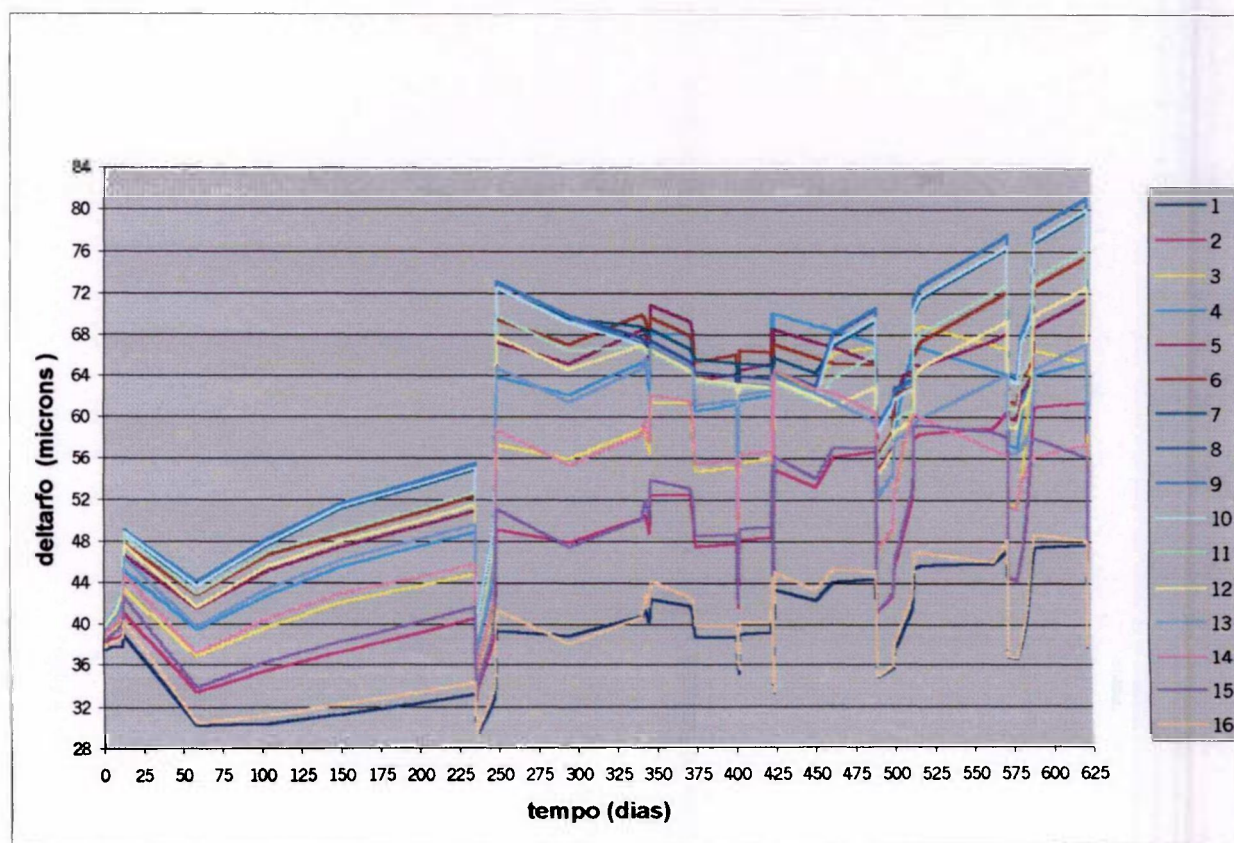
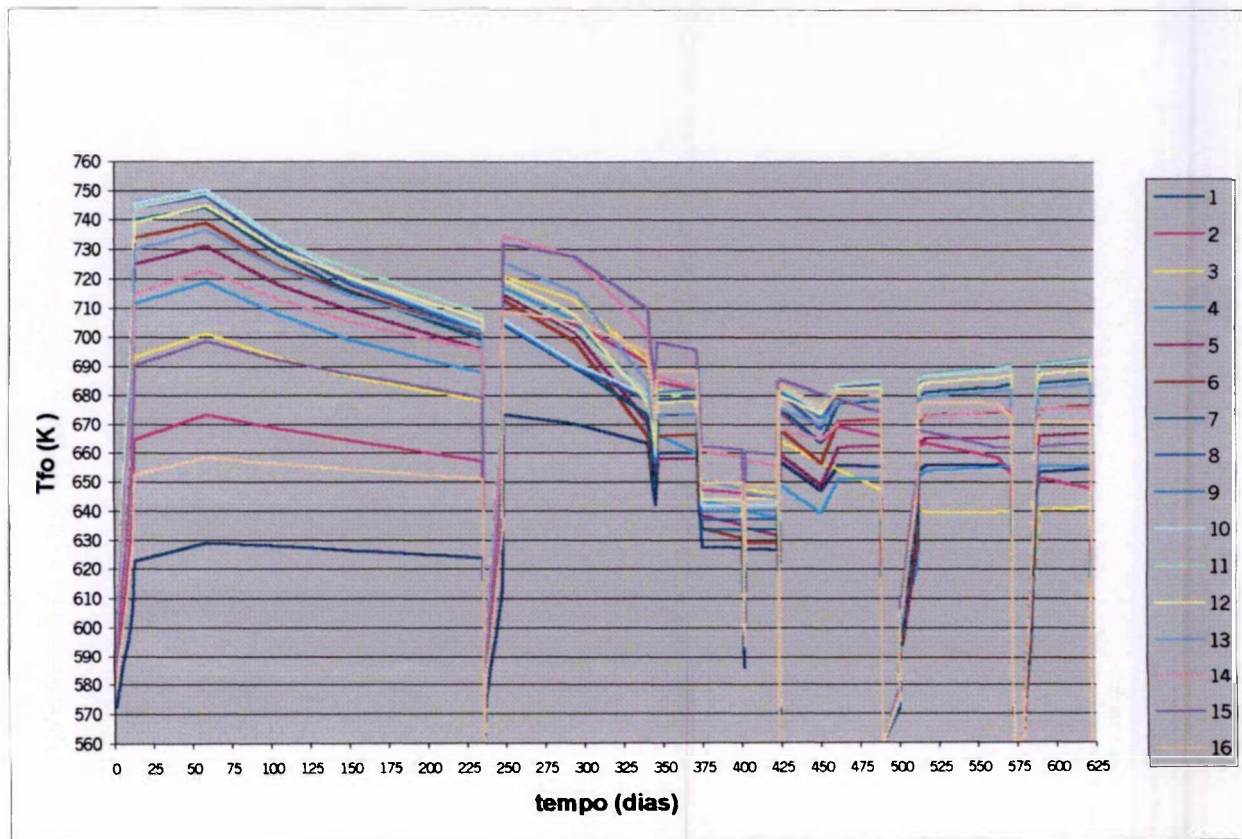
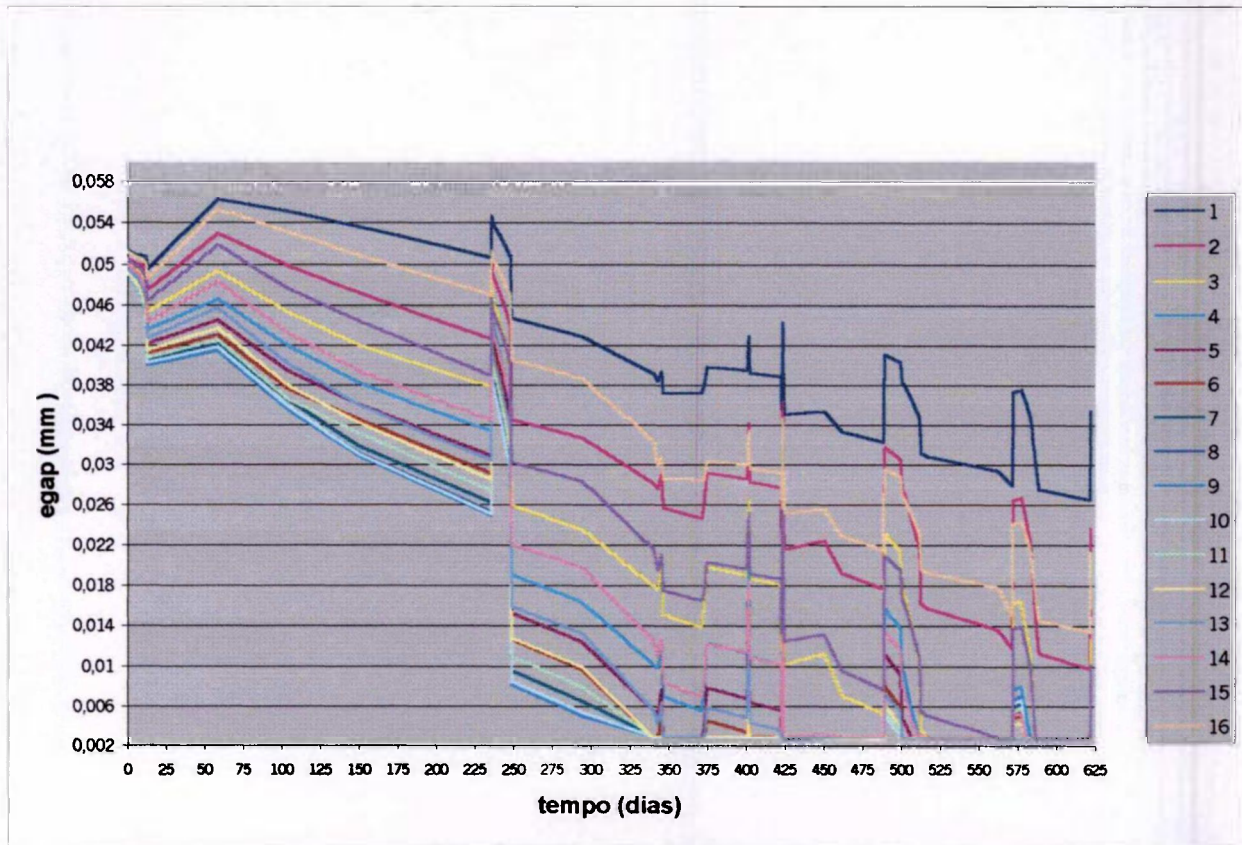


FIGURA A.5 - Relocação da superfície da pastilha combustível na VC G16A01 (FRAPCON-3)



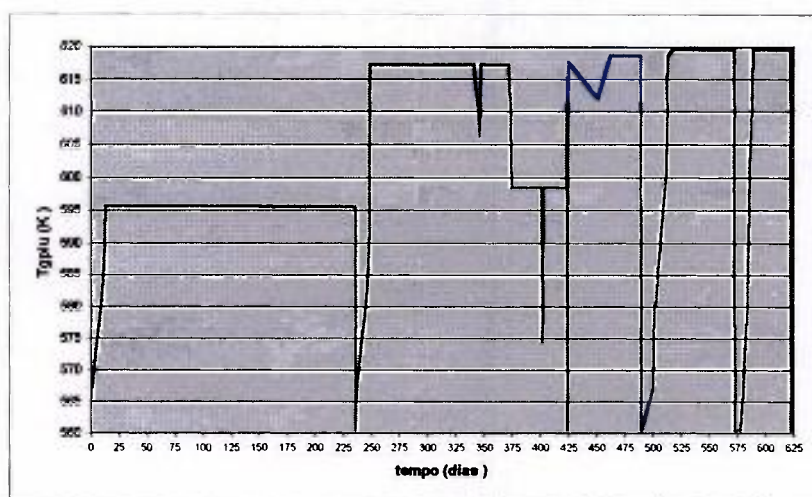


FIGURA A.8 – Temperatura do gás contido no *plenum* da VC G16A01 (FRAPCON-3)

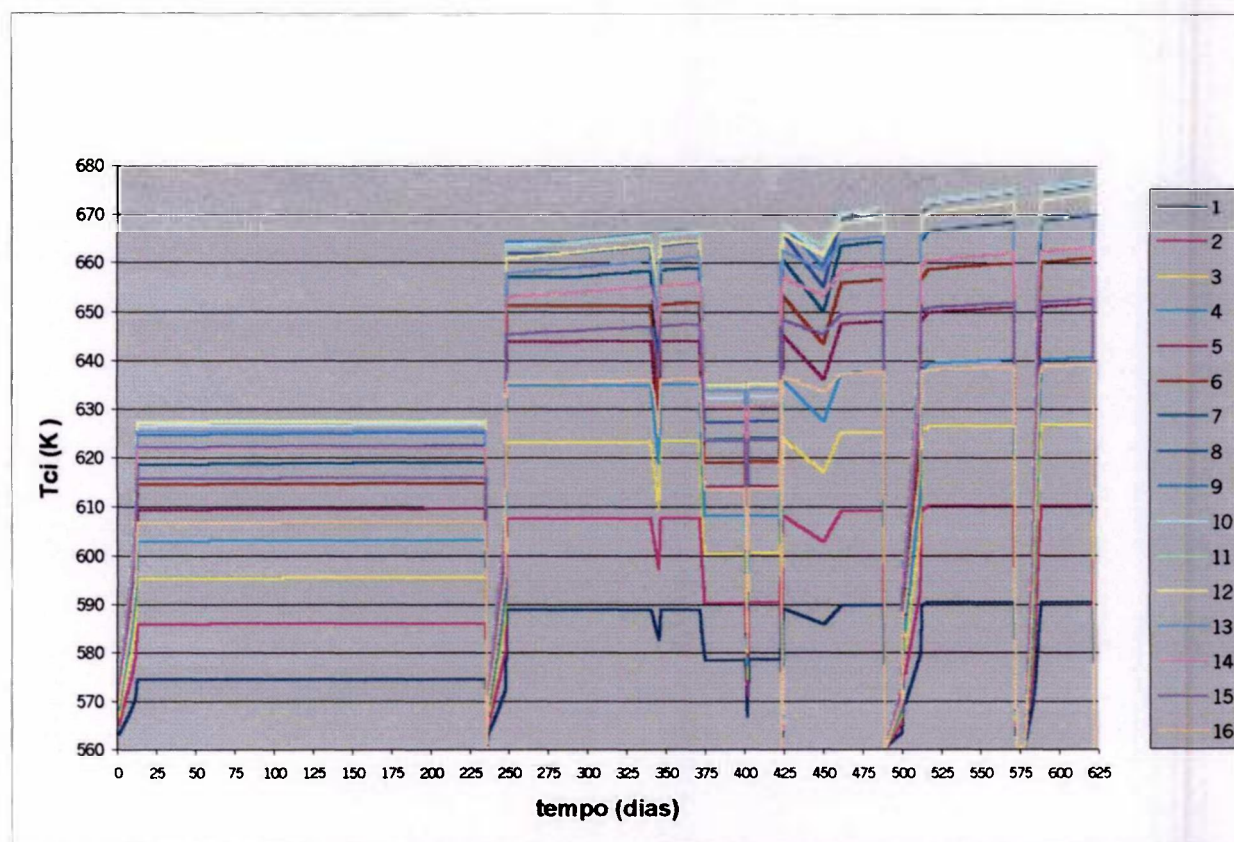


FIGURA A.9 – Temperatura na parede interna do revestimento da VC G16A01 (FRAPCON-3)

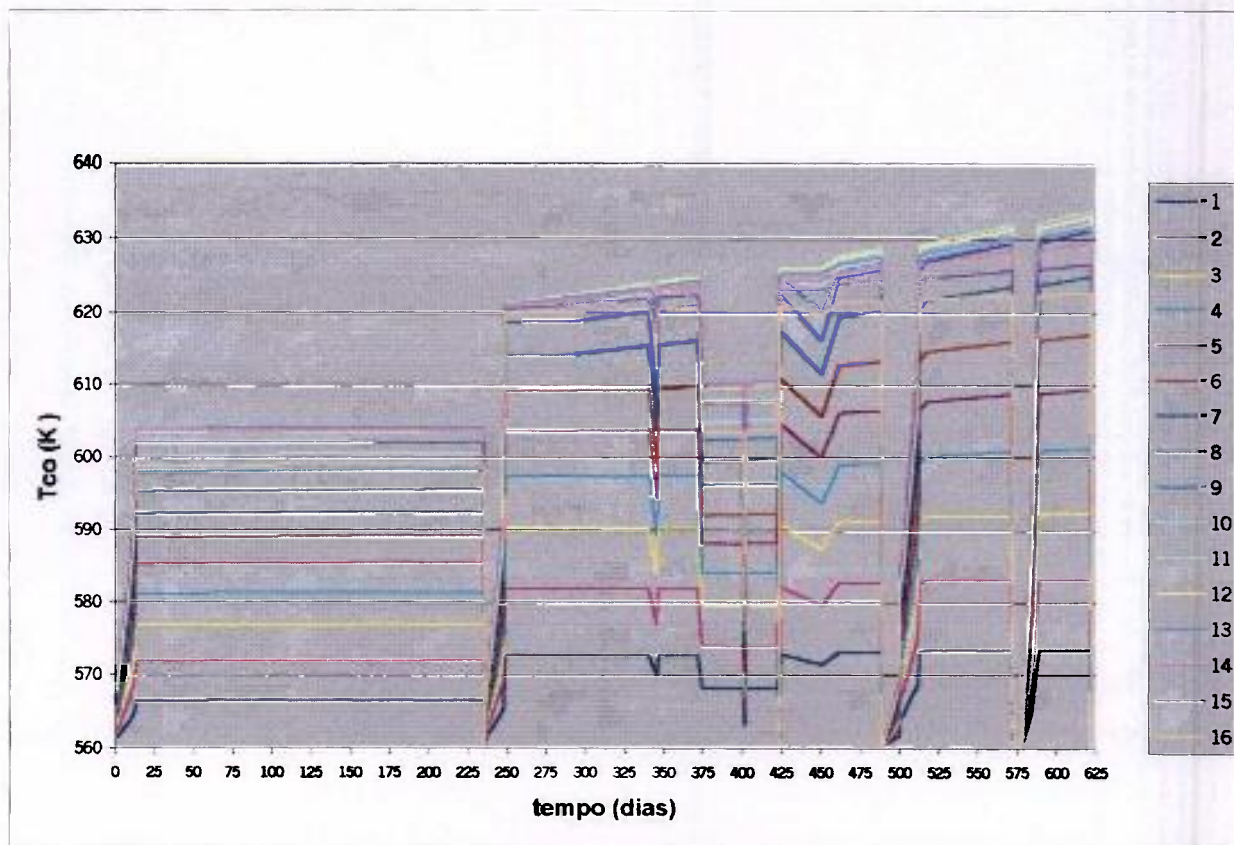


FIGURA A.10 – Temperatura na parede externa do revestimento da VC G16A01 (FRAPCON-3)

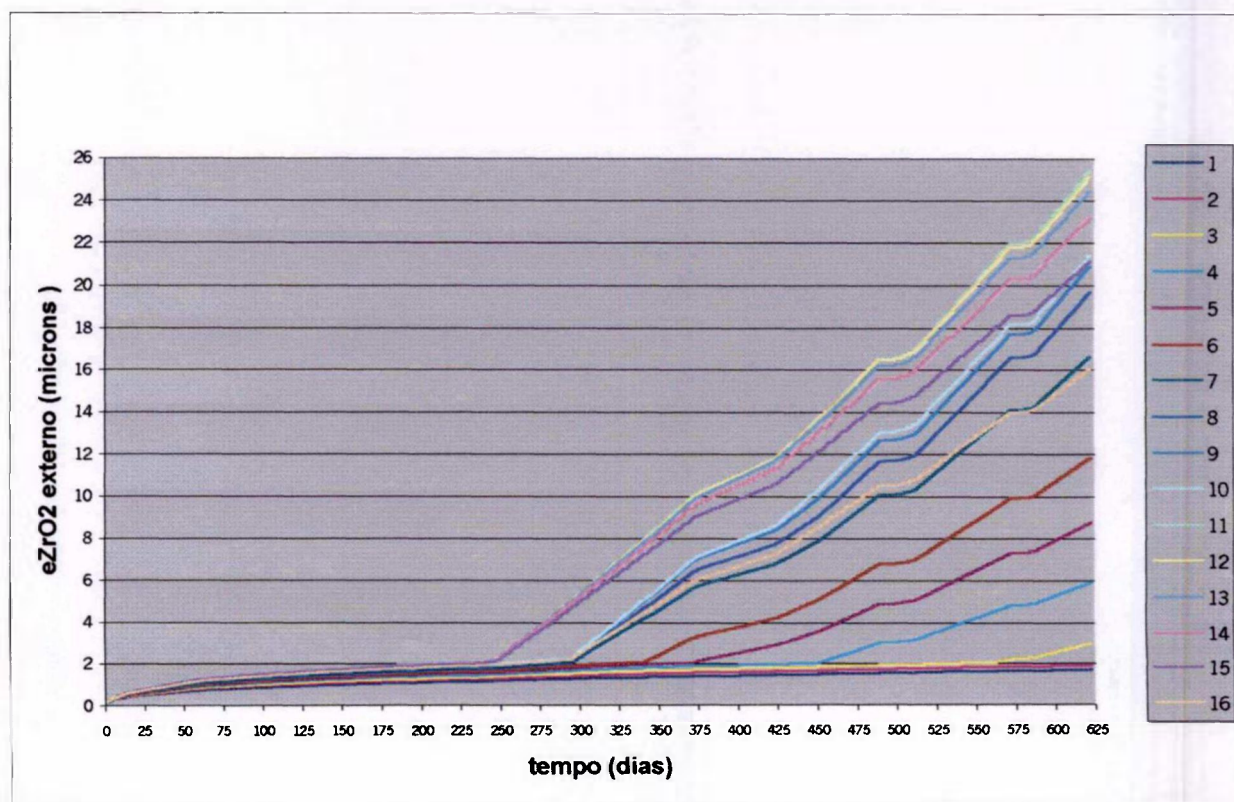


FIGURA A.11 – Espessura da camada de óxido na parede externa do revestimento da VC G16A01 (FRAPCON-3)

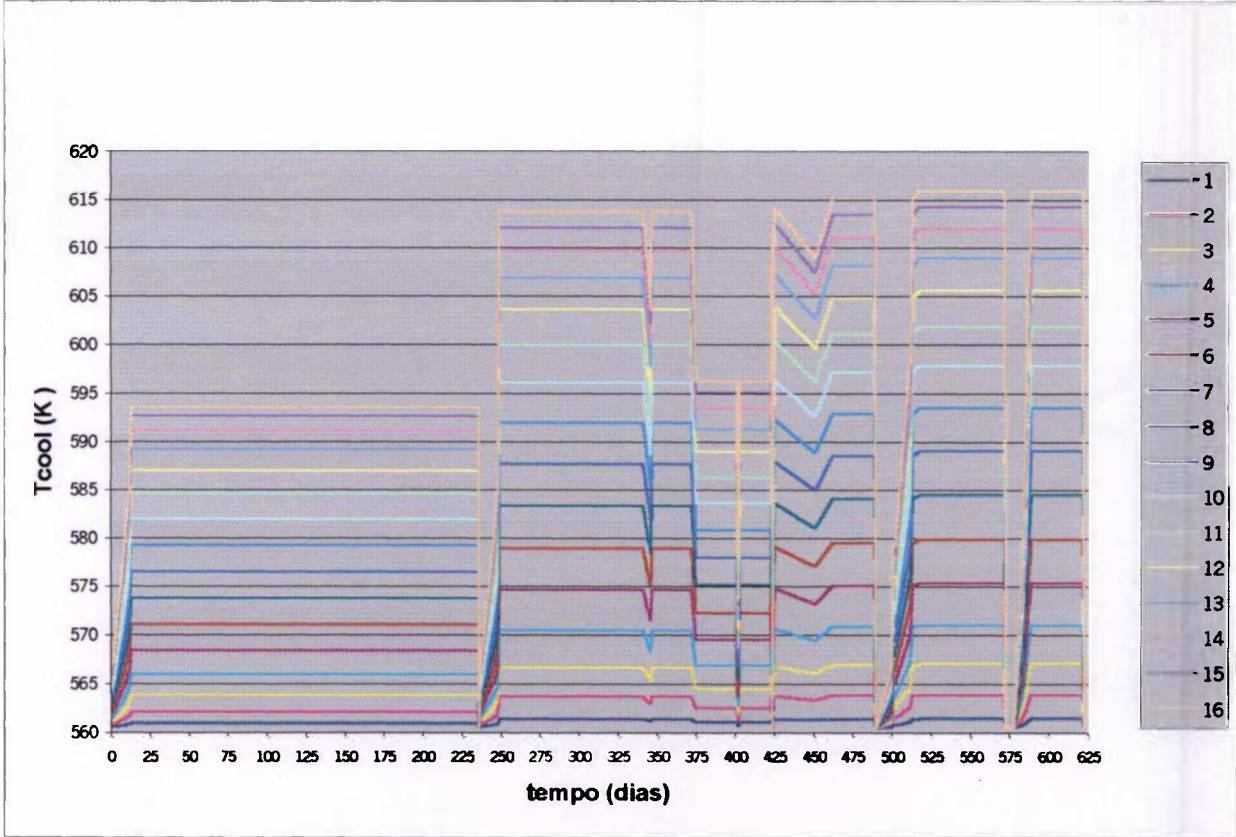


FIGURA A.12 – Temperatura axial do refrigerante externo à VC G16A01 (FRAPCON-3)

APÊNDICE B - Programa-fonte DEGRAD-1 (versão resumida) - modelagem proposta para a fase de incubação da degradação de vareta combustível falhada em ambiente PWR

- c Fixação do comando de dupla precisão para todas as variáveis
- c
- implicit real*8(a-h,o-z)
- c
- c Objetivo Cálculo da cinética de transporte axial de hidrogênio no *gap* e no *plenum*, oxidação do combustível e oxidação e hidratação interna do revestimento de vareta combustível após falha primária.
- C Referência: Myrthes Castanheira, versão de 14/08/2003.
- c
- c Argumentos do bloco - Controle de tempo
- c TimeStart Tempo inicial do período de irradiação analisado (s)
- c TimeStop Tempo final do período de irradiação analisado (s)
- c tau Incremento no tempo que garanta estabilidade da equação recursiva pelo método explícito (s)
- c NSTEP Incremento no número de etapas de tempo (adimensional)
- c NLAST Número total de etapas de tempo (adimensional)
- c
- c Argumentos do bloco - Dimensionamento físico e térmico
- c j índice da região axial ao longo da coluna de pastilhas combustíveis
- c naxn número de regiões axiais no *gap* = total de nodos axiais
- c hfl Comprimento axial da coluna quente de pastilhas combustíveis (cm)
- c hlplu (hlppl) Comprimento axial do *plenum* quente superior (inferior) (cm)
- c Zgap Elevação equidistante entre das posições axiais no *gap* (cm)
- c Zplu (Zppl) Elevação axial do *plenum* superior (inferior) (cm)
- c hvgap (hvplu, hvpll) Volume livre da região quente nas regiões do *gap* e do *plenum* (superior, inferior) (cm³)
- c Tfo (Trfo) Temperatura na parede externa do combustível (K)
- c Tggap (Tgplu, Tgppl) Temperatura da mistura gasosa nas regiões do *gap* e do *plenum* (K)
- c Trci (Trcippl, Trciplu) Temperatura na camada interna de ZrO₂ nas regiões do *gap* e do *plenum* (K)
- c Tci (Tcipll, Tciplu) Temperatura na parede interna do revestimento nas regiões do *gap* e do *plenum* (K)
- c Tco (Tcopll, Tcoplu) Temperatura na parede externa do revestimento nas regiões do *gap* e do *plenum* (K)
- c Tcoolproj Temperatura do refrigerante no circuito primário (K)
- c deltarfo Expansão estrutural radial da superfície externa das pastilhas em cada região nodal do *gap* (cm)
- c rfo Raio na parede externa do combustível (cm)
- c rfoproj Raio na parede externa do combustível – valor nominal de projeto (cm)
- c rci (rci) Raio na parede interna do revestimento nas regiões do *gap* e do *plenum* (cm)
- c rco Raio na parede externa do revestimento nas regiões do *gap* e do *plenum* (cm)
- c eclad Espessura do revestimento nas regiões do *gap* e do *plenum* (cm)
- c ecladproj Espessura do revestimento – valor nominal de projeto (cm)
- c egap Espessura do *gap* (cm)
- c rmgap Raio médio do *gap* (cm)
- c eliner Espessura do *liner* nas regiões do *gap* e do *plenum* (cm)
- c
- c Argumentos dos blocos - Transporte axial de gás
- c H0 Fração molar do hidrogênio na etapa de tempo corrente (adimensional)
- c H1 Fração molar do hidrogênio na etapa de tempo seguinte
- c Ct Concentração molar total da mistura gasosa vapor-hidrogênio (moles/cm³)
- c Rtot Taxa volumétrica total da produção de hidrogênio (moles/cm³.s)
- c Tref Temperatura de referência na determinação do coeficiente de difusão = 561 K
- c Dab Coeficiente de difusão molecular da mistura vapor (a)-hidrogênio (b) (cm²/s)
- c PgDabo Função empírica na temperatura de referência (MPa.cm²/s)
- c Pg Pressão total do sistema (MPa)
- c Ru Constante universal dos gases (J/mol.K = MPa.cm³/mol.K)
- c
- c Argumentos do bloco - Oxidação interna do revestimento
- c MatIndex Indicador do tipo de material do revestimento da vareta combustível
- c
- 1 = Zry-2 + *liner* de Zr puro
- c
- 2 = Zry-2 sem *liner*
- c
- 4 = Zry-4 sem *liner*
- c
- c CoreIndex Indicador do tipo de reator
- c
- 1 = PWR (Angra-1 vareta X)
- c
- 2 = BWR ou HBWR
- c
- 3 = CANDU
- c
- 4 = outros PWR

c Vapor0	Fração molar do vapor na etapa de tempo corrente
c Roxic	Taxa de produção volumétrica de hidrogênio decorrente da oxidação na parede interna do revestimento (moles H/cm ³ .s)
c k2fuel	Taxa de oxidação da pastilha combustível pelo vapor (moles/cm ² .s.atm)
c stoichfuel	Incremento estequiométrico na relação inicial O/U (2,00)
c wo	Taxa geral de formação de óxido sobre a parede interna do revestimento (moles H ₂ O/cm ² .s)
c A	Coefficiente empírico de oxidação pré-transição do Zry-2/Zr-4/liner Zr (moles H ₂ O/cm ² .s)
c B	Coefficiente empírico de oxidação pré-transição do Zry-2/Zr-4/liner Zr (K)
c Soxi	Área da superfície sob oxidação (cm ²)
c h2pickup	Fração de pickup de hidrogênio para dentro do revestimento
c FHoxic	Fluxo de hidrogênio para dentro do revestimento devido oxidação (moles/cm ² .s)
c dMZrdt	Taxa de oxidação do material do revestimento (Zry ou liner Zr) consumido por unidade de área (moles Zr/cm ²)
c densclad	Densidade do revestimento (moles Zr/cm ²)
c densZr	Densidade do liner de esponja de Zr puro (moles Zr/cm ²)
c densZry2	Densidade do Zry-2 (moles Zr/cm ²)
c densZry4	Densidade do Zry-4 (moles Zr/cm ²)
c dfZrdt	Mudança fracional na espessura do revestimento ou do liner (se houver)
c eZrO2	Espessura de ZrO ₂ acumulada (cm)
c	
c Argumentos do bloco - Radiólise do vapor	
c ff	Numero de fragmentos de fissão
c Eo	Energia emitida pelo fuel durante emissão isotópica no evento da fissão = 100 MeV/ff
c mivapor	Alcance dos ff a 100 MeV no vapor saturado (µm)
c mifuel	Alcance dos ff no UO ₂ (µm)
c LHR	Taxa linear de calor (W/cm)
c SHR	Taxa superficial de calor (W/cm ³)
c VHR	Taxa volumétrica de calor (W/cm ³)
c Fff	Taxa de produção volumétrica (fluxo) de ffs (ff/cm ³ .s)
c Einit	Taxa de deposição volumétrica de energia por ff no vapor no gás do gap (eV/cm ³ .s)
densvapor	Densidade molar da água no vapor saturado na pressão do sistema (moles/cm ³)
c En	Energia absorvida pelas moléculas de vapor (eV/cm ³ .s)
c avg	Número de Avogadro (moléculas/mol)
c Ginit	Energia inicial (padrão Gibbs da reação) para produção H ₂ ou de H ₂ O ₂ produzida por 100 eV de energia ionizante depositada nas moléculas de vapor de água na pressão de saturação em atm (moléculas/100 eV energia depositada no vapor)
c	
c Rperox	Taxa de produção volumétrica de H ₂ O ₂ (ou de H ₂) (moles/cm ³ .s)
c krec	Constante da taxa de recombinação entre H ₂ e H ₂ O ₂ (moles/cm ³ .s.atm ²)
c krecini	Valor inicial da constante da taxa de recombinação (moles/cm ³ .s.atm ²)
c Rrec	Taxa de recombinação entre H ₂ e H ₂ O ₂ (moles/cm ³ .s)
c press	Pressão total de gás H ₂ ou H ₂ O ₂ (atm)
c perox0	Fração molar de H ₂ O ₂ na etapa de tempo corrente
c Rradnet	Taxa de produção volumétrica resultante de H ₂ após recombinação (moles/cm ³ .s)
c Argumentos do bloco - Fluxos de gás	
c Jg	Fluxo convectivo axial da mistura gasosa vapor - hidrogênio entrando na região axial (moles/cm ² .s)
c Aabs	Área de absorção associada ao hidreto do <i>sunburst</i> (cm ²)
c eZrO2crit	Espessura crítica ZrO ₂ para absorção massiva de H ₂
c Fabs	Fluxo total de hidrogênio absorvido para dentro do revestimento
c FHoxic	Fluxo de H ₂ para dentro do revestimento associado à oxidação
c ppcrit	Taxa de pressão parcial de H ₂ para inicio da absorção massiva H ₂ = pH ₂ /(pH ₂ + pvapor)
c ppterm	Taxa de pressão parcial de H ₂ para termino da absorção massiva H ₂ = pH ₂ /(pH ₂ + pvapor)
c FluxIndex	Indicador para definição do sistema equações do fluxo convectivo Jg da mistura gasosa em função da posição axial do defeito primário
c	
c	1 = Defeito primário na região do <i>plenum</i> inferior
c	2 = Defeito primário na região na posição axial j=1
c	3 = Defeito primário na região na posição axial j=2
c	4 = Defeito primário na região na posição axial j=3
c	5 = Defeito primário na região na posição axial j=4
c	6 = Defeito primário na região na posição axial j=5
c	7 = Defeito primário na região na posição axial j=6
c	8 = Defeito primário na região na posição axial j=7
c	9 = Defeito primário na região na posição axial j=8
c	10 = Defeito primário na região na posição axial j=9
c	11 = Defeito primário na região na posição axial j=10
c	12 = Defeito primário na região na posição axial j=11
c	13 = Defeito primário na região na posição axial j=12
c	14 = Defeito primário na região na posição axial j=13
c	15 = Defeito primário na região na posição axial j=14

```

c      16 = Defeito primário na região na posição axial j=15
c      17 = Defeito primário na região na posição axial j=16
c      18 = Defeito primário na região de plenum superior
c FFidretc Fluxo de H2 para dentro do revestimento associado a hidratação massiva (moles/cm2.s)
c deltaHabs Máxima quantidade de H2 que pode ser absorvida a partir do gap na etapa de tempo corrente (moles H)
c
integer MatIndex, FluxIndex, CoreIndex
c
c Inicialização
c
real NSTEP, NLAST, tau, TimeStart, TimeStop, time, dias, ne, Ru, pi, avg, Pg, PgDabo, Tref
real rfoproj, rrcipll, rcipll, rcopll, hvpll, ecladpll, rrciplu, rciplu, rcoplu, hvplu, ecladplu, ecladproj, eplu
real Tgppll, Trcipll, Tilinerpll, Tcipll, Tcopll, Tcoolpll, Tgplu, Trciplu, Tilinerplu, Tciplu, Tcoplu, Tcoolplu
real Tmlinerpll, Tmcladpll, Tmlinerplu, Tmcladplu, Tcoolproj
real kZrpll, kZrplu, kZrypll, kZryplu, kZrO2pll, kZrO2plu
real H0pll, H1pll, Vapor0pll, pH2pll, pH2Opll, H0plu, H1plu, Vapor0plu, pH2plu, pH2Oplu
real naxn, hfill, Zpll, Zplu, Zgap, gapmils, deltarfomils, deltpll, deltplu, Dabpll, Dabplu, Ctpll, Ctplu
real wtZr, wtO2, densZr, densZry2, densZry4, densZrO2, densclad
real starvationplu, starvationpll, eliner, fZrO2, deltadfZrdtpll, dfZrdtpll1, dfZrdtpll
real deltadfZrdtplu, dfZrdtplu1, dfZrdtplu, Soxipll, Soxiplu, wopll, woplu, PillBed
real timetranspll, timetransplu, wolinerpll, woprepll, wopospll, wpll, dwdtpll, wprepll, wtranspll, wpospll
real wolinerplu, wopreplu, woposplu, wplu, dwdtpu, wpreplu, wtransplu, wposplu, dMZrdtpll, dMZrdtplu
real pickuplato, h2pickuplu, fconv, Roxicpll, Roxicplu, e1ZrO2pll, eZrO2pll, deltaeZrO2pll
real e1ZrO2plu, eZrO2plu, deltaeZrO2plu, ce, Eo, mifuel, mivapor, G, densvapor, Rtotpll, Reffpll
real Reffoxicpll, Rtotplu, Reffplu, Reffoxicplu, Aabsppll, deltaHabspll, Aabspplu, deltaHabsplu
real ppcritplu, ppcritpll, ppterm, eZrO2crit, ppH0pll, FHoxicpll, FHidretcpll, Fabspll, Jgpll
real ppH0plu, FHoxicplu, FHidretcplu, Fabsplu, Jgplu, alfapll, betapll, psipll, nethapll, thorpll
real alfaplu, gamaplu, psiplu, nethaplu, thorplu, fit1, fit2plu, fit3, fit4, Aplu, B, Cplu, D
c
real*8 A,C,fit2, rfo, rrci, rci, rco, egap, deltarfo, rmgap, hvgap, eclad
real*8 Tfo, desvTrfo, Trfo, Tggap, Trci, Tiliner, Tmliner, Tci, Tmclad, Tco, Tcool
real*8 kZr, kZry, kZrO2, ppcrit, k2fuel, stoichfuel, H0, H1, Vapor0, pH2, pH2O, pH2O2, perox0
real*8 delt, Dab, Ct, Soxi, wo, deltadfZrdt, dfZrdt1, dfZrdt, be, ge, de, fe
real*8 timetrans, woliner, wopre, wopos, w, dwdt, wpre, wtrans, wpos, starvation, h2pickup
real*8 dMZrdt, Roxic, e1ZrO2, eZrO2, deltaeZrO2, LHR, SHR, VHR, Fff, Einit, En, krec, Ginit
real*8 Pperox, Rperox, Rrec, Rradnet, krecini, Rtot, Reff, Reffoxic, Reffradnet, Aabsgap, deltaHabs
real*8 ppH0, FHoxic, FHidretc, Fabs, Jg, alfa, beta, gama, zeta, psi, netha, thorgap, kvapor, kH2, kgas
c
dimension A(16),C(16),fit2(16), rfo(16), rrci(16), rci(16), rco(16), egap(16), deltarfo(16), rmgap(16)
dimension hvgap(16), eclad(16), Tfo(16), desvTrfo(16), Trfo(16), Tggap(16), Trci(16)
dimension Tiliner(16), Tmliner(16), Tci(16), Tmclad(16), Tco(16), Tcool(16)
dimension kZr(16), kZry(16), kZrO2(16), ppcrit(16), k2fuel(16), stoichfuel(16)
dimension H0(16), H1(16), Vapor0(16), pH2(16), pH2O(16), pH2O2(16)
dimension delt(16), Dab(16), Ct(16), Soxi(16), wo(16), deltadfZrdt(16), dfZrdt1(16), dfZrdt(16)
dimension timetrans(16), woliner(16), wopre(16), wopos(16), w(16), dwdt(16)
dimension wpre(16), wtrans(16), wpos(16), starvation(16), h2pickup(16), dMZrdt(16), Roxic(16)
dimension eZrO2(16), e1ZrO2(16), deltaeZrO2(16), LHR(16), SHR(16), VHR(16)
dimension Fff(16), Einit(16), En(16), Ginit(16), krec(16), perox0(16), Pperox(16), Rperox(16)
dimension Rrec(16), Rradnet(16), Rtot(16), Reff(16), Reffoxic(16), Reffradnet(16), krecini(16)
dimension Aabsgap(16), deltaHabs(16), ppH0(16), FHoxic(16), FHidretc(16), Fabs(16), Jg(16)
dimension alfa(16), beta(16), gama(16), zeta(16), psi(16), netha(16), thorgap(16)
dimension kvapor(16), kH2(16), kgas(16), be(16), ge(16), de(16), fe(16)
c
c*****
c Parâmetros do bloco - Dimensionamento físico e térmico
c (1) Olander/Montgomery/Halden recomendam mínimo
de 20 µm.
c (2) Valor correspondente da expansão radial da pastilha
obtido a partir da análise dos dados fornecidos pelo
frapcon.out. (aplicável apenas para o caso em análise).
parameter (gapmils = 20.038E-4) ! [cm] (1)
parameter (deltarfomils = 36.820E-4) ! [cm] (2)
c*****
c Parâmetros do bloco - Transporte axial de gás
parameter (Ru = 8.314) ! [J/mol.K]=[MPa.cm3/mol.K]
parameter (PgDabo = 0.27) ! [MPa.cm2/s]
parameter (Tref = 561.) ! [K]
parameter (eZrO2crit = 5.E-4) ! [cm]
c*****
c*****
c Parâmetros do bloco - Oxidação interna do revestimento
c (1) Fator considera 2 átomos H liberados por átomo O
convertidos a ZrO2
c (2) Converte ganho em peso (g/cm2) para espessura de
ZrO2 (cm)
c (3) Razão Pilling-Bedworth para Zr:ZrO2
parameter (pi = 3.14159)
parameter (densZr = 6.450) ! [g/cm3]
parameter (densZry2 = 6.545) ! [g/cm3]
parameter (densZry4 = 6.490) ! [g/cm3]
parameter (densZrO2 = 5.820) ! [g/cm3]
parameter (wtZr = 91.22) ! [g/mol] Peso atômico do Zr
parameter (wtO2 = 32.00) ! [g/mol] Peso atômico do O2
parameter (pickuplato = 0.15) ! inicial 100% e patamar 5%
a 25% (ref.Matpro/Rudling/Lewis)

```



```

do 824 j=1,16,1
eclad(j) = rco(j) - rci(j)
ecladplu = rcoplu - rciplu
if(eliner.gt.0E0) then
eclad(j) = rco(j) - (rci(j) + eliner)
ecladplu = rcoplu - (rciplu + eliner)
end if
824 continue
c*****
c Bloco – dimensionamento térmico
c
c Condutividade térmica do material do revestimento (Zry)
na região do gap [W/cm.K]
c (1) eq. KZry conforme subrotina cthcon do Matpro usada
para cálculos externamente à vareta [W/m.K]
do 307 j=1,16,1
if(NSTEP.eq.0) then
Tfo(j) = Trfo(j)
Tggap(j) = 0.5 * (Tfo(j) + Trci(j))
Trci(j) = Trci(j)
end if
if(NSTEP.eq.0.and.eliner.gt.0E0) then
Tiliner(j) = Trci(j)
end if
307 continue
if(NSTEP.eq.0) go to 308
do 60 j=1,16,1
Tmclad(j) = 0.5 * (Tci(j) + Tco(j))
kZry(j) = ((7.668E-9*(Tmclad(j)**3)) - (1.450E-
5*(Tmclad(j)**2)) ! (1)+ (2.088E-2*Tmclad(j)) + 7.511E0)
* 1.E-2
if(eliner.gt.0E0) then
Tmliner(j) = 0.5 * (Tiliner(j) + Tci(j))
kZr(j) = ((7.668E-9*(Tmliner(j)**3)) - (1.450E-
5*(Tmliner(j)**2)) ! (1)+ (2.088E-2*Tmliner(j)) +
7.511E0) * 1.E-2
end if
c
c Condutividade térmica da camada de ZrO2 interna ao
revestimento na região do gap [W/cm.K]
c (1) eq. kZrO2 conforme subrotina corro do Matpro usada
para cálculos externam.ente à vareta [W/m.K]
c
kZrO2(j) = ((1.946E-10*(Tci(j)**3)) + (6.43E-
7*(Tci(j)**2)) - (2.41E-4*Tci(j)) + 1.9599) * 1.E-2 ! (1)
60 continue
c
c Temperaturas da mistura gasosa, da camada de ZrO2 e
do revestimento na região do gap [K] (fixados Tco(j)
segundo valores fornecidos pelo frapcon.out)
c (#) eq. usada para calibração de kZrO2(j) considerando
kH2=A(T**B) conforme subrotina gatcon do Matpro e
kvapor conforme tabela C7.1 do manual T&T da
EPUSP(1972).
do 340 j=1,16,1
if (Pg.eq.15.517) then
kvapor(j) = (5.654E-1 - (4.15E-4 * (((Tggap(j) - 273.15) *
1.8) + 32))) * 1.73E-2
end if
kH2(j) = 1.097E-3 * (Tggap(j)**0.8785) * 1.E-2
kgas(j) = (kvapor(j) * Vapor0(j)) + (kH2(j) * H0(j))
340 continue
c
do 341 j=1,16,1
SHR(j) = LHR(j)/(2.E0 * pi * rfo(j))
Tci(j) = Tco(j) + (SHR(j) * eclad(j)/kZry(j))
if(eliner.le.0E0) then
Trci(j) = Tci(j) + (SHR(j) * eZrO2(j)/kZrO2(j))
end if
if(eliner.gt.0E0) then
Tiliner(j) = Tci(j) + (SHR(j) * eliner/kZr(j))
Trci(j) = Tiliner(j) + (SHR(j) * eZrO2(j)/kZrO2(j))
end if
Tfo(j) = Trci(j) + (SHR(j) * egap(j)/kgas(j))
Tggap(j) = 0.5 * (Tfo(j) + Trci(j))
341 continue
308 continue
c
c Condutividade térmica do material do revestimento no
plenum [W/cm.K]
c
if(NSTEP.eq.0) then
Tciplu = Trciplu
Tgplu = Trciplu
end if
if(NSTEP.eq.0.and.eliner.gt.0E0) then
Tilinerplu = Trciplu
end if
if(NSTEP.eq.0) go to 309
Tmcladplu = 0.5 * (Tciplu + Tcoplu)
kZryplu = ((7.668E-9*(Tmcladplu**3)) - (1.450E-
5*(Tmcladplu**2)) + (2.088E-2*Tmcladplu) + 7.511E0) *
1.E-2
if(eliner.gt.0E0) then
Tmlinerplu = 0.5 * (Tilinerplu + Tciplu)
kZrplu = ((7.668E-9*(Tmlinerplu**3)) - (1.450E-
5*(Tmlinerplu**2)) ! nota+ (2.088E-2*Tmlinerplu) +
7.511E0) * 1.E-2
end if
c
c Condutividade térmica da camada de ZrO2 interna ao
revestimento na região do plenum [W/cm.K]
c
kZrO2plu = ((1.946E-10*(Tciplu**3)) + (6.43E-
7*(Tciplu**2)) - (2.41E-4*Tciplu) + 1.9599) * 1.E-2
c
c Temperaturas do revestimento, da camada de ZrO2 e da
mistura gasosa na região do plenum [K]
Tciplu = Tcoplu + (SHR(16) * ecladplu/kZryplu)
if(eliner.le.0E0) then
Trciplu = Tciplu + (SHR(16) * eZrO2plu/kZrO2plu)
end if
if(eliner.gt.0E0) then
Tilinerplu = Tciplu + (SHR(16) * eliner/kZrplu)
Trciplu = Tilinerplu + (SHR(16) * eZrO2plu/kZrO2plu)
end if
Tgplu = Trciplu
309 continue
c*****
c Fração molar de vapor H2O
do 104 j=1,16,1
Vapor0(j) = 1.E0 - H0(j)
104 continue
Vapor0plu = 1.E0 - H0plu
c*****
c Coeficientes de difusão molecular da mistura gasosa
[cm2/s]
do 105 j=1,16,1
Dab(j) = (PgDabo/Pg) * ((Tggap(j)/Tref)**1.68)
105 continue
Dabplu = (PgDabo/Pg) * ((Tgplu/Tref)**1.68)
c*****
c Verificação do incremento no tempo para garantia da
estabilidade da equação recursiva de conservação de massa
pelo método explícito [s]
do 12 j=1,16,1
delt(j)= 0.5 * (Zgap**2)/Dab(j)
12 continue

```

```

deltplu= 0.5 * (Zplu**2)/Dabplu
c*****
c Concentração molar total Ct da mistura gasosa [moles
H2O/cm3]
do 106 j=1,16,1
Ct(j) = Pg/(Ru * Tggap(j))
106 continue
Ctplu = Pg/(Ru * Tgplu)
c*****
c Taxa de pressão parcial crítica de hidrogênio para
absorção massiva, taxa de pressão parcial de hidrogênio
para término do processo de absorção massiva e fração
molar de vapor - critério consumo terminal (starvation)
c crit. considera que pH2/pH2O=2500 e 200 para T=350°C
e 400 °C respctm. (ref. JNM246-1997) e q pH2/pH2O=1.E3
a 1.E4 (ref. Montgomery/Lewis/Kim) e que ppcrit não é
valor rigidamente fixo mas variável em tais faixas função
da temperatura do gás
c
do 332 j=1,16,1
ppcrit(j)=(3.11649E4-(46*Tggap(j)))/((3.11649E4-
(46*Tggap(j)))+1)
if(ppcrit(j).le.0.99502) ppcrit(j) = 0.99502
if(ppcrit(j).ge.0.9996) ppcrit(j) = 0.9996
starvation(j) = 1 - ppcrit(j)
332 continue
ppcritplu = (3.11649E4-(46*Tgplu))/((3.11649E4-
(46*Tgplu))+1)
if(ppcritplu.le.0.99503) ppcritplu = 0.99503
if(ppcritplu.ge.0.9996) ppcritplu = 0.9996
starvationplu = 1 - ppcritplu
ppterm = 0.99502 !equiv a pH2/pH2O=200
c*****
c Bloco da radiólise do vapor
c
c Taxa de produção volumétrica de H2 disponível pré-
recombinação em NSTEP [moles H2/cm3.s]
c (1) conversão [J]/[eV] = ce
c (2) calibração em fç de valor vapor sat 70atm (ref.
Olander)
c (3) confirmado só p/vapor puro sat 70atm (ref. Olander)
c (4) calibração em fç de valor vapor sat 70atm (m=1, ref.
Olander)
c
Pgatm = Pg * 0.9869E1 ! Conversão MPa para atm
do 297 j=1,16,1
VHR(j) = LHR(j)/(pi * (rfo(j)**2)) ! [W/cm3]=[J/cm3.s]
Fff(j) = VHR(j)/(ce * Eo * 1.E6) ! [ff/cm3.s] (1)
Einit(j) = 4.0E7 * Fff(j) * (mifuel/mivapor) ! [eV/cm3.s]
zeta(j) = Vapor0(j) * Ct(j) ! [moles H2O/cm3]
c En(j) = Einit(j) * ((zeta(j)/densvapor)**1.21)!
[eV/cm3.s] (4)
c Ginit(j) = 8.5 * Tggap(j) * 7./(Tref*Pg) ! [molec H2 ou
H2O2/100eV] (2)
c G = Ginit * zeta(j)/densvapor ! (3)
c Rperox(j) = En(j) * Ginit(j)/(100 * avg) ![moles/cm3.s]
Ginit(j) = 8.E0
Rperox(j)=(zeta(j)/densvapor)*Einit(j)*Ginit(j)/(100*avg)
if (Vapor0(j).lt.starvation(j)) then
Rperox(j) = 0.E0
end if
297 continue
c
c Acúmulo de H2O2 e pressão parcial no NSTEP corrente
[moles H2O/cm3.s]
c (1) Fração molar de H2O2 fornecida pela equação
simplificada, função da relação de dependência da máxima
taxa de oxidação do combustível (pelo vapor, já que pelo

```

```

H2 e H2O2 são desprezíveis), produção de H2O2 pela
radiólise e espessura do gap (ref. Olander)
c (2) Relação empírica (ref. Olander)
c
do 298 j=1,16,1
if (H0(j).eq.0) then
k2fuel(j) = 6.E0 * exp(-10100/Tfo(j)) ! [moles/cm2.s.atm]
perox0(j) = Vapor0(j) * Rperox(j) * egap(j)/(k2fuel(j) *
Pgatm) ! (1,2)
stoichfuel(j) = 5.3103E-3 + (7.2414E2 * k2fuel(j)) ! (2)
end if
if (H0(j).gt.0) then
krec(j) = 3.E-8*((Ct(j)/2.E-3)**2.1)
![molesH2O/cm3.s.atm2]
perox0(j) =
Vapor0(j)*Rperox(j)/(H0(j)*krec(j)*(Pgatm**2)) ! (1,2)
c perox0(j) = Vapor0(j)*Ct(j)/(tau*krec(j)*(Pgatm**2)) !
(3) para H0rad=Rperox*tau/Ct
end if
298 continue
c
c Radiólise do vapor - Taxa de recombinação de H2O2 ou
H2 em NSTEP [moles H2O/cm3.s]
c nota 2: pH2(j)=H0(j)*Pgatm &
pH2O2(j)=perox0(j)*Pgatm [atm]
c calibração krecini p/ diff.configs: valor máximo →
Rradnet>0 em qualquer NSTEP; valor
min=[krecini*densvapor]core2/(densvapor*E3)
c
do 300 j=1,16,1
krecini(j) = 3.E-8 !(1.60190E-5 * Ct(j)) - 7.37146E-9
krec(j) = krecini(j)*((Ct(j)/2.E-3)**2.1)
![molesH2O/cm3.s.atm2]
c krec(j) = krecini(j)*((Ct(j)/densvapor)**2.1)
Rrec(j) = krec(j) * H0(j) * perox0(j) * (Pgatm**2)
if (Vapor0(j).lt.starvation(j)) then
Rrec(j) = 0.E0
end if
c
c Taxa de produção volumétrica de H2 disponível após
recombinação em NSTEP [moles H2/cm3.s]
Rradnet(j) = Rperox(j) - Rrec(j)
300 continue
c
c Balanço das pressões no sistema [bar]
c bar = 1.E1*MPa
do 113 j=1,16,1
pH2(j) = H0(j) * Pg * 1.E1
pH2O(j) = Vapor0(j) * Pg * 1.E1
pH2O2(j) = perox0(j) * Pg * 1.E1
113 continue
pH2plu = H0plu * Pg * 1.E1
pH2Oplu = Vapor0plu * Pg * 1.E1
c*****
c Bloco oxidação interna do revestimento
c Parâmetros das constantes das taxas de reação em reator
PWR
c (1) kpre → modelo Siemens/KWU
c (2) kpost → modelo Siemens/KWU (equiv modelo GE)
c (3) calibração em fç de LHR - cte dependente do
material do clad (afetado pelo fluxo de nêutrons rápidos).
Ref. Lewis: LWR=500W/cm fit2=49(CANDU), 10(BWR)
e 1-3(PWR)
c
if (CoreIndex.eq.1.and.MatIndex.eq.4) go to 776
776 continue
do 777 j= 1,16,1
fit2(j) = (LHR(j) * 3.E0/5.E2) * 1.E-7
fit2plu = fit2(16)

```

```

A(j) = 5.9185E-7 * fit2(j)      ! [g3 O2/cm6 clad.s] (1)
C(j) = 2.5573E-1 * fit2(j)      ! [gO2/cm2 clad.s] (2)
777 continue
Aplu = 5.9185E-7 * fit2plu
Cplu = 2.5573E-1 * fit2plu
B = 32269                      ! [cal/mol]
D = 28200                      ! [cal/mol]
883 continue
c
c Constantes das taxas de reação
do 200 j=1,16,1
if(eliner.eq.0.E0) then
  wopre(j) = A(j) * exp(-B/(1.9858*Tci(j)))      !
  [g3 O2/cm6 clad.s]
  wopos(j) = C(j) * exp(-D/(1.9858*Tci(j)))      !
  [gO2/cm2 clad.s]
end if
if(eliner.gt.0.E0.and.eZrO2(j).lt.eliner) then
  woliner(j) = A(j) * exp(-B/(1.9858*Tci(j)))      !
  [gO2/cm2 clad.s]
end if
if(eliner.gt.0.E0.and.eZrO2(j).ge.eliner) then
  wopos(j) = C(j) * exp(-D/(1.9858*Tci(j)))      !
  [gO2/cm2 clad.s]
end if
200 continue
if(eliner.eq.0.E0) then
  wopreplu = Aplu * exp(-B/(1.9858*Tciplu))      !
  [g3 O2/cm6 clad.s]
  woposplu = Cplu * exp(-D/(1.9858*Tciplu))      !
  [gO2/cm2 clad.s]
end if
if(eliner.gt.0.E0.and.eZrO2plu.lt.eliner) then
  wolinerplu = Aplu * exp(-B/(1.9858*Tciplu))      !
  [gO2/cm2 clad.s]
end if
if(eliner.gt.0.E0.and.eZrO2plu.ge.eliner) then
  woposplu = Cplu * exp(-D/(1.9858*Tciplu))      !
  [gO2/cm2 clad.s]
end if
c
if(CoreIndex.eq.1.and.MatIndex.eq.4) go to 204
204 continue
c
c Cinéticas de ganho de peso por unidade de área do clad
  reagindo com vapor - Oxidação do clad de Zry sem liner
  em reator PWR
do 205 j=1,16,1
timetrans(j) = 8.64E4 * 6.5E11 * exp(-0.035 *
Tci(j)/fit2(j) ! [s]
wpre(j) = (wopre(j) * time)**(1./3.)
wtrans(j) = (wopre(j) * timetrans(j))**(1./3.)
wpos(j) = (wopos(j) * (time - timetrans(j))) + wtrans(j)
c
c Taxa de corrosão (dMZrdt) por unidade área do clad
[gO2/cm2 clad.s]
c Ganho de peso (w) por unidade área do clad reagindo
com vapor [g/cm2]
c crit: Vapor0<starvation → esgotamento de oxigênio
(vapor) → cessa processo de oxidação → dMZrdt=0 e w=0
if(time.eq.0.E0) then
dMZrdt(j) = 0.E0
w(j) = 0.E0
end if
if (time.gt.0.E0.and.time.lt.timetrans(j)) then
dMZrdt(j) = (Vapor0(j)**0.01) * (wopre(j)**(1./3.))/
(3.E0*(time**(2./3.)))
w(j) = (Vapor0(j)**0.01) * wpre(j)
end if
if (time.eq.timetrans(j)) then
dMZrdt(j) = (Vapor0(j)**0.01) * (wopre(j)**(1./3.))/
(3.E0*(timetrans(j)**(2./3.)))
w(j) = (Vapor0(j)**0.01) * wtrans(j)
end if
if (time.gt.timetrans(j)) then
dMZrdt(j) = (Vapor0(j)**0.01) * wopos(j)
w(j) = (Vapor0(j)**0.01) * wpos(j)
end if
if (Vapor0(j).lt.starvation(j).or.dfZrdt(j).ge.1) then
dMZrdt(j) = 0.E0
w(j) = 0.E0
end if
205 continue
timetransplu = 8.64E4 * 6.5E11 * exp(-0.035 *
Tciplu)/fit2plu ! [s]
wpreplu = (wopreplu * time)**(1./3.)
wtransplu = (wopreplu * timetransplu)**(1./3.)
wposplu = (woposplu * (time - timetransplu)) + wtransplu
c
if(time.eq.0.E0) then
dMZrdtplu = 0.E0
wplu = 0.E0
end if
if (time.gt.0.E0.and.time.lt.timetransplu) then
dMZrdtplu = (Vapor0plu**0.01) * (wopreplu**1./3.)/
(3.E0*(time**(2./3.)))
wplu = (Vapor0plu**0.01) * wpreplu
end if
if (time.eq.timetransplu) then
dMZrdtplu = (Vapor0plu**0.01) * (wopreplu**1./3.)/
(3.E0*(timetransplu**(2./3.)))
wplu = (Vapor0plu**0.01) * wtransplu
end if
if (time.gt.timetransplu) then
dMZrdtplu = (Vapor0plu**0.01) * woposplu
wplu = (Vapor0plu**0.01) * wposplu
end if
if (Vapor0plu.lt.starvationplu.or.dfZrdtplu.ge.1) then
dMZrdtplu = 0.E0
wplu = 0.E0
end if
go to 208
c
c Área das superfícies internas do revestimento sob
oxidação [cm2]
do 54 j=1,16,1
Soxi(j) = 2.E0 * pi * rci(j) * Zgap
54 continue
Soxiplu = 2.E0 * pi * rciplu * Zplu
c
c Taxa da produção volumétrica de H2 liberada [moles
H2/cm3.s]
c crit: Vapor0<starvation → esgotamento de oxigênio
(vapor) → cessa processo de oxidação → dMZrdt=0 →
cessa produção de hidrogênio
do 203 j=1,16,1
if(eZrO2(j).eq.0.E0) then
h2pickup(j) = 0.999
end if
if(eZrO2(j).gt.0.E0.and.eZrO2(j).lt.6.79E-5) then
h2pickup(j) = 0.999 + (eZrO2(j) * (pickuplato -
0.999)/6.79E-5)
end if
if(eZrO2(j).ge.6.79E-5) then
h2pickup(j) = pickuplato
end if
Roxic(j)=fconv*Soxi(j)*(1.-
h2pickup(j))*dMZrdt(j)/(wtO2*hvgap(j))

```

```

203 continue
if(eZrO2plu.eq.0.E0) h2pickuplu = 0.999
if(eZrO2plu.gt.0.E0.and.eZrO2plu.lt.6.79E-5) then
h2pickuplu = 0.999 + (eZrO2plu * (pickuplato -
0.999)/6.79E-5)
end if
if(eZrO2plu.ge.6.79E-5) h2pickuplu = pickuplato
Roxicplu = fconv*Soxiplu*(1.E0-
h2pickuplu)*dMZrdtplu/(wtO2*hvplu)
c*****
c Calibração do H2 produzido em função da max taxa
efetiva de produção de hidrogênio (Reff) mantida pela
quantidade de vapor disponível no volume local da região
axial j [moles H2/cm3.s]
c nota: total disponível pós radiólise e/ou oxidação (não
considera absorção por hidratação lenta e/ou massiva)
do 302 j=1,16,1
Rtot(j) = Roxic(j) + Rradnet(j)
Reff(j) = H0(j) * Ct(j)/tau
302 continue
do 303 j=1,16,1
if (Rtot(j).le.Reff(j).or.H0(j).eq.0.E0) go to 305
303 continue
do 304 j=1,16,1
Reffradnet(j) = Reff(j) * Rradnet(j)/Rtot(j)
Reffoxic(j) = Reff(j) * Roxic(j)/Rtot(j)
Rradnet(j) = Reffradnet(j)
Roxic(j) = Reffoxic(j)
Rtot(j) = Roxic(j) + Rradnet(j)
c
dMZrdt(j) = Reffoxic(j) * hvgap(j) * wtO2/ (fconv *
Soxi(j) * (1.E0-h2pickup(j)))
if (Vapor0(j).lt.starvation(j).or.dfZrdt(j).ge.1) then
dMZrdt(j) = 0.E0
end if
c
if (MatIndex.eq.2.or.MatIndex.eq.4) then
wpre(j) = 3.E0 * dMZrdt(j) * time/NSTEP
wtrans(j) = 3.E0 * dMZrdt(j) * timetrans(j)/NSTEP
wpos(j) = (dMZrdt(j) * (time - timetrans(j))/NSTEP) +
wtrans(j)
end if
if(time.lt.timetrans(j)) then
w(j) = wpre(j)
end if
if(time.eq.timetrans(j)) then
w(j) = wtrans(j)
end if
if(time.gt.timetrans(j)) then
w(j) = wpos(j)
end if
304 continue
c
305 continue
Rtotplu = Roxicplu
Reffplu = H0plu * Ctplu/tau
if (Rtotplu.le.Reffplu.or.H0plu.eq.0.E0) go to 306
Reffoxicplu = Reffplu * Roxicplu/Rtotplu
Roxicplu = Reffoxicplu
Rtotplu = Roxicplu
dMZrdtplu = Reffoxicplu * hvplu * wtO2/ (fconv * Soxiplu
* (1.E0-h2pickuplu))
if (Vapor0plu.lt.starvationplu.or.dfZrdtplu.ge.1) then
dMZrdtplu = 0.E0
end if
c
if (MatIndex.eq.2.or.MatIndex.eq.4) then
wpreplu = 3.E0 * dMZrdtplu * time/NSTEP
wtransplu = 3.E0 * dMZrdtplu * timetransplu/NSTEP

```

```

wposplu = (dMZrdtplu * (time - timetransplu)/NSTEP) +
wtransplu
end if
if(time.lt.timetransplu) then
wplu = wpreplu
end if
if(time.eq.timetransplu) then
wplu = wtransplu
end if
if(time.gt.timetransplu) then
wplu = wposplu
end if
306 continue
if (CoreIndex.eq.1.and.MatIndex.eq.4) go to 211
c*****
c Espessura acumulada de ZrO2 [cm], Mudança fracional
acumulada na espessura do clad - Oxidação do clad de Zry
sem liner em reatores PWR/BWR/CANDU
c nota: PillBed = vol molar ZrO2 produzido/vol molar Zr
consumido (metal que originou oxido) =
(wtZrO2/densZrO2)/(wtZr/densZr)
211 continue
do 212 j=1,16,1
deltaeZrO2(j) = PillBed * w(j) * wtZr/(densclad * wtO2)
deltadfZrdt(j) = w(j) * wtZr/(densclad * eclad(j) * wtO2)
dfZrdt1(j) = dfZrdt(j) + deltadfZrdt(j) ! consumo terminal
do clad
dfZrdt(j) = dfZrdt1(j)
e1ZrO2(j) = eZrO2(j) + deltaeZrO2(j)
if (Vapor0(j).lt.starvation(j).or.dfZrdt(j).ge.1) then !
consumo final clad
e1ZrO2(j) = eZrO2(j) ! atual = espess do tempo anterior
end if
eZrO2(j) = e1ZrO2(j)
212 continue
c
deltaeZrO2plu = PillBed * wplu * wtZr/(densclad * wtO2)
deltadfZrdtplu = wplu * wtZr/(densclad * ecladplu * wtO2)
dfZrdtplu1 = dfZrdtplu + deltadfZrdtplu
dfZrdtplu = dfZrdtplu1
e1ZrO2plu = eZrO2plu + deltaeZrO2plu
if (Vapor0plu.lt.starvationplu.or.dfZrdtplu.ge.1) then
e1ZrO2plu = eZrO2plu
end if
eZrO2plu = e1ZrO2plu
213 continue
c*****
c Fluxo de hidrogênio absorvido pelo revestimento no gap
e no plenum decorrente da usual fração de pickup associada
à oxidação [moles H/cm2.s]
c nota 6: Equação básica não leva em conta calibração pelo
Reff.
c nota 7: Variações da eq.básica com base na eq. de Roxic
pós-calibração em Reff
c
do 224 j=1,16,1
c FHoxic(j) = fconv * h2pickup(j) * wo(j) *
(Vapor0(j)**0.01) ! nota 6
c if (Vapor0(j).lt.starvation(j)) then
c FHoxic(j) = 0.E0
c end if
FHoxic(j) = h2pickup(j) * Roxic(j) * hvgap(j)/ ((1.E0 -
h2pickup(j)) * Soxi(j)) ! nota 7 - 1a. variação
c FHoxic(j) = fconv * h2pickup(j) * 2.E0 * dMZrdt(j) !
nota 7 - 2a. variação
224 continue
c
c FHoxicplu = fconv * h2pickuplu * woplu *
(Vapor0plu**0.01) ! nota 6

```

```

c if (Vapor0plu.lt.starvationplu) then
c FHoxicplu = 0.E0
c end if
FHoxicplu = h2pickuplu * Roxicplu * hvplu/((1.E0 -
h2pickuplu) * Soxiplu ! nota 7 - 1a. variação
c FHoxicplu = fconv * h2pickuplu * 2.E0 * dMZrdtplu !
nota 7 - 2a. variação
225 continue
c*****
c Fluxo de hidrogênio absorvido pelo revestimento no gap
para hidratação massiva [moles H2/cm2.s]
c
c Área de absorção efetiva associada com blister de ZrH2
no revestimento [cm2]
c nota: o tamanho real do sunburst < tamanho aparente
(Montgomery). Supõe-se que a área de absorção associada
ao hidreto do sunburst corresponda à área da superfície
interna do revestimento reduzida em tal fator que a taxa de
hidratação massiva resulte entre 0.5E-7 a 4.6E-7 moles
H2/cm2.s, em concordância com resultados obtidos na ref.
JNM v.246 (1997) p.43-52.
if (CoreIndex.eq.1.and.MatIndex.eq.4) then
if (FluxIndex.eq.1) fit3 = 0
if (FluxIndex.eq.2) fit3 = 445.0
if (FluxIndex.eq.3) fit3 = 425.5
if (FluxIndex.eq.4) fit3 = 557.0
if (FluxIndex.eq.5) fit3 = 59.39
if (FluxIndex.eq.6) fit3 = 65.10
if (FluxIndex.eq.7) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.8) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.9) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.10) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.11) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.12) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.13) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.14) fit3 = 51.84
if (FluxIndex.eq.15) fit3 = 115
if (FluxIndex.eq.16) fit3 = 89.62
if (FluxIndex.eq.17) fit3 = 63.23
if (FluxIndex.eq.18) fit3 = 51.84
end if
c
do 267 j=1,16,1
Aabsgap(j) = Soxij/fit3
267 continue
Aabsplu = Soxiplu/fit3
do 226 j=1,16,1
deltaHabs(j) = (ppcrit(j) - ppterm) * Ct(j) * hvgap(j) !
[moles H]
FHidretc(j) = deltaHabs(j)/(2.E0 * tau * Aabsgap(j))
226 continue
c
c Fluxo de hidrogênio absorvido pelo revestimento nos
plena para hidratação massiva [moles H2/cm2.s]
deltaHabsplu = (ppcritplu - ppterm) * Ctplu * hvplu
FHidretplu = deltaHabsplu/(2.E0 * tau * Aabsplu)
227 continue
c
c Fluxo total de hidrogênio absorvido pelo revestimento no
gap e no plenum [moles H2/cm2.s]
if (MatIndex.eq.1) go to 239
c
do 236 j=1,16,1
if (eZrO2(j).lt.eZrO2crit.and.H0(j).lt.ppcrit(j)) then
Fabs(j) = FHoxic(j)
end if
236 continue
do 237 j=1,16,1
if (eZrO2(j).lt.eZrO2crit.and.H0(j).ge.ppcrit(j)) then
Fabs(j) = FHidretc(j)
end if
237 continue
do 238 j=1,16,1
if (eZrO2(j).ge.eZrO2crit) then
Fabs(j) = FHoxic(j)
end if
238 continue
c
if(eZrO2plu.lt.eZrO2crit.and.H0plu.lt.ppcritplu) then
Fabsplu = FHoxicplu
end if
if(eZrO2plu.lt.eZrO2crit.and.H0plu.ge.ppcritplu) then
Fabsplu = FHidretcplu
end if
if(eZrO2plu.ge.eZrO2crit) then
Fabsplu = FHoxicplu
end if
go to 244
239 continue
244 continue
c*****
c Fluxo convectivo axial Jg da mistura gasosa
[molesH2/cm2.s]
if (FluxIndex.eq.1) go to 417
if (FluxIndex.eq.2) go to 419
if (FluxIndex.eq.3) go to 421
if (FluxIndex.eq.4) go to 423
if (FluxIndex.eq.5) go to 425
if (FluxIndex.eq.6) go to 428
if (FluxIndex.eq.7) go to 431
if (FluxIndex.eq.8) go to 434
if (FluxIndex.eq.9) go to 437
if (FluxIndex.eq.10) go to 440
if (FluxIndex.eq.11) go to 443
if (FluxIndex.eq.12) go to 446
if (FluxIndex.eq.13) go to 449
if (FluxIndex.eq.14) go to 452
if (FluxIndex.eq.15) go to 455
if (FluxIndex.eq.16) go to 457
if (FluxIndex.eq.17) go to 459
if (FluxIndex.eq.18) go to 461
c
c Caso 1: Defeito primário na região de pll
c atenção!! manter a ordem seqüencial das equações
417 continue
do 418 j=15,1,-1
Jgplu = Fabsplu * Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16)))
+ Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
Jgpll = (Fabspll*Zpll/egap(1)) + Jg(1)
418 continue
go to 463
c
c Caso 2: Defeito primário na região na posição axial j=1
419 continue
do 420 j=15,2,-1 Jgplu = Fabsplu*Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
c Jgpll = Fabspll*Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) + Jg(2)
!+ Jpll
420 continue
go to 463
c
c Caso 3: Defeito primário na região na posição axial j=2
421 continue

```

```

do 422 j=15,3,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(2) = (Fabs(2)*Zgap*rci(2)/(rmgap(2)*egap(2))) +
Jg(1)+ Jg(3)
422 continue
go to 463
c
c Caso 4: Defeito primário na região na posição axial j=3
423 continue
do 424 j=15,4,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(2) = (Fabs(2)*Zgap*rci(2)/(rmgap(2)*egap(2))) + Jg(1)
Jg(3) = (Fabs(3)*Zgap*rci(3)/(rmgap(3)*egap(3))) +
Jg(2)+ Jg(4)
424 continue
go to 463
c
c Caso 5: Defeito primário na região na posição axial j=4
425 continue
do 426 j=15,5,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
426 continue
do 427 j=2,3,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
427 continue
Jg(4) = (Fabs(4)*Zgap*rci(4)/(rmgap(4)*egap(4))) +
Jg(3)+ Jg(5)
go to 463
c
c Caso 6: Defeito primário na região na posição axial j=5
428 continue
do 429 j=15,6,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
429 continue
do 430 j=2,4,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
430 continue
Jg(5) = (Fabs(5)*Zgap*rci(5)/(rmgap(5)*egap(5))) +
Jg(4)+ Jg(6)
go to 463
c
c Caso 7: Defeito primário na região na posição axial j=6
431 continue
do 432 j=15,7,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
432 continue

```

```

do 433 j=2,5,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
433 continue
Jg(6) = (Fabs(6)*Zgap*rci(6)/(rmgap(6)*egap(6))) +
Jg(5)+ Jg(7)
go to 463
c
c Caso 8: Defeito primário na região na posição axial j=7
434 continue
do 435 j=15,8,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
435 continue
do 436 j=2,6,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
436 continue
Jg(7) = (Fabs(7)*Zgap*rci(7)/(rmgap(7)*egap(7))) +
Jg(6)+ Jg(8)
go to 463
c
c Caso 9: Defeito primário na região na posição axial j=8
437 continue
do 438 j=15,9,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
438 continue
do 439 j=2,7,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
439 continue
Jg(8) = (Fabs(8)*Zgap*rci(8)/(rmgap(8)*egap(8))) +
Jg(7)+ Jg(9)
go to 463
c
c Caso 10: Defeito primário na região na posição axial j=9
440 continue
do 441 j=15,10,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
441 continue
do 442 j=2,8,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
442 continue
Jg(9) = (Fabs(9)*Zgap*rci(9)/(rmgap(9)*egap(9))) +
Jg(8)+ Jg(10)
go to 463
c
c Caso 11: Defeito primário na região na posição axial
j=10
443 continue
do 444 j=15,11,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
444 continue

```

```

do 445 j=2,9,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
445 continue
Jg(10)=(Fabs(10)*Zgap*rci(10)/(rmgap(10)*egap(10)))+Jg
(9)+ Jg(11)
go to 463
c
c Caso 12: Defeito primário na região na posição axial
j=11
446 continue
do 447 j=15,12,-1 Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
447 continue
do 448 j=2,10,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
448 continue
Jg(11)=(Fabs(11)*Zgap*rci(11)/(rmgap(11)*egap(11)))+Jg
(10)+ Jg(12)
go to 463
c
c Caso 13: Defeito primário na região na posição axial
j=12
449 continue
do 450 j=15,13,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
450 continue
do 451 j=2,11,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
451 continue
Jg(12)=(Fabs(12)*Zgap*rci(12)/(rmgap(12)*egap(12)))+Jg
(11)+ Jg(13)
go to 463
c
c Caso 14: Defeito primário na região na posição axial
j=13
452 continue
do 453 j=15,14,-1
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j+1)
453 continue
do 454 j=2,12,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
454 continue
Jg(13)=(Fabs(13)*Zgap*rci(13)/(rmgap(13)*egap(13)))+Jg
(12)+ Jg(14)
go to 463
c
c Caso 15: Defeito primário na região na posição axial
j=14
455 continue
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
Jg(15) = (Fabs(15)*Zgap*rci(15)/(rmgap(15)*egap(15))) +
Jg(16)
do 456 j=2,13,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
456 continue
Jg(14)=(Fabs(14)*Zgap*rci(14)/(rmgap(14)*egap(14)))+Jg
(13)+ Jg(15)
go to 463
c
c Caso 16: Defeito primário na região na posição axial
j=15
457 continue
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
Jg(16) = (Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16))) +
Jgplu
do 458 j=2,14,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
458 continue
Jg(15)=(Fabs(15)*Zgap*rci(15)/(rmgap(15)*egap(15)))+Jg
(14)+Jg(16)
go to 463
c
c Caso 17: Defeito primário na região na posição axial
j=16
459 continue
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16)
do 460 j=2,15,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
460 continue
Jg(16)=(Fabs(16)*Zgap*rci(16)/(rmgap(16)*egap(16)))+Jg
(15)+Jgplu
go to 463
c
c Caso 18: Defeito primário na região na posição axial
j=plu
461 continue
do 462 j=2,16,1
c Jgpll = Fabspll *Zpll/egap(1)
Jg(1) = (Fabs(1)*Zgap*rci(1)/(rmgap(1)*egap(1))) !+ Jgpll
Jg(j) = (Fabs(j)*Zgap*rci(j)/(rmgap(j)*egap(j))) + Jg(j-1)
462 continue
Jgplu = Fabsplu *Zplu/egap(16) + Jg(16)
go to 463
463 continue
c*****
c Variáveis alfa, beta, gama, psi e theta da eq. recursiva de
transporte axial de gás [adimensionais]
do 108 j= 1,16,1
thorgap(j) = Dab(j) * tau/(Zgap**2)
netha(j) = Jg(j) * tau/(2.E0 * Ct(j) * Zgap)
alfa(j) = 1.E0 - (2.E0 * thorgap(j))
beta(j) = thorgap(j) - netha(j)
gama(j) = thorgap(j) + netha(j)
psi(j) = (Rtot(j)*tau/Ct(j)) - (Fabs(j)*tau/(Ct(j)*egap(j)))
108 continue
thorplu = Dabplu * tau/(Zplu**2)
nethaplu = Jgplu * tau/(2.E0 * Ctplu * Zplu)
alfaplu = 1.E0 - (2.E0 * thorplu)
betaplu = thorplu - nethaplu
gamaplu = thorplu + nethaplu
eplu = (hvplu * 4.E0/(pi * Zplu))**0.5 ! espessura livre
diametral

```

```

psiplu = (Rtotplu*tau/Ctplu) - (2.E0 *
Fabsplu*tau/(Ctplu*eplu))
c
c do 778 j=1,16
c be(j) = Rtot(j)*8.64E4* hvgap(j) !por dia
c ge(j) = Roxic(j)*8.64E4* hvgap(j)
c de(j) = Rperox(j)*8.64E4* hvgap(j)
c fe(j) = Rradnet(j)*8.64E4* hvgap(j)
c 778 continue
c*****
c Formatação dos arquivos de output dados (resultados)
817 continue
c*****
c Incremento no numero de etapas de tempo [contagens]
NSTEP = NSTEP + 1
14 continue
c*****
c Equações recursivas transporte axial de gás (método
explícito por diferenças finitas) [fração molar H2]
c nota 11: aplicação das condições de contorno nos nodos
externos:
c 1a.versão: dH/dz=0
c no pll → H1(1)=H1pll ou
H1pll=(alfapll*H0pll)+(thorpll*H0(1))+psipll
c no plu → H1plu=H1(16) ou
H1plu=alfaplu*H0plu+thorplu*H0(16)+psiplu
c 2a.versão: crit já considerado no calculo de J → eq.
nodos externos = internos
c no pll → H1pll
=(alfapll*H0pll)+(betapll*H0(1))+gamapll*zero)+psipll
c no plu → H1plu =
(alfaplu*H0plu)+(betaplu*zero)+(gamaplu*H0(16))+psiplu
c nota 12: aplicação das condições de contorno na região
axial com falha primaria:
c 1a. opção: se falha primária sempre aberta → cte
abastecimento vapor → H1=0 sempre
c 2a. opção: H0=0 e H1 varia segundo equação recursiva
adotada: 2a.v em ambas as pontas e 1a.opção na falha
primaria para sist. aberto (se sist. fechado usar 2a. opção)

do 115 j=2,15,1
H1(1) = (alfa(1) * H0(1)) + (beta(1) * H0(2)) + psi(1) !
2a.versão
H1(j) = (alfa(j) * H0(j)) + (beta(j) * H0(j+1)) + (gama(j) *
H0(j-1)) + psi(j)
H1(16) = (alfa(16) * H0(16)) + (beta(16) * H0plu) +
(gama(16) * H0(15)) + psi(16) ! 2a. opção
H1plu = (alfaplu * H0plu) + (gamaplu * H0(16)) + psiplu !
2a.versão
c H1(1) = 0.E0 !1a. opção
c H1(2) = 0.E0 !1a. opção
H1(3) = 0.E0 !1a. opção
c H1(4) = 0.E0 !1a. opção
c H1(5) = 0.E0 !1a. opção
c H1(6) = 0.E0 !1a. opção
c H1(7) = 0.E0 !1a. opção
c H1(8) = 0.E0 !1a. opção
c H1(9) = 0.E0 !1a. opção
c H1(10) = 0.E0 !1a. opção
c H1(11) = 0.E0 !1a. opção
c H1(12) = 0.E0 !1a. opção
c H1(13) = 0.E0 !1a. opção
c H1(14) = 0.E0 !1a. opção
c H1(15) = 0.E0 !1a. opção
c H1(16) = 0.E0 !1a. opção
c H1plu = 0.E0 !1a. opção
115 continue
c*****

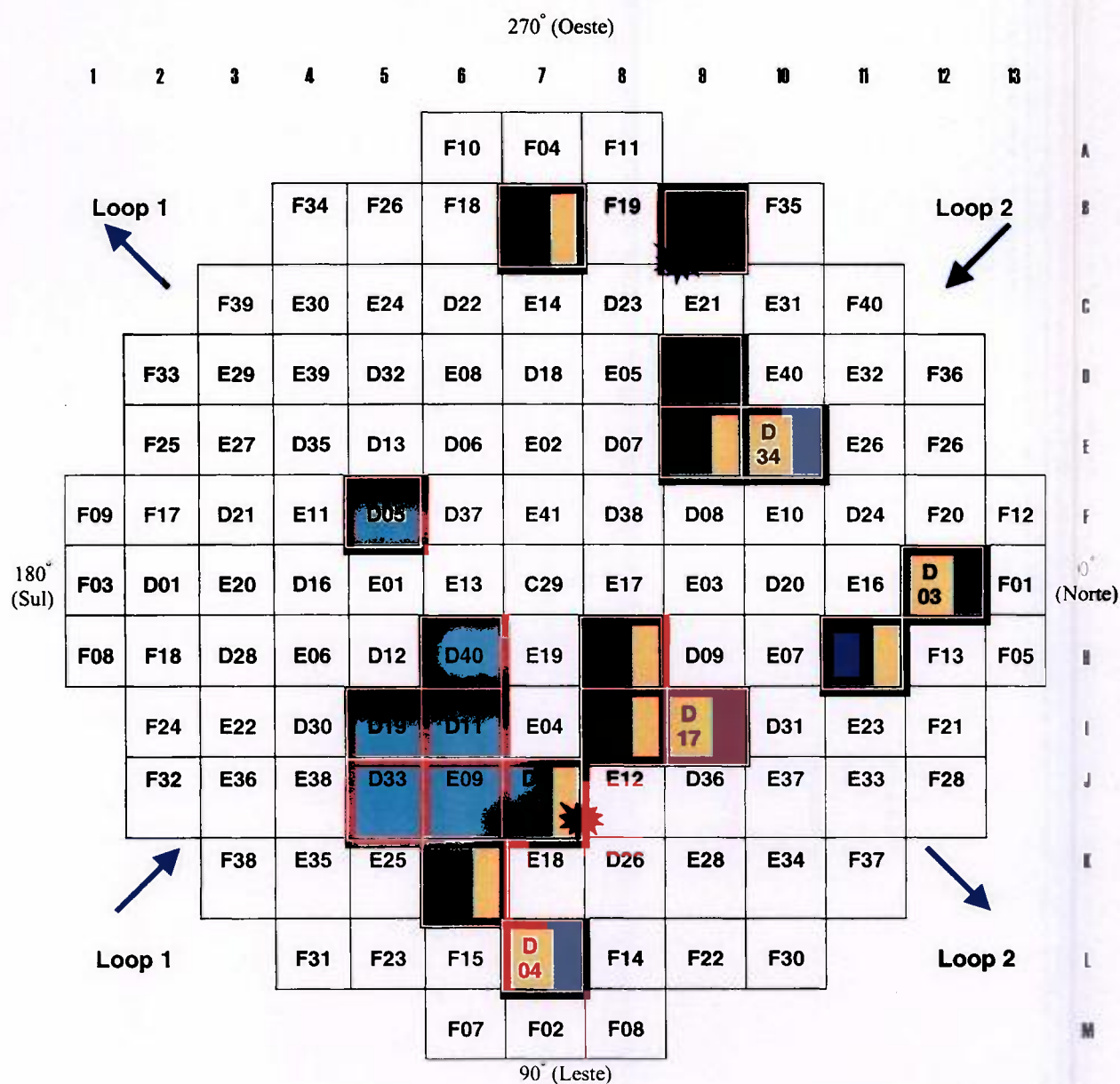
```

```

c Incremento em tau da fração molar de H2, de H2O2 e da
espessura de ZrO2 (pivôs)
do 112 j=1,16,1
H0(j) = H1(j)
112 continue
H0plu = H1plu
c*****
c Total de etapas de tempo (contagens)
NLAST= (TimeStop - TimeStart) * 8.64E4/tau
10 continue
c
c Controle do tempo
if (NSTEP.le.NLAST) go to 15
16 continue
c*****
c Encerramento dos arquivos de output dados (resultados)
close (x)
stop
c*****
c Impressão do titulo geral dos arquivos de output dados
(resultados)
c*****
c Impressão de resultados dos arquivos de output dados
(resultados)
end
c*****

```

ANEXO 1 - Localização dos elementos combustíveis danificados no ciclo 4 do reator Angra-1 (Chapot e Freire, 1994; Castanheira, 2002)



Vareta(s) solta(s)



Fretting entre grade espaçadora e vareta combustivel



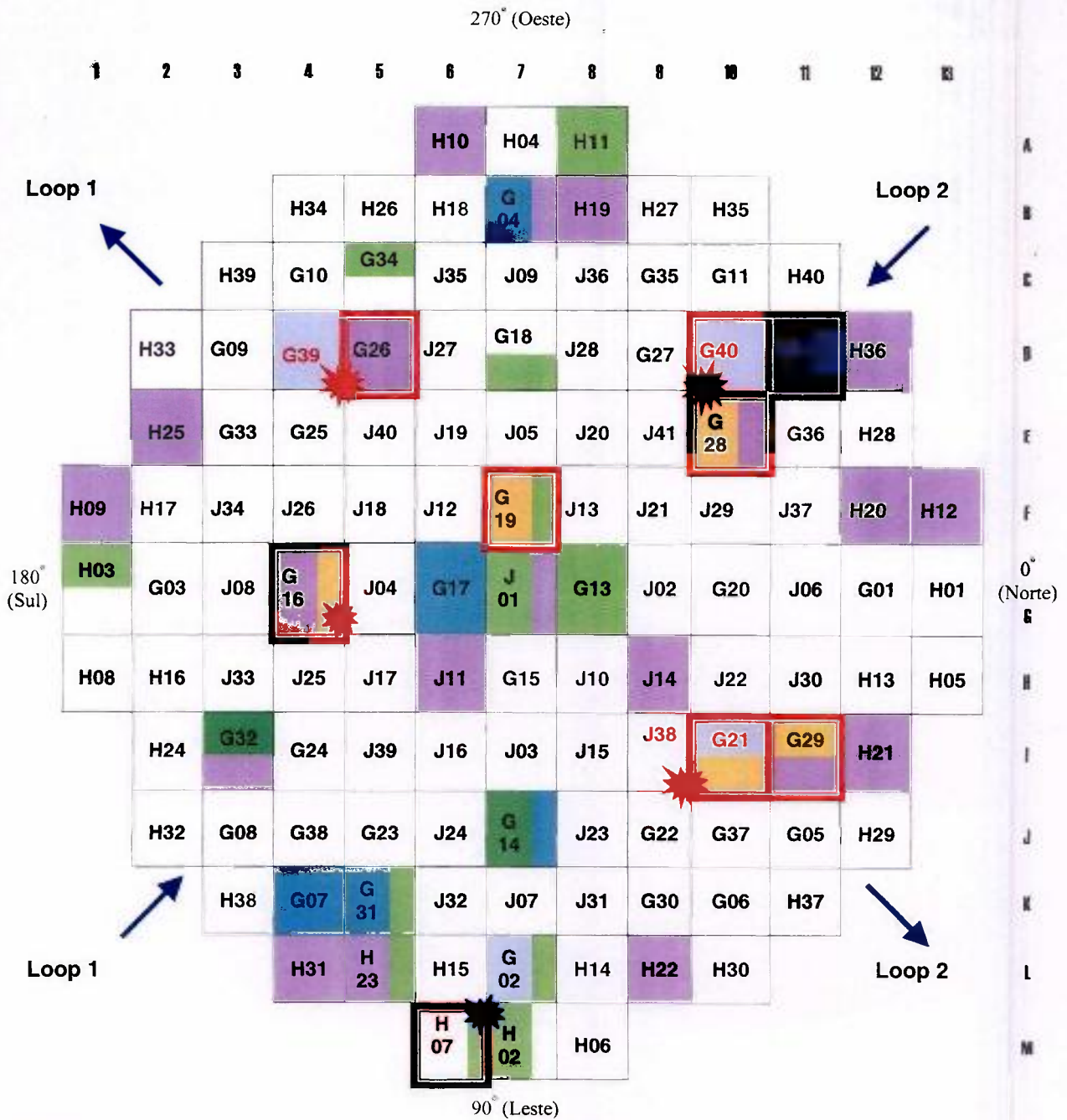
Danos por manuseio









Falha com vazamento

Trinca no tampão e blister no revestimento
Blister no revestimento

ANEXO 2 - Localização dos elementos combustíveis danificados no ciclo 6 do reator Angra-1 (Castanheira, 2002; Chapot et al., 2003)

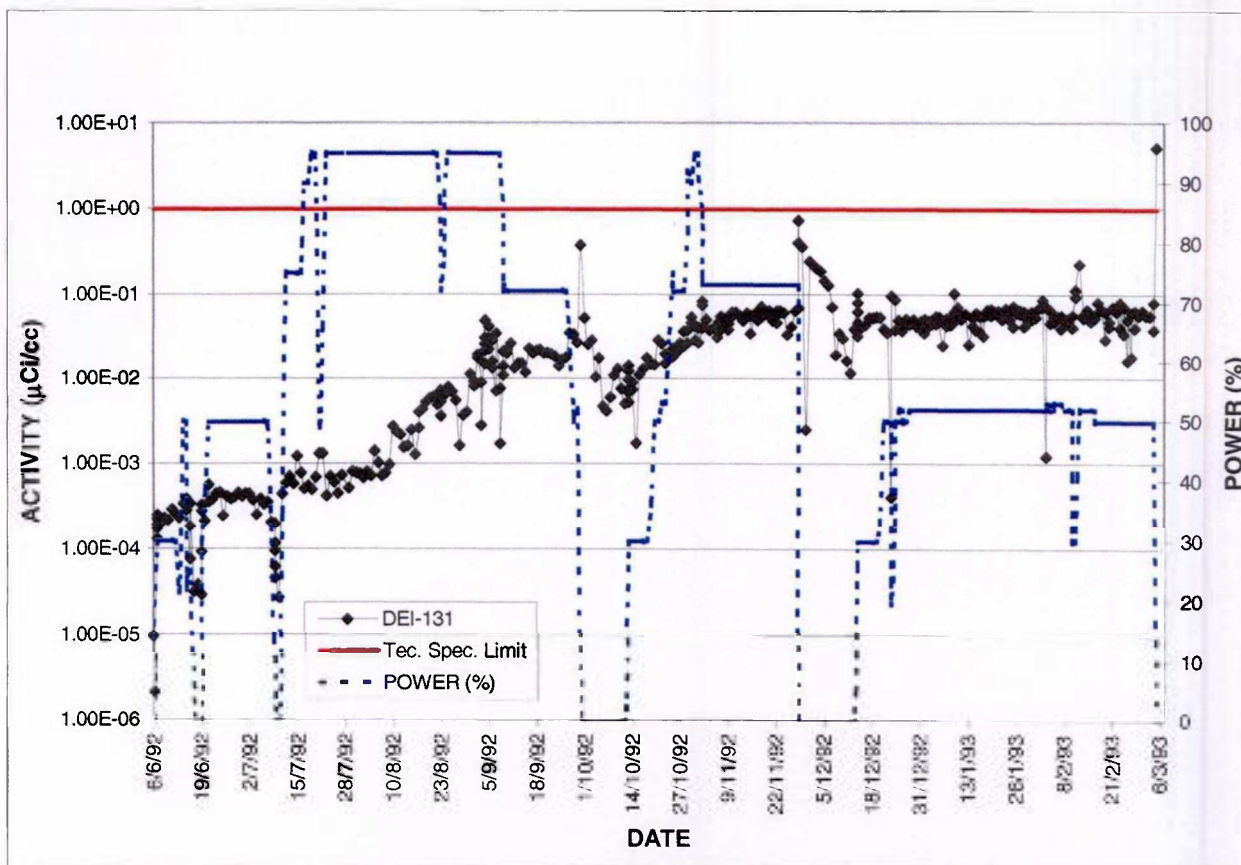


-  Atrito entre grades espaçadoras
-  Indicações de *debris* metálicos
-  Falha com vazamento
-  *Fretting* entre grade espaçadora e vareta combustível
-  Vareta(s) solta(s)
-  Trinca no tampão e/ou *blister* no revestimento
-  Trinca e *blister* no revestimento

ANEXO 3 - Características típicas da atividade liberada em função das causas de falha em combustível PWR (IAEA, 1998; Cheng, 1998)

Possível causa	Tempo observado no ciclo	Características da atividade	Atividade típica do ^{131}I por vareta falhada ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)	Razão $^{131}\text{I} / ^{133}\text{I}$
<i>Fretting</i> com grade espaçadora	A qualquer tempo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Múltiplos eventos de falha ✓ Aumento geralmente constante na taxa de iodo após cada evento 	3×10^{-3} a 5×10^{-2}	0,3 a 0,6
<i>Debris</i>	Geralmente cedo (0 a 60 dias), mas pode ser a qualquer tempo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento instantâneo após cada evento, geralmente seguido de decréscimo gradual da atividade do iodo ✓ Resulta em <i>tramp uranium</i> (^{134}I elevado) 	3×10^{-3} a 5×10^{-2}	0,5 a 0,7
Defeitos de infiltração ou no cordão de solda do tampão	A qualquer tempo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento progressivo 	$< 3 \times 10^{-3}$	> 1
Danos por manuseio	< 60 dias (típico)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Similar ao <i>fretting</i> com grade espaçadora 	3×10^{-3} a 5×10^{-2}	0,3 a 0,6
<i>Crud</i> ou corrosão	> 300 dias (típico)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Múltiplos eventos de falha (típico) ✓ Aumento progressivo 	$1-2 \times 10^{-3}$	$\sim 0,3$
Hidretação primária (umidade)	< 100 dias (típico)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Múltiplos eventos de falha (típico) ✓ Aumento rápido, geralmente após elevação de potência 	$> 3 \times 10^{-3}$	0,5 a 0,7
Falha por hidretação secundária	Após mudanças de potência	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento ligeiramente abrupto 	$> 5 \times 10^{-2}$	0,3 a 0,5
Colapso da vareta combustível devido à fluência mecânica do revestimento	A qualquer tempo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tendência de iodo constante 	$< 3 \times 10^{-3}$	> 1

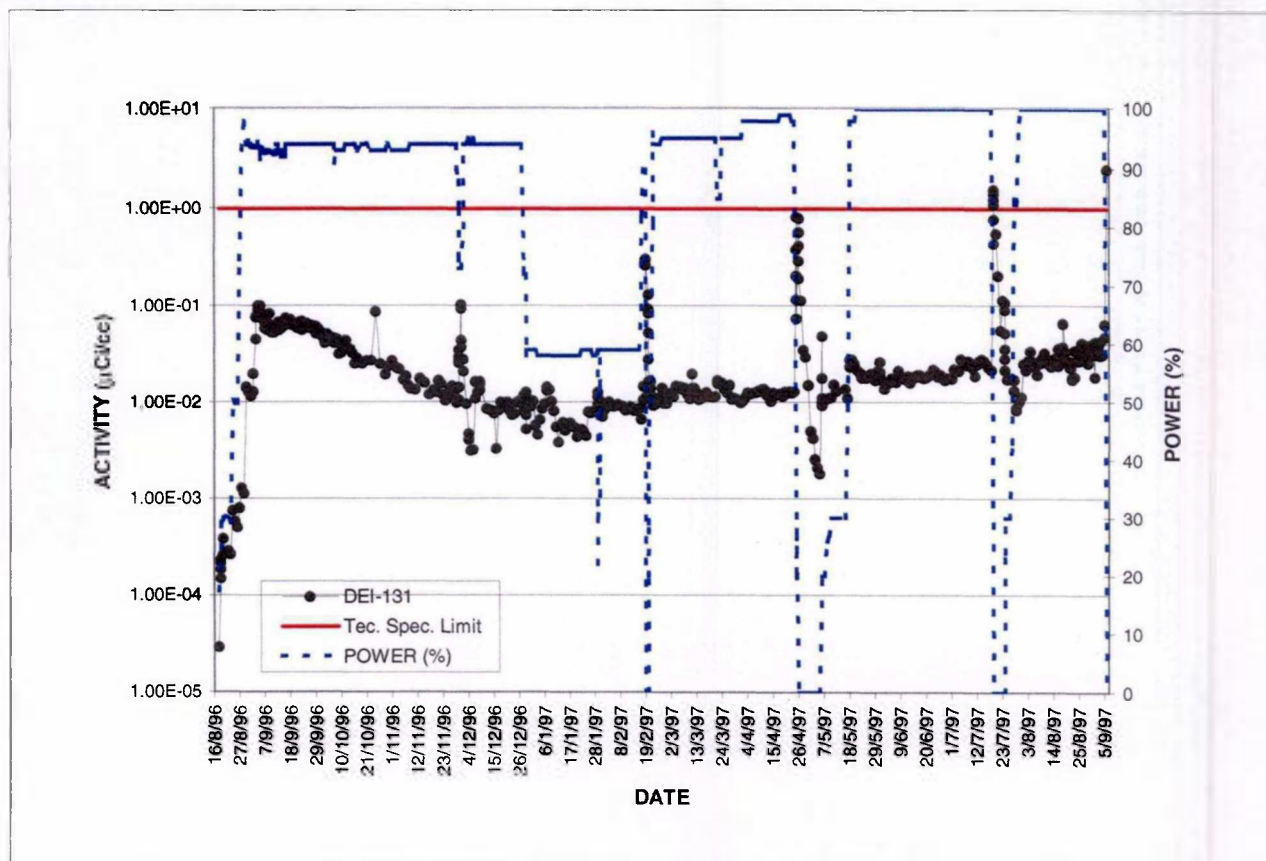
ANEXO 4 - Dose equivalente do ^{131}I no ciclo 4 do reator Angra-1 (Chapot et al., 2003)



Histórico da DEI-131 durante o ciclo 4

Quando o ciclo 4 começou a operar em 06/06/1992, a atividade no SRR era muito baixa. Entretanto, em 10/08/1992, quando o reator estava operando a 95% da potência nominal, as atividades de Xe e de I começaram a aumentar constantemente. Um mês depois, o nível de ^{133}Xe atingiu $2,4 \mu\text{Ci/g}$ e a DEI-131 era de $4,2 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/g}$. Várias ações foram tomadas, que diminuíram mas não pararam o incremento da atividade (Chapot e Freire, 1994): a taxa de vazão do sistema de controle químico e volumétrico foi aumentada; o sistema primário foi degasificado; a potência foi reduzida a 50% proporcionalmente ao seu valor anterior. Em 05/03/1993 devido a falhas no combustível, o DEI aumentou repentinamente de $6,2 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/g}$ para $0,28 \mu\text{Ci/g}$. A atividade específica total do sistema primário era maior que o valor de $50/E$ estabelecido nas especificações técnicas (onde E é energia média dos núclídeos no SRR), devendo o reator ser desligado prematuramente (Chapot et al., 2003).

ANEXO 5 - Dose equivalente do ^{131}I no ciclo 6 do reator Angra-1 (Chapot et al., 2003)



Histórico da DEI-131 durante o ciclo 6

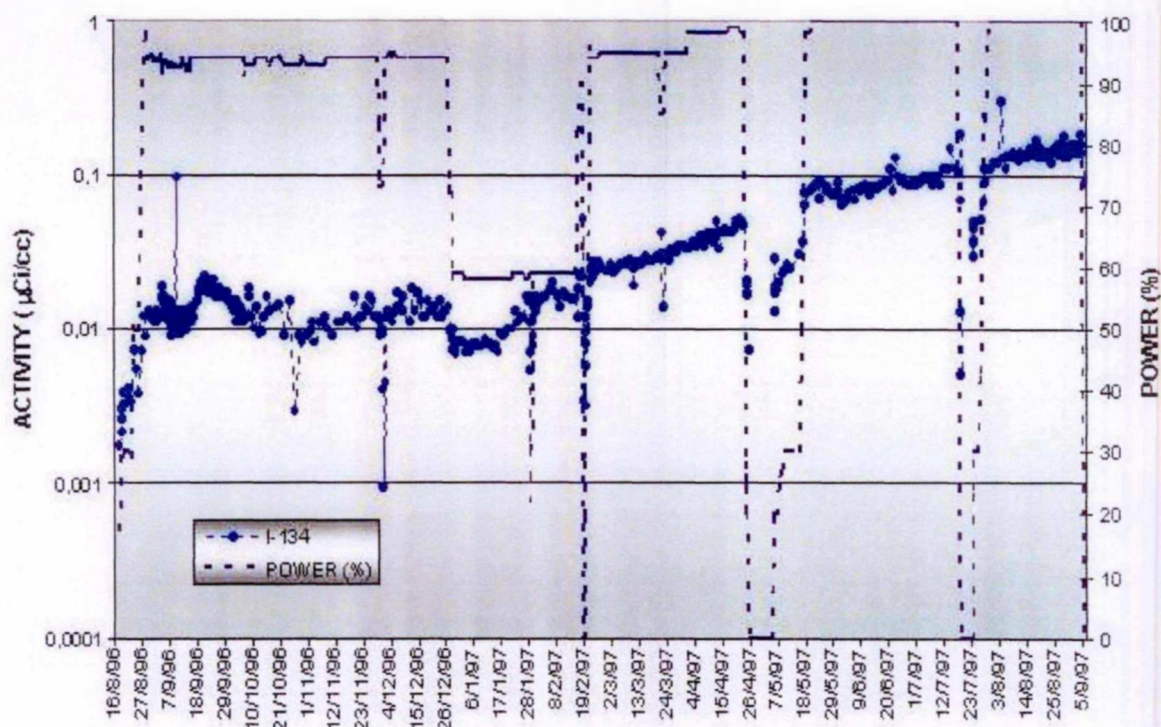
O ciclo 6 teve início em 08/08/1996 com um baixo nível de atividade no SRR. Em 28/08/1996, com o reator a 93% da potência nominal a DEI-131 era de $1,3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/g}$ e a soma das atividades dos gases nobres era de $7,7 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/g}$. Entretanto, em 30/08/1996 as atividades no SRR aumentaram significativamente. Em 04/09/1996, o DEI-131 atingiu $0,1 \mu\text{Ci/g}$ e a soma dos gases $1,6 \mu\text{Ci/g}$. A interpretação é que a alta atividade do ^{131}I no começo do ciclo foi causada pela falha primária na VC H07N1 (abaixo da grade espaçadora GR8) no começo do ciclo.

Seguindo o Plano de Ação de Angra-1 para ocorrência de falha, a taxa de vazão do sistema de purificação (controle químico e volumétrico) do SRR teve que ser elevada e ser submetido periodicamente a degasificação, de modo a manter os parâmetros radioquímicos do refrigerante dentro dos valores aceitáveis para operação.

A DEI-131 decresceu continuamente até metade de jan./1997, voltando a aumentar suavemente até final de julho. A partir de agosto até o final do ciclo, a taxa de incremento da atividade foi significativamente mais alta que nos seis meses anteriores. Em 05/09/1997, a última DEI-131 medida antes da parada programada da planta era de $0,05 \mu\text{Ci/g}$. Este valor era duas vezes mais alto que aquele detectado um mês antes, mas aproximadamente a metade do máximo valor de DEI-131 medido durante o ciclo 6 ($0,1 \mu\text{Ci/g}$ em 04/09/1996).

É enfatizado que a DEI-131 permaneceu significativamente abaixo do limite das especificações técnicas ($1 \mu\text{Ci/g}$) durante o ciclo 6.

ANEXO 6 – Atividade do ^{134}I no ciclo 6 do reator Angra-1 (Chapot, 2001)



Histórico da atividade de ^{134}I durante o ciclo 6

É possível prever o momento da abertura da trinca axial na VC H07N01 (entre as grades espaçadoras GR2 e GR3) com base na atividade de ^{134}I . A atividade estava quase estável durante os primeiros 6 meses do ciclo 6 e começou a aumentar no final de janeiro de 1997. Presume-se que a falha grave tenha aberto nesta época. Deve se enfatizar que a alta atividade no refrigerante do SRR devido à VC H07N01 mascarou as falhas ocorridas nas varetas dos elementos combustíveis da série G (Chapot, 2001).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREFAH, J.; BRAID, A.D.; WANG, W.; KHALIL, Y.; OLANDER, D.R. High temperature oxidation of UO_2 in steam-hydrogen mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, v. 208, n. 1-2, p. 98-110, 1994.
- AFANASIEVA, E.Y.; EVDOKIMOV, I.A.; LIKHANSKII, V.V.; SOROKIN, A.A.; NOKIMOV, V.V. Model development of fuel failure in water reactors due to cladding hydrogenization. In: TECHNICAL MEETING ON FUEL FAILURES IN WATER REACTORS: CAUSES AND MITIGATION, June 17-21, 2002, Bratislava. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2003. (TECDOC-1345).
- ALLEN A. O. *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*. New York: Van Nostrand, 1961.
- ALLISON, G.M.; RAE, H.K. *The release of fission gases and iodine from defected UO_2 fuel elements of different lengths*. Ontario: Atomic Energy of Canada Limited, 1965. (AECL-2206).
- ANDERSON A.R.; KNIGHT, B.; WINTER, J.A. Gamma-radiolysis of water vapor in presence of NH_3 and O_2 . *Transactions of the Faraday Society*, v. 62, n. 518P, p. 359-360, 1966.
- ANDERSON, A.R.; BEST, J.V.F. Inorganic gases. In: AULOOS, P. (Ed.). *Fundamental Process in Radiation Chemistry*, New York: Interscience, 1968.
- ANDRADE, G.G. National Report of Brazil. In: INTERNATIONAL WORKING GROUP ON FUEL PERFORMANCE AND TECHNOLOGY FOR WATER REACTORS - 12th PLENARY MEETING, May 9-11, 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1995. (IWGFPT/40).
- ARMIJO, J.S. Performance de failed BWR fuel. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994.
- ARMSTRONG, D.A. *Radiation chemistry: principles and applications*. New York: VCH Publishers, 1987.
- ASHER, R.C.; KIRSTEIN, T.B.A. Mechanism of the in-reactor corrosion of zircaloy. *Journal of Nuclear Materials*, v. 80, p. 223-231, 1979.
- BAILY, W.E. Recent GE BWR fuel experience In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.
- BAIN, A.S. Mechanism causing hydride defects at end-cap welds of zircaloy-sheathed UO_2 . *ANS Transaction*, v.12, p. 99, 1969.
- BARIN, I.; KNACKE, O. *Thermo chemical properties of inorganic substances*. New York: Springer-Verlag, 1973.
- BERNA, G.A.; BEYER, C.E.; DAVIS, K.L.; LANNING, D.D. *FRAPCON-3: a computer code for the calculation of steady state, thermal-mechanic behavior of oxide fuel rods for high burnup*. Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 1997. (NUREG-6534 PNNL-11513).
- BESLU, P.; LEUTHROT, C; FREJAVILLE, G. PROFIP code: a model to evaluate the release of fission products from defected fuel in PWRs. In: SPECIALIST MEETING ON BEHAVIOR OF ZIRCONIUM ALLOY CLAD CERAMIC FUEL IN WATER COOLED REACTORS, Sept. 17-20, 1979, Chalk River, Canada. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1980. (IWGFPT-6).
- BEYER, C.E. *Methodology estimating number of failed fuel rods and defect size*. Palo Alto: EPRI, 1989. (NP-6554).
- BEYER, C.E. An analytical model for estimating the number and size of defected fuel rods in an operating reactor. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHFOOT, E.M. *Transport phenomena*. New York: Wiley & Sons, 1960.
- BITTEL, J.T.; SJODAHL, L.H.; WHITE, J.F. Steam oxidation kinetics and oxygen diffusion in UO_2 at high temperatures. *Journal of American Nuclear Society*, v. 52, n. 8, p. 446-&, 1969.

BLANC, C.; DUMONT, A.; BORNAY, P.; DANGOULÉME, D. FRAGEMA fuel reliability. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.

BLAT, M.; BOURGOIN, J. Corrosion behavior of zircaloy-4 cladding material: Evaluation of the hydriding effect. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, March 2-6, 1997, Portland. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997.

BOYD, A.W.; MILLER, O.A. Radiolysis of water vapor with fission products. *Canadian Journal of Chemistry*, v.46, p. 3773-3776, 1968.

BURMAN, D.L.; CORREAL, O.A.; WILSON, H.W.; KUNISHI, H.; BOMAN, L.H. Development of a coolant activity evaluation model and related application experience. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.

BURNS, W.G.; MOORE, P.B. Water radiolysis and its effect upon in-reactor zircaloy corrosion. *Radiation Effects And Defects In Solids*, v. 30, n. 4, p. 233-242, 1976.

CARTER, T.J.; MANZER, A.M. Overview of defect mechanisms in CANDU fuel. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL FAILURE IN NORMAL OPERATION OF WATER REACTORS: EXPERIENCE, MECHANISMS AND MANAGEMENT, May 26-29, 1992, Dimitrovgrad. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1993. (TECDOC-709).

CASTANHEIRA, M. *Descrição do código PROFIP para análise de falhas em combustíveis via espectrometria gama da água do primário*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 1998. (PED.REN.REN.001 RELT.002.R00).

CASTANHEIRA M.; PERROTTA, J.A. Análise da determinação de falhas em elementos combustíveis de reatores PWR. In: VII CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, out. 27-30, 1998, Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: CDTN, 1998. CD-ROOM.

CASTANHEIRA, M. *Complementary analysis on fuel degradation test series in IFA-634*. Halden: Institutt for Energiteknikk, 2000a. (F-Note 1724).

CASTANHEIRA, M. *Missão Projeto Halden*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2000b. (P&D.CENC.CENC.020.00 RELT001.00).

CASTANHEIRA, M. *Implantação do banco de dados de teste de combustíveis do HRP: sistemas compatíveis com IBM-PC rodando sob MS-DOS. Parte 1: Estrutura do TFDB e diretórios*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2001a. (P&D.CENC.CENC.019.00 RELT001.00).

CASTANHEIRA, M. *Implantação do banco de dados de teste de combustíveis do HRP: sistemas compatíveis com IBM-PC rodando sob MS-DOS. Parte 2: Diretório DB-BRF - bibliotecas e rotinas e diretório DB-SYM - programas e rotinas solicitados pelas bibliotecas*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2001b. (P&D.CENC.CENC.019.00 RELT002.00).

CASTANHEIRA, M. *Implantação do banco de dados de teste de combustíveis do HRP: sistemas compatíveis com IBM-PC rodando sob MS-DOS. Parte 3: Experimentos IFA implementados na estrutura do TFDB*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2001c. (P&D.CENC.CENC.019.00 RELT003.00).

CASTANHEIRA, M. *Mecanismos de degradação de combustível: desempenho de combustível falhado tipo UO₂ com cladding de zircaloy em reatores de potência*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2001d. (P&D.CENC.CENC.012 RELT.001.00).

CASTANHEIRA, M. *Mecanismos de degradação de combustível: análise de causa e efeito das falhas primárias e secundárias identificadas nos combustíveis irradiados até o ciclo 10 no reator Angra-1*. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 2002. (P&D.CENC.CENC.013.00 RELT.01.00).

CHADLE, B.A. et al. Prevention of delayed hydride cracking in zirconium alloys. In: VII INTERNATIONAL CONFERENCE OF ZIRCONIUM IN NUCLEAR INDUSTRY. *Proceedings...* Philadelphia: ASTM, 1987. (STP-939).

CHAPOT, J.L.C.; FREIRE, J. Tracing fuel failures at Angra-1. *Nuclear Engineering International*, v. 39, n. 482, p.32-34, 1994.

CHAPOT, J.L.C. *Metodologia do INPO para monitoração da integridade do combustível de reatores PWR: aplicação a Angra-1 em 1987*. Rio de Janeiro: Furnas Centrais Elétricas S.A, 1988. (Nota Técnica DCS.N.001.88).

CHAPOT, J.L.C. Informação pessoal em abril de 2001.

CHAPOT, J.L.C. Informação pessoal em 18 de fevereiro de 2004.

CHAPOT, J.L.C.; SUANO, R.; COUTO, N.; PERROTTA, J.A.; SILVA, J.E.R.; TERREMOTO, L.A.A.; CASTANHEIRA, M. Fuel failures at Angra-1: cause and mitigation. In: TECHNICAL MEETING ON FUEL FAILURES IN WATER REACTORS: CAUSES AND MITIGATION, June 17-21, 2002, Bratislava. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2003. (TECDOC-1345).

CHENG, B. (project manager) et al. *Fuel integrity monitoring and failure evaluation handbook*. Palo Alto: EPRI, 1998. (TR-108779).

CIZELJ, L.; ANDROJNA, F. Aging of tubes in the Krsko nuclear power plants steam generators. *Strojniski Vestnik - Journal of Mechanical Engineering*, v.46, n. 3, p. 152-161, 2000.

CLAYTON, J.C. Internal hydriding in irradiated defected zircaloy fuel rods. In: VIII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZIRCONIUM IN THE NUCLEAR INDUSTRY. *Proceedings...* Philadelphia: ASTM, 1989. (STP-1023).

COTTIN, M. Etude des ions produits par impact électronique dans la vapeur d'eau. *Journal de Chimie Physique et Physico-Chimie Biologique*, v. 56, n. 11-2, p. 1024-1035, 1959.

COX, B. *Effect of hydrogen injection on hydrogen uptake by BWR fuel cladding*. Palo Alto: EPRI, 1983. (NP-3146). Citado por Olander e Vaknin (1993).

COX, B. *Mechanism of hydrogen absorption by zirconium alloys*. Ontario: Atomic Energy of Canada Limited, 1984. (AECL-8702).

DAVIES, J.H. Secondary damage in LWR fuel following PCI deflection - characteristics and mechanisms. In: SPECIALIST MEETING ON BEHAVIOR OF ZIRCONIUM ALLOY CLAD CERAMIC FUEL IN WATER COOLED REACTORS, Sept. 17-20, 1979, Chalk River, Canada. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1980. (IWGFPT-6).

DAVIES, J.H.; POTTS G.A. Post- defect behavior of barrier fuel. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.

DVORSEK, T.; CIZELJ, L.; MAVKO, B. Safety and availability of steam generator tubes affected by secondary side corrosion. *Nuclear Engineering and Design*, v. 185, n. 1, p. 11-21, 1998.

DICKSON, I.K.; EVANS, H.E.; JONES, K.W. A comparison between the uniform and nodular forms of zircaloy corrosion in water reactors. *Journal of Nuclear Materials*, v. 80, n. 2, p. 232-240, 1979.

DIXON, R.S. Dissociation of water vapor by photolytic, radiolytic and electron impact methods. *Radiation Research Review*, v. 2, n. 3-4, p. 237-296, 1970.

DOBROV, B.V.; LIKHANSKII, V.V.; OZRIN, V.D.; SOLODOV, A.A.; KISSANE, M.P.; MANENC, H. Kinetics of UO₂ oxidation in steam atmosphere. *Journal of Nuclear Materials*, v. 255, n. 1, p. 59-66, 1998.

DOUGLAS, D.O. Physical metallurgy of zirconium. *IAEA Atomic Energy Review*, v. 1, p. 110-112, 1963.

DUMONT, A. FRAGEMA fuel reliability: from detection of fuel failures to the feedback on design and fabrication. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL FAILURE IN NORMAL OPERATION OF WATER REACTORS: EXPERIENCE, MECHANISMS AND MANAGEMENT, May 26-29, 1992, Dimitrovgrad. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1993. (TECDOC-709).

EDSINGER, K. A review of fuel degradation in BWRs. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 10-13, 2000, Park City. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 2000. CD-ROM.

ELLIOT, A.J. et al. *The temperature dependence of the rate constants and yields for the simulation of the radiolysis of heavy water*. Ontario: Atomic Energy of Canada Limited, 1996. (AECL 11658 COG-96-390I).

- FIGUEIREDO, P.J.D. *Segurança do reator - Usina nuclear Angra-1*. Depoimento do Dr. Pedro José Diniz de Figueiredo (diretor de operação e comercialização da ELETRONUCLEAR) à Comissão de Defesa do Meio Ambiente da ALERJ. Brasília, 22 out. de 1999.
- FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A. *Modelos analíticos para detecção de falhas de combustível de Angra-1*. Rio de Janeiro: FURNAS, 1988. (Nota Técnica DCS.N.018.88).
- FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A. *Central nuclear Almirante Álvaro Alberto unit Angra-1: final safety analysis report*, 1997. (FSAR, rev. 27).
- GARZAROLLI, F.; JAN, R.V.; STEHLE, H. Main causes of fuel element failure in water-cooled power reactors. *IAEA Atomic Energy Review*, v. 17, n. 1, p. 31-128, 1979.
- GARZAROLLI, F.; STEINBERG, E.; WEIDINGER, H.G. Microstructure and corrosion studies for optimized PWR and BWR zircaloy cladding. In: VIII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZIRCONIUM IN THE NUCLEAR INDUSTRY. *Proceedings...* Philadelphia: ASTM, 1989. (STP-1023).
- GIGUERE, P.A.; LIU, I.D. Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor. *Canadian Journal of Chemistry – Revue Canadienne de Chimie*, v. 35, n. 4, p. 283-293, 1957.
- HAGRMAN, D.L.; REYMAN, G.A.; MASON, R.E. (Ed.). *MATPRO – Version 11 (Revision 2), a handbook of materials properties for use in the analysis of light water reactor fuel rod behavior*. Washington D.C.: DOE, 1981. (NUREG/CR-0479 TREE-1280).
- HELSTROM, C. *Emission rate of fission products from a hole in the cladding of a reactor fuel elements*. Ontario: Atomic Energy of Canada Limited, 1956. (AECU-3220).
- HILLNER, E. *Hydrogen absorption in zircaloy during aqueous corrosion effect of environment*. Whitworth College, WA: Washington Association on Postsecondary Education and Disability, 1964 (WAPED T-411).
- HILLNER, E. Long terms in reactor corrosion and hydriding of Zry-2 tubing. In: V INTERNATIONAL CONFERENCE OF ZIRCONIUM IN NUCLEAR INDUSTRY *Proceedings...* Philadelphia: ASTM, 1982. (STP-734).
- HUANG, J.H.; MILLS, W.J. Delayed hydride cracking behavior for zircaloy-2 tubing. *Metallurgical Transaction*, A22A, p. 2049, 1991.
- HUTTING, W. et al. In-core surveillance of defective PWR fuel elements in the case of fuel-to-water contact. *Journal of Nuclear Materials*, v. 175, p. 147-150, 1990.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Corrosion of zircaloy alloys in nuclear power plants*. Vienna: IAEA, 1993. (TECDOC-684).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Water corrosion of zircaloy alloys in nuclear power plants*. Vienna: IAEA, 1998. (TECDOC-996).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Review on fuel failures in water reactors*. Vienna: IAEA, 1998. (TRS-388).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Water chemistry and corrosion control of cladding and primary circuits components*. Vienna: IAEA, 1999. (TECDOC-1128).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Survey on fuel failures in water-cooled power reactors in 1995-98 (CANDU, BWR, PWR and WWER)*. Vienna: IAEA, 2000. (IWGFPT/51).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Fuel failure in water reactors: causes and mitigation*. Vienna: IAEA, 2003. (TECDOC-1345).
- IMAMURA, M.; UNE, K. High temperature steam oxidation of UO₂ fuel pellets. *Journal of Nuclear Materials*, v. 247, p. 131-137, 1997.
- JAN, R. von. Siemens KWU experience with LWR: failure evaluation mechanisms and remedies. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL FAILURE IN NORMAL OPERATION OF WATER REACTORS:

EXPERIENCE, MECHANISMS AND MANAGEMENT, May 26-29, 1992, Dimitrovgrad. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1993. (TECDOC-709).

JONSSON, A.; HALLSTADIUS, L.; GRAPENGIESSER, B.; LYSSELL, G. Failure of a barrier rod in Oskarshamn-3. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.

KALASHNIKOV, N.A.; KALINIKOV, A.A.; RUSANOV, V.D. Experimental studies of water with fission fragments and reactor radiolysis facilities. *Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki, Seriya Atomno-Vodorodnaya Ehnergetika i Tekhnologiya*, v. 1, n. 20, p. 43-51, 1985.

KALASHNIKOV, N.A.; KALINICHENKO, B.S.; KULAZHKO, V.G.; SHVETSOV, I.K. Experimental study of the alpha radiolysis of water vapor. *Soviet Atomic Energy*, v. 69, n. 1, p. 567-571, 1990 (traduzido da publicação russa *Atomnaya Energiya*, v. 69, n. 1, p.17-20, 1990).

KALASHNIKOV, N.A.; KALINICHENKO, B.S.; SHVETSOV, I.K. Effect of the temperature, pressure, and inorganic gas impurities on the radiolysis efficiency of water and carbon dioxide. *Soviet Atomic Energy*, v. 72, n. 1, p. 49-53, 1992 (traduzido da publicação russa *Atomnaya Energiya*, v. 72, n. 1, p.54-59, 1992).

KALFSBEEK, H.W. The abundance of fission gases in the off gas of a boiling water reactor. *Nuclear Technology*, v. 62, p. 7-10, 1983.

KALINICHENKO, B.S.; KULAZHKO, V.G.; KALASHNIKOV, N.A.; SHVETSOV, I.K.; SEREBRYAKOV, V.N. Application of radiolysis of water vapor by alpha-radiation and fragments fission to hydrogen production. *Soviet Radiochemistry*, v. 29, n. 5, p. 647-652, 1988 (traduzido da publicação russa *Radiokhimiya*, v. 29, n. 5, p. 675-681, 1987).

KENNARD, M.; SUNDERLAND, D.; HARBOTTLE, J. The behavior and management of failed LWR fuel rods. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, March 2-6, 1997, Portland. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997.

KIM, Y.S.; WANG, W.E.; LIM, S.; OLANDER, D.R.; YAGNIK, S.K. High-pressure oxidation of sponge-Zr in steam/hydrogen mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, v. 245, n. 2-3, p. 152-160, 1997a.

KIM, Y.S.; WANG, W.E.; OLANDER, D.R.; YAGNIK, S.K. High- pressure hydriding of sponge-Zr in steam-hydrogen mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, v. 246, n. 1, p. 43-52, 1997b.

KIM, Y.S.; LEE, M.C.; KIM, K.D.; SONG, M.J.; CHUN, Y.B.; YOU, G.S.; MIN, D.K.; KIM, E.K.; JUN, H.S.; SUH, D.S.; PARK, H.T.; HONG, J.H. Hydriding failure analysis based on PIE data. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 10-13, 2000, Park City. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 2000. CD-ROM.

KNOLL, G.F. *Radiation detection and measurement*. New York: John Wiley & Sons, 1989.

KOO, Y.H.; SOHN, D.S. Leakage of non- stable fission products from PWR coolant. *Journal of Nuclear Materials*, v. 209, n. 3, 1997.

KRAJNC, B.; ZUPEC, J. Mechanical and structural analyses supporting the steam-generator replacement and power uprating at the Krsko NPP. *Strojnicki Vestnik – Journal of Mechanical Engineering*, Ljubliana, Slovenia, v. 46, n. 4, p. 214-229, 2000.

LAY, K.W. Oxygen chemical diffusion coefficient of uranium dioxide *Journal of the American Ceramic Society*, v. 53, n. 7, p. 369-373, 1970.

LEES, W.D. *Pressure equilibrium through a crack in a fuel sheath*. Ontario: Chalk River Nuclear Laboratory, 1977. (Memorandum CRNL-1855).

LEUTHROT, C. et al. Relationships between the characteristics of cladding defects and the activity of the primary coolant circuit: an aid for the management of leaking fuel assemblies in PWR In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.

LEUTHROT, C.; BRISSAUD, A.; HARRER, A. Correlation between fission product activity in PWR primary water and characteristics on defect in fuel cladding. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL

FAILURE IN NORMAL OPERATION OF WATER REACTORS: EXPERIENCE, MECHANISMS AND MANAGEMENT, May 26-29, 1992, Dimitrovgrad. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1993. (TECDOC-709).

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1980. Volume 1: cinética das reações homogêneas.

LEWIS, B.J. Fission product release from nuclear fuel by recoil and knockout. *Journal of Nuclear Materials*, v. 148, n. 1, p. 28-42, 1987.

LEWIS, B.J. Fundamental aspects of defective nuclear fuel behaviour and fission product release. *Journal of Nuclear Materials*, v. 160, n. 2-3, p. 201-217, 1988.

LEWIS, B.J. A generalized model for fission product transport in the fuel-to-sheath gap of defective fuel elements. *Journal of Nuclear Materials*, v. 175, n. 3, p. 218-220, 1990.

LEWIS, B.J.; MACDONALD, R.D.; BONIN, H.W. Release of iodine and noble gas fission products from defected fuel elements during reactor shutdown and start-up. *Nuclear Technology*, v. 92, n. 3, p. 315-325, 1990a.

LEWIS, B.J.; IGLESIAS, F.C.; COX, D.S.; GHEORGHIU, E. A model for fission gas release and fuel oxidation behavior for defected UO₂ fuel elements. *Nuclear Technology*, v. 92, n. 3, p. 353-363, 1990b.

LEWIS, B.J.; MACDONALD, R.D.; IVANOFF, N.V.; IGLESIAS, F.C. A review of fuel performance and fission release studies for defected fuel elements. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL FAILURE IN NORMAL OPERATION OF WATER REACTORS: EXPERIENCE, MECHANISMS AND MANAGEMENT, May 26-29, 1992, Dimitrovgrad. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1993a. (TECDOC-709).

LEWIS, B.J.; MACDONALD, R.D.; IVANOFF, N.V.; IGLESIAS, F.C. Fuel performance and fission product release studies for defected fuel elements. *Nuclear Technology*, v.103, n. 2, p. 220-245, 1993b.

LEWIS, B.J.; COX, D.S.; IGLESIAS, F.C. A kinetic model for fission product release and fuel oxidation behavior for zircaloy clad fuel elements under reactor accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*, v.207, p. 228-241, 1993c.

LEWIS, B.J.; ANDRE, B.; MOREL, B.; DEHAUDT, P.; MARO, D.; PURDY, P.L.; COX, D.S.; IGLESIAS, F.C.; OSBORNE, M.F.; LORENZ, R.A. Modeling the release behavior of cesium during severe fuel degradation. *Journal of Nuclear Materials*, v.227, n. 1-2, p. 83-87, 1995.

LEWIS, B.J. Fuel oxidation behavior in defective fuel rods. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 10-13, 2000, Park City. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 2000. CD-ROM.

LEWIS, B.J.; SZPUNAR B.; IGLESIAS, F.C. Fuel oxidation and thermal conductivity model for operating defective fuel rods. *Journal of Nuclear Materials*, v. 306, n. 1, p. 30-43, 2002.

LI, C.Y.; OLANDER, D.R. Steam radiolysis by alpha-particle irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 54, n. 4, p. 361-371, 1999.

LIN, K.F.; CHUNG, C.S.; YEH, J.J.; CHEN, J.H.; CHU, S.S.; LIN, L.F. Investigation on the post defect deterioration of non-barrier BWR failed rods. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994.

LOCKE, D.H. The behavior of defective reactor fuel. *Nuclear Engineering and Design*, v. 21, n. 2, p. 318-330, 1972.

LOCKE, D.H. Mechanism of deterioration of defected LWR fuel. In: SPECIALIST MEETING ON BEHAVIOR OF ZIRCONIUM ALLOY CLAD CERAMIC FUEL IN WATER COOLED REACTORS, Sept. 17-20, 1979, Chalk River, Canada. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1980. (IWGFPT-6).

LOKTEV, I.I.; ROZHKOVA, V.V.; ALEKSANDROV, A.B.; BIBILASHVILY, Y.K. General behavior of leaky fuel rod depending on defect size. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 10-13, 2000, Park City. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 2000. CD-ROM.

LUNDE, L. Localized or uniform hydriding of zircaloy: some observations on the effect of surface conditions. *Journal of Nuclear Materials*, v. 44, p. 241-245, 1972.

- LUNDHOLM, L.; EFSING, P.; LYSELL, G.; SCHRIRE, D. Secondary fuel failure cracking propagation mechanisms. In: ENLARGED HPG MEETING ON FUEL PERFORMANCE AND MATERIALS TESTING, 1993, Storefjell, Norway. *Proceedings...* Halden: Institutt for Energiteknikk, 1993. (HPR-343).
- MANZER, A.M. et al. Fuel defect investigation at Point Lepreau. In: 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON CANDU FUEL, 1992, Chalk River. *Proceedings...* Ontario: Canadian Nuclear Society, 1993.
- MANZER, A.M.; DENNIER, D. Post-defect deterioration of CANDU fuel. In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CANDU FUEL, 1995, Chalk River. *Proceedings...* Ontario: Canadian Nuclear Society, 1996.
- MARKOWITZ, J.M. *Internal zirconium hydride formation zircaloy fuel element cladding under irradiation*. Pittsburgh: Bettis Atomic Power Laboratory, 1963. (WAPD-T-351).
- MARLOWE, M.O. Degradation resistant fuels cladding materials and manufacturing. In: INTERNATIONAL ENS/KTG TOPICAL MEETING ON NUCLEAR FUEL (TOPFUEL '95), March 12-15, 1995, Würzburg. *Proceedings...* Bonn: BAUER, K.G. (ed.), Kerntechnische Gesellschaft e.V., INFORUM Verlags- and Verwaltungsgesellschaft mbH, 1995. (TOPFUEL '95 Transactions, v. 2).
- MARQUES, P.V. *Tecnologia de Soldagem*. Belo Horizonte: ESAB, 1991.
- MARSHALL, R.P. Absorption of gaseous hydrogen by zircaloy 2. *Journal Less Common Metals*, v. 13, p. 45-52, 1967.
- MASSIH, A.R.; RUDLING, P. Corrosion behavior of zircaloy-2 and zircaloy-4 claddings in pressurized water reactors. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.
- MATZKE, H.J. Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO₂ fuel. *Journal of Nuclear Materials*, v. 223, Issue 1, p. 1-5, 1995.
- MAYER, J.T.; CHULICK, E.T.; SUBRAHMANYAM, V. B&W radiochemical analysis for defective fuel. In: SPECIALIST MEETING ON BEHAVIOR OF ZIRCONIUM ALLOY CLAD CERAMIC FUEL IN WATER COOLED REACTORS, Sept. 17-20, 1979, Chalk River. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1980. (IWGFPT-6).
- McCRACKEN, D.R. *Radiolytic effects in fuel degradation*. Ontario: Atomic Energy of Canada Limited, 1995. (AECL-11353).
- McEACHERN, R.J.; TAYLOR, P. A review of oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 °C. *Journal of Nuclear Materials*, v. 254, n. 2-3, p. 87-121, 1998.
- MILLER, S. Westinghouse fuel operation at high burnup and with advanced features. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994 (separate distribution).
- MOGARD, H.; GROUNES, M. *Project proposals for experimental study in R2 test reactors of secondary damage formation in LWR fuel rods with simulated fretting defects*. Nyköping, Sweden: STUDEVNIK Nuclear, 1991. (DEF-91/2).
- MONTGOMERY, R.O.; RASHID, Y.R.; OZER, O. Evaluation of post-defect fuel behavior. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994.
- MONTGOMERY, R.O.; RASHID, Y.R. Modeling the gas transport and chemical processes related to clad oxidation and hydriding. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON WATER REACTOR FUEL ELEMENT MODELLING AT HIGH BURNUP AND ITS EXPERIMENTAL SUPPORT, Sept. 19-23, 1994, Windermere. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1997. (TECDOC-957).
- MULLER, W.M.; BLACKLEDGE, J.P.; LIBOWITZ, G.G. *Metal hydrides*. San Diego: Academic Press, 1968.
- NANDWANI, T.B. Behaviour of failed fuel - the monitoring methods and operating considerations followed at TAPS. In: SPECIALIST MEETING ON BEHAVIOR OF ZIRCONIUM ALLOY CLAD CERAMIC FUEL IN WATER COOLED REACTORS, Sept. 17-20, 1979, Chalk River, Canada. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1980. (IWGFPT-6).

- O'DONNELL, J.H.; SANGSTER, D.F. *Principles of radiation chemistry*. London: Edward Arnold, 1970.
- OLANDER, D.R. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. Springfield: U.S. Department of Energy, 1976. (TID-26711-P1)
- OLANDER, D.R. Oxidation of UO₂ by high-pressure steam. *Nuclear Technology*, v. 74, n. 2, p. 215-217, 1986.
- OLANDER, D.R.; VAKNIN, S. *Secondary hydriding of defected zircaloy clad fuel rods*. Palo Alto: EPRI, 1993. (TR-107073).
- OLANDER, D.R.; WANG, W.E.; KIM, Y.S.; LI, C.Y.; LIM, S.K. *Chemistry of defective light water reactor fuel*. Palo Alto: EPRI, 1997a. (TR-107074).
- OLANDER, D.R.; WANG, W.E.; KIM, Y.S.; LI, C.Y.; LIM, S.K.; SURESH, K.Y. Investigation of the roles of corrosion and hydriding of barrier cladding and fuel pellet oxidation in BWR fuel degradation. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, March 2-6, 1997, Portland. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997b.
- OLANDER, D.R.; WANG, W.E.; KIM, Y.S.; LI, C.Y.; LIM, S.; YAGNIK, S.K. Chemical processes in defective LWR fuel rods. *Journal of Nuclear Materials*, v. 248, p. 214-219, 1997c.
- OLANDER, D.R.; KIM, Y.S.; WANG, W.E.; YAGNIK, S.K. Steam oxidation of fuel in defective LWR rods. *Journal of Nuclear Materials*, v. 270, n. 1-2, p. 11-20, 1999.
- OLSSON, S.L. Operation with mono sequence in ASEA-ATOM BWR. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON PELLET - CLADDING INTERACTION IN WATER REACTORS, 1980, Riso, Denmark. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1981. (IWGFPT-8).
- ÖZISIK, M.N. *Finite difference methods in heat transfer*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1994.
- PASTINA, B.; ISABEY, J.; HICKEL, B. The influence of water chemistry on the radiolysis of the primary coolant water in pressurized water reactor. *Journal of Nuclear Materials*, v. 264, n. 3, p. 309-318, 1999.
- PASTINA, B.; LAVERNE, J.A. Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, v.105, n. 40, p. 9316-9322, 2001.
- PEMSLER, J.P. Studies of oxygen gradients in corroding zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, v. 7, p. 16-19, 1962.
- PERROTTA, J.A. *Proposta de um núcleo de reator PWR avançado com características adequadas para o conceito de segurança passiva*. 1999. Tese (Doutorado) – IPEN/USP, São Paulo.
- PERROTTA, J.A. National Report of Brazil. In: INTERNATIONAL WORKING GROUP ON FUEL PERFORMANCE AND TECHNOLOGY FOR WATER REACTORS - PLENARY MEETING, April 27-29, 1999, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2000. (IWGFPT/49).
- PERROTTA, J.A. National report of Brazil. In: TECHNICAL WORKING GROUP ON FUEL PERFORMANCE AND TECHNOLOGY FOR WATER REACTORS - PLENARY MEETING, April 18-20, 2001 Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2001. (TWGFPT/51).
- PERROTTA, J.A. Curso de capacitação para inspeção visual de combustíveis PWR irradiados. Em: CURSO PARA TÉCNICOS DA INB, out. 21-23, 2002, Resende, RJ.
- PERROTTA, J.A.; SILVA, J.E.R. *Relatório de acompanhamento dos testes de elementos combustíveis no carregamento do ciclo 6 da usina nuclear de Angra-1*. São Paulo: Convênio IPEN - ELETRONUCLEAR, 1997.
- PERROTTA, J.A.; TERREMOTO, L.A.A. *Análise dos testes de sipping dos elementos combustíveis no descarregamento do ciclo 6 da usina nuclear Angra-1*. São Paulo: Convênio IPEN-ELETRONUCLEAR, 1997.
- PERROTTA, J.A.; TERREMOTO, L.A.A. ; SILVA, J.E.R.; ZEITUNI, C.A. *Inspeção visual dos elementos combustíveis da série L (ciclo 7) estocados na PCU de Angra-1*. São Paulo: Convênio IPEN-ELETRONUCLEAR, 2000.

- PICKMAN, D.O. *Failure developments in leaking LWR fuel rods - a literature survey*. Nyköping, Sweden: STUDSVIK Nuclear, 1989. (NF(R) -89/83).
- POTTS, G.A. Recent GE BWR fuel experience. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, Portland, March 2-6, 1997. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997.
- RADIATION CHEMISTRY DATA CENTER AT THE UNIVERSITY OF NOTRE DAME. NDRL/NIST *Solution Kinetics Database: Free On-Line Version*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2003. Disponível em: <<http://kinetics.nist.gov/index.php>>. Acesso desde 20 set. até 10 out. de 2003.
- RUDLING, P.; WIKMARK, G. A unified model of Zircaloy BWR corrosion and hydriding mechanisms. *Journal of Nuclear Materials*, v. 265, p. 44-59, 1999.
- RUDLING, P.; PETTERSSON, H. PCI performance of PWR rods with excessive oxide spalling and large hydrogen content. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL CHEMISTRY AND PELLET-CLAD INTERACTION RELATED TO HIGH BURNUP FUEL, Sept. 07-10, 1998, Nyköping, Sweden. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2000. (TECDOC-1179).
- SAWATZKY, A. Hydrogen in zircaloy-2: its distribution and heat transport. *Journal of Nuclear Materials*, v. 2, n. 4, 1960.
- SCHRIRE, D.; GRAPENGIESSER, B.; HALLSTADIUS, L.; LUNDHOLM, L.; LYSELL, G.; FRENNING, G.; RÖNNBERG, G.; JONSSON, A. Secondary defect behavior in ABB BWR fuel. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994.
- SCHRIRE, D.; LYSELL, G.; GRIGORIEV, V.; JOSEFSSON, B. Testing cladding integrity at high burnup. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL CHEMISTRY AND PELLET-CLAD INTERACTION RELATED TO HIGH BURNUP FUEL, Sept. 07-10, 1998, Nyköping, Sweden. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 2000. (TECDOC-1179).
- SHANNON, D.W. Role on oxidation rate on the hydriding of zirconium alloys in gas atmospheres containing hydrogen. *Corrosion*, v. 19, p. 414, 1963.
- SILVA, R.B. *Manual de termodinâmica e transmissão de calor*. São Paulo: EPUSP, 1972.
- STEHLE, H.; GARZAROLLI, F.; GARDE, A.M.; SMERD, P. characterization of ZrO₂ films formed in-reactor and ex-reactor to study de factors contributing to the in-reactor waterside corrosion *zircaloy*. In: VI INTERNATIONAL CONFERENCE OF ZIRCONIUM IN NUCLEAR INDUSTRY. *Proceedings...* Philadelphia: ASTM, 1984. (STP-824).
- STORRER, J.; LOCKE, D.H. High burnup irradiation experiences in BR3/Vulcain. *Nuclear Engineering International*, v. 15, p. 165-&, 1970.
- STRASSER, A.; SUNDERLAND, D. A review LWR fuel failures. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON FUEL FAILURE IN NORMAL OPERATION OF WATER REACTORS: EXPERIENCE, MECHANISMS AND MANAGEMENT, May 26-29, 1992, Dimitrovgrad. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1993. (TECDOC-709).
- TECNATOM. *Remote visual inspection of fuel assemblies (Angra-1 cycle 6)*. Rio de Janeiro, 1997. Citado por Perrotta (2002), Castanheira (2002) e Chapot et al. (2003).
- TERREMOTO, L.A.A.; KOSAKA, N. *Fundamentos de tecnologia nuclear*, v. 2. São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 1996.
- TESSIER, A.; FORST, W. Mechanism of hydrogen - peroxide pyrolysis. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, v. 52, n. 5, p. 794-797, 1974.
- TIPTON JR., C.R. (ed.). *Reactor handbook volume I: materials* (2nd edition). Washington D.C.: United States Army Environmental Center, 1960.
- TVEBERG, T. *PCMI behavior of medium and high burnup fuel*. Halden: Institutt for Energiteknikk, 1999. (HWR-619).

- UETSUKA, H.; FURUTA, T.; KAWASAKI, S. Embrittlement of zircaloy-4 due to oxidation in environment of stagnant steam. *Journal of Nuclear Science & Technology*, v. 19, n. 2, p. 158-162, 1982.
- UNE, K. Kinetics of reaction of zirconium alloys with hydrogen. *Journal Less Common Metals*, v. 57, p. 93-101, 1978.
- UNE, K.; IMAMURA, M.; AMAYA, M.; KOREI, Y. Fuel oxidation and irradiation behaviors of defective BWR fuel rods. *Journal of Nuclear Materials*, v. 223, n. 1, p. 40-50, 1995a.
- UNE, K.; AMAYA, M.; IMAMURA, M.; KOREI, Y. Fission gas release from defective BWR fuel. *Journal of Nuclear Materials*, v. 226, n. 3, p. 323-326, 1995b.
- WHITE, R.J.; TURNBULL, J.A. The study of defect fuel using primary coolant analysis In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994.
- WILSON, H.W.; MENKE, H.F.; KUNISHI, H.; MILLER, R.S.; SCHERPEREEL, L.R. Westinghouse fuel performance in today's aggressive plant operation environment. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, March 2-6, 1997, Portland. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997.
- WILSON, W.; COMSTOCK, R.J. Potential impacts of crud deposits on fuel rod behavior on high powered PWR fuel rods. In: TECHNICAL COMMITTEE MEETING ON WATER CHEMISTRY AND CORROSION CONTROL OF CLADDING AND PRIMARY CIRCUIT COMPONENTS, Sept. 28 - Oct. 02, 1998, Hluboka nad Vltavou, Czech Republic. Vienna: IAEA, 1999. (TECDOC-1128).
- WOODS K.N.; KLINGER W. Siemens fuel performance overview. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, March 2-6, 1997, Portland. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997.
- YAGNIK, S.Y. et al. Assessment of BWR fuel degradation by post-irradiation examinations and modeling in the DEFECT code. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, March 2-6, 1997, Portland. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1997.
- YANG, R.L.; OZER, O.; YAGNIK, S.K.; CHENG, B.; KLEPFER, H.H.; KJAER-PEDERSEN, H.; RANK, P. EPRI failed fuel degradation R&D program. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LWR FUEL PERFORMANCE, April 17-21, 1994, West Palm Beach. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1994.
- ZÄNKER, H. Defective fuel rod detection in operating pressurized water reactors during periods of continuously decreasing fuel rod integrity levels. *Nuclear Technology*, v. 86, p. 239-242, 1989.
- ZÄNKER, H. Confusion of reactor operators by misleading model calculation during periods of continuously decreasing fuel rod integrity levels. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON LIGHT WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE, April 21-24, 1991, Avignon. *Proceedings...* La Grange Park: ANS, 1991.
- ZIEGLER, J.F.; BIERSACK, J.P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids* (v. 1). New York: Pergamon Press, 1985.
- ZIEGLER, J.F.; BIERSACK, J.P.; LITTMARK, U. *TRIM-89: The transport of ions in matter – version 5.1*. New York: IBM, 1988.
- ZIMA, G.E. *A review of zircaloy-2 hydriding problem*. Richland: General Electric, 1960. (HW-66537).



Ministério
da Ciência
e Tecnologia

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000

Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148

SÃO PAULO - São Paulo - Brasil

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.