



## INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA EM LIGAS A BASE DE Zr-Nb PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Rafaella Martins Ribeiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2014

INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA EM LIGAS A BASE DE Zr-Nb  
PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Rafaella Martins Ribeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Dilson Silva dos Santos. D.Sc.

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida. D.Sc.

---

Prof. Paula Mendes Jardim, D.Sc.

---

Prof. Sergio Souto Maior Tavares, D.Sc.

---

Prof. Tomaz Toshini Ishikawa, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

Ribeiro, Rafaella Martins

Interação Hidrogênio-Microestrutura em Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares/Rafaella Martins Ribeiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

X, 128 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 119-128.

1. Ligas a base de Zr-Nb. 2. Hidrogênio. 3. Reatores Nucleares. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus pais*

*Flora e Arthur (in memoriam).*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me mostrar que tudo o que vi e aprendi durante a minha vida tem um significado e uma utilidade e principalmente por me lembrar que as conquistas são resultado de esforço, dedicação e muita perseverança.

A minha mãe, Flora, e ao meu pai, Arthur, que sempre me apoiaram na decisão de retornar à Universidade para realizar meu sonho.

Ao Anderson por estar ao meu lado por tantos anos nos momentos bons e nos difíceis e por toda a ajuda, paciência e consultoria técnica nos ensaios de polarização.

Ao professor Dilson S. dos Santos por ser meu orientador desde a graduação, amigo, grande responsável pelo sucesso deste trabalho e por proporcionar o meu retorno às atividades de pesquisa.

Ao professor Luiz Henrique de Almeida por fazer parte não só dessa, mas de todas as bancas dos trabalhos que realizei neste Departamento.

Aos professores Paula Mendes Jardim, Sergio Souto Maior Tavares e Tomaz Toshini Ishikawa pela gentileza de fazerem parte da banca.

A todos os amigos do Propmec que direta e indiretamente contribuíram com o trabalho e com a minha evolução profissional, em especial à Monique, Matheus, Leandro, Virginia, Wellington, Oswaldo e Sônia. À Carla do MEV pelo auxílio na preparação de amostras para o MET.

A Celia pelo apoio, incentivo, confiança e prestatividade.

Ao Laboratório TERMIC, especialmente ao João e Laercio, onde foi feita a laminação das ligas estudadas, ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais, em especial ao Rodrigo, onde foram feitas as análises de DRX, à Oficina Mecânica, especialmente ao Sr. Roberto, ao Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia onde foi feita a preparação das amostras e ao Laboratório de Caracterização Estrutural, na UFSCar, onde foram realizadas as análises de MET.

A todos os professores e funcionários do DEMM.

Ao FINEP e à INB pelo suporte financeiro ao projeto COPPE – SP 3 – TREX/TUBO.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-MICROESTRUTURA EM LIGAS A BASE DE Zr-Nb PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Rafaella Martins Ribeiro

Fevereiro/2014

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ligas de zircônio são amplamente utilizadas na indústria nuclear em função das suas boas propriedades mecânicas, baixa absorção de nêutrons e boa resistência à corrosão. No entanto, durante a operação do reator, o hidrogênio é absorvido pela liga, resultando na formação de hidretos. Para aumentar o tempo de operação desses componentes é necessário o desenvolvimento de novas ligas que retardem ou diminuam esse efeito.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a adição dos elementos Al, Cu e Mn em ligas a base de Zr-Nb, através de testes que avaliem a corrosão, absorção e dessorção de hidrogênio nas condições laminada a frio e tratadas termicamente.

Análises de MET permitiram avaliar os precipitados formados e as análises de DRX e MO confirmaram a formação de hidretos em todas as condições avaliadas. A liga com adição de Al absorve a maior quantidade de hidrogênio quando encruada e a que levou mais tempo para o início da absorção foi a liga contendo Cu. A liga contendo Mn absorveu pouco hidrogênio porém o tempo para início da absorção foi menor. O tempo para início da absorção passa a ser invariante para a condição de tratamento térmico por 4 h. Os resultados de DSC mostram que a decomposição dos hidretos ocorre em faixas de temperatura entre 350 e 450 °C, independente da condição estudada.

O conjunto de resultados permite concluir que a liga com adição de Cu é a mais promissora e a liga com adição de Al é inadequada para esta aplicação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## HYDROGEN-MICROSTRUCTURE INTERACTION IN Zr-Nb BASED ALLOYS FOR NUCLEAR REACTORS APPLICATIONS

Rafaella Martins Ribeiro

February/2014

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Science Engineering

Zirconium alloys are widely used in the nuclear industry owing to its good mechanical properties, low absorption cross-section and good corrosion resistance. However, during operation of the reactor, the hydrogen is absorbed by the alloy, resulting in the formation of hydrides. To increase the operating time of these components is necessary to develop new alloys that delay or reduce this effect.

The aim of this work is evaluate the addition of Al, Cu and in Zr-Nb-based alloys through corrosion, hydrogen absorption and desorption tests in cold-rolled and annealed conditions.

TEM analysis allowed us to evaluate the precipitates and XRD and OM confirmed the formation of hydrides in all conditions evaluated. The alloy with Al addition absorbs the largest amount of hydrogen when cold-rolled and the alloy containing Cu took more time to begin the absorption. The alloy with Mn addition absorbed little hydrogen but the time to initiate the absorption was reduced. The time to onset of absorption becomes invariant to the condition of heat treatment for 4 h. The DSC results show that the hydride decomposition occurs at temperature ranges between 350 and 450 °C, regardless of the studied condition.

The results indicate that the alloy with Cu addition is the most promising and the alloy with Al addition is inadequate for this application.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA NUCLEAR.....	4
2.2 A HISTÓRIA DA INDÚSTRIA NUCLEAR NA BRASIL.....	6
2.3 REATORES NUCLEARES.....	7
2.3.1 <b>Principais componentes de um reator nuclear</b> .....	9
2.3.1.1 Elemento combustível.....	10
2.3.2 <b>Suprimento para reatores nucleares</b> .....	12
2.4 ZIRCÔNIO.....	14
2.4.1 <b>Efeito da adição de elemento de liga de interesse</b> .....	15
2.4.1.1 A adição de nióbio .....	16
2.4.1.2 A adição de alumínio .....	18
2.4.1.3 A adição de cobre .....	19
2.4.1.4 A adição de manganês .....	20
2.5 LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO NUCLEAR.....	21
2.6 FABRICAÇÃO DA VARETA COMBUSTÍVEL.....	25
2.7 A MICROESTRUTURA EM FUNÇÃO DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO.....	27
2.8 PRINCIPAIS FATORES QUE REDUZEM A VIDA EM SERVIÇO DE TUBOS DE ZIRCÔNIO.....	30
2.8.1 <b>Oxidação do zircônio</b> .....	30
2.8.2 <b>Corrosão por atrito</b> .....	33
2.8.3 <b>Corrosão sob tensão</b> .....	33
2.8.4 <b>Danos causados pelo hidrogênio</b> .....	35
2.8.4.1 Fragilização por hidretos radiais.....	39
2.8.4.2 Trincamento retardado induzido pelos hidretos.....	41
2.8.5 <b>Danos causados pela radiação</b> .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	45
3.1 MATERIAIS.....	45
3.1.1 <b>Simulação usando o software Thermo-Calc</b> .....	46
3.1.2 <b>Fusão da liga de zircônio</b> .....	46
3.2 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO.....	49

3.2.1 Laminação a frio.....	50
3.2.2 Tratamento térmico.....	51
3.3 CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	51
3.3.1 Preparação da amostra .....	51
3.3.2 Princípio do ensaio .....	51
3.3.3 Realização do ensaio .....	52
3.4 HIDROGENAÇÃO POR CARREGAMENTO GASOSO .....	53
3.4.1 Preparação da amostra .....	54
3.4.2 Realização do ensaio .....	54
3.5 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO .....	54
3.5.1 Preparação da amostra .....	54
3.5.2 Realização do ensaio .....	55
3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	57
3.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	58
3.7.1 Preparação da amostra .....	59
3.7.2 Realização do ensaio .....	59
3.8 ANÁLISE MICROESTRUTURAL .....	60
3.8.1 Microscopia ótica .....	60
3.8.2 Microscopia eletrônica de transmissão .....	60
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>63</b>
4.1 ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE FASE .....	63
4.1.1 O sistema Zr-Nb-Al .....	63
4.1.2 O sistema Zr-Nb-Cu .....	64
4.1.3 O sistema Zr-Nb-Mn .....	66
4.2 LAMINAÇÃO A FRIO.....	68
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO .....	70
4.4 CARACTERIZAÇÃO POR DRX DAS AMOSTRAS SEM HIDROGÊNIO ..	72
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRASMISSÃO .....	74
4.5.1 Liga Zr-Nb-Al .....	74
4.5.2 Liga Zr-Nb-Cu .....	77
4.5.3 Liga Zr-Nb-Mn .....	83
4.6 CURVAS DE POLARIZAÇÃO .....	87
4.7 CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	92

4.8 FORMAÇÃO DE HIDRETOS .....	97
4.9 CARACTERIZAÇÃO POR DRX DAS AMOSTRAS HIDROGENADAS ...	104
4.9.1 Liga Zr-Nb-Al .....	104
4.9.2 Liga Zr-Nb-Cu .....	107
4.9.3 Liga Zr-Nb-Mn .....	110
4.10 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	113
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>117</b>
<b>6 TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>118</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo global de energia é uma questão que está no centro do debate sobre o futuro da humanidade. Além da preocupação com o aumento, as principais fontes atuais de energia - petróleo, gás e carvão – são as grandes responsáveis pela emissão de gás carbônico. A situação da dupla crise energética e climática remete à adoção de medidas que impulsionem o investimento em tecnologias eficientes e de baixo carbono.

A produção de eletricidade por meio de usinas nucleares tem uma das melhores taxas de geração de calor entre as fontes térmicas de geração além de não emitir gases de efeito estufa. É uma produção de energia em larga escala, concentrada em uma pequena área, com um combustível potente e de preço extremamente competitivo. [1]

Hoje mais de 440 reatores nucleares produzem energia elétrica em todo o mundo. Mais de 15 países contam com a energia nuclear para 25% ou mais de sua eletricidade. Na Europa e Japão, a participação nuclear na eletricidade é mais de 30%. A França, com 60 milhões de habitantes, obtém mais de 75% de sua eletricidade da energia nuclear sendo o maior exportador mundial de energia elétrica. Nos EUA, a energia nuclear gera 20% da eletricidade. [2]

O Brasil é o décimo maior consumidor mundial de energia elétrica e desde 2001 o consumo de eletricidade no país aumentou 38% [3]. Além dos riscos de escassez, a demanda por energia elétrica para apoiar o crescimento econômico renovou o interesse em projetos de geração de energia. Opções políticas em análise incluem a expansão da exploração de gás natural, biomassa, geração de energia hidrelétrica e usinas nucleares. [4]

Apesar do recente acidente de Fukushima, ocorrido em março de 2011, e da decisão da Alemanha de abandonar o uso da energia nuclear até 2022, o investimento na ampliação da energia nuclear é uma questão estratégica e o Brasil, assim como os Estados Unidos, Rússia, China e Índia, continua investindo na construção de novas usinas. [5]

Segundo a Eletronuclear, aproximadamente 3,1% da energia elétrica no Brasil é proveniente das usinas nucleares de Angra 1 e Angra 2. Angra 3 será a terceira usina da Central Nuclear de Angra dos Reis e será capaz de gerar mais de 10 milhões de megawatts-hora anuais, energia suficiente para abastecer as cidades de Brasília e Belo Horizonte. Com Angra 3, a energia nuclear passará a gerar o equivalente a 50% da eletricidade consumida no Estado do Rio de Janeiro. [6]

A perspectiva do setor nuclear brasileiro está evoluindo para a concentração e racionalização das competências disponíveis - técnica, cultural e humano, já que o país possui três aspectos estratégicos da energia nuclear: fonte de urânio, domínio tecnológico na montagem dos elementos combustíveis e uso da energia nuclear para geração de eletricidade. Um dos aspectos a ser desenvolvido é a garantia de suprimento para a operação das três usinas, uma vez que já existe a escassez de alguns produtos para a indústria nuclear em função do número restrito de fornecedores e a expansão deste mercado em outros países. Para o atendimento da demanda projetada, o desenvolvimento de ligas e componentes que compõem o elemento combustível é primordial para a expansão da energia nuclear.

Em 2010 a COPPE iniciou o processo de produção em escala de protótipo da primeira liga experimental de zircônio do Brasil para uso na área nuclear, batizada pelos pesquisadores de ZirBrasil-1. As ligas de zircônio são utilizadas na fabricação de varetas que compõem o elemento combustível de reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*). O desenvolvimento deste projeto permitirá ao país deter tecnologia para o desenvolvimento de ligas metálicas especiais, entre elas a de zircônio. A previsão é de que, com a detenção dessa tecnologia, o Brasil passe a economizar mais de 15 % do preço do elemento combustível importado, que é utilizado nas usinas nucleares Angra 1 e 2.

O desenvolvimento de novas ligas de zircônio para aplicação nuclear deve ter por objetivo a otimização de propriedades dentro de intervalos específicos de composição, atentando para as mudanças microestruturais como: morfologia, tamanho e distribuição dos grãos, textura cristalográfica, natureza e distribuição dos precipitados.

Dependendo dos requisitos em serviço, os componentes são processados termomecanicamente de diferentes formas para alcançar a melhor combinação das propriedades. O controle microestrutural dessas ligas através da seleção apropriada dos parâmetros de processo é um dos grandes desafios da indústria atualmente. As alterações microestruturais que estes materiais sofrem ao longo da sua vida em serviço determinam o tempo de operação destes componentes.

Outro fator determinante é a absorção de hidrogênio devido à decomposição radiolítica da água, podendo ocorrer a formação de hidretos quando o hidrogênio absorvido excede o limite de solubilidade na liga, o que impacta diretamente as propriedades mecânicas. A orientação dos hidretos primários depende da textura

desenvolvida durante a fabricação. Hidretos formados na direção radial do tubo limitam a vida em serviço e reduzem a queima de combustível nos reatores.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver novas ligas a base de Zr-Nb que tenham potencial para aplicação nuclear. A proposta é avaliar o efeito da adição de elementos de liga e comparar o seu desempenho à liga ZirBrasil-1. A proposição de novas composições permitirá ampliar o conhecimento sobre o efeito de elementos de liga e a criação de alternativas à composição original da ZirBrasil-1 caso a mesma não tenha um bom desempenho em operação. Adicionalmente, o conhecimento gerado e a possibilidade de criar patentes por estes desenvolvimentos, fortalecerá a produção intelectual do país.

A avaliação do desempenho das ligas com as adições propostas se deu através da fusão das ligas, processamento mecânico e tratamentos térmicos para adequação da microestrutura. O efeito do hidrogênio, sua interação com a microestrutura e as condições de formação do hidreto foram determinados através de ensaios de cinética de absorção, hidrogenação gasosa, difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura. Testes para avaliar o desempenho em relação à corrosão também foram realizados.

Os tratamentos térmicos resultaram numa matriz Zr- $\alpha$  com precipitados de Nb- $\beta$ . Os resultados da cinética de absorção indicaram que a liga com adição de Cu é a que leva mais tempo para o início da absorção de hidrogênio, retardando a formação de hidretos. Nas condições de tratamento térmico por 4 h, o tempo foi invariante para as três ligas propostas. O desempenho para a corrosão das ligas com adição de Cu e Mn foram similares aos previamente estudados para as ligas de Zr-1Nb e a ZirBrasil-1. Os resultados mostram que a liga Zr-0,8Nb-0,2Cu apresentou melhor desempenho e que a liga Zr-0,8Nb-0,2Al é inadequada para a aplicação nuclear em função do baixo desempenho nos testes de corrosão e absorção de hidrogênio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA NUCLEAR

A tecnologia nuclear é a terceira fonte de energia mais utilizada mundialmente. Os aspectos ambientais da indústria nuclear se comparam favoravelmente às alternativas existentes para a produção de energia elétrica em grandes quantidades. [7]

Com a necessidade de atender a uma crescente demanda energética, reduzir a dependência de importações e cortar emissões de carbono, muitos países incluíram as usinas nucleares novamente na agenda política. O planejamento para a construção de novos reatores está em um nível que não se via há décadas. [8]

Segundo o *World Energy Outlook 2011*, publicado pela Agência Internacional de Energia (AIE), a demanda global por energia aumentará cerca de 40% até 2035, com a China e Índia representando 50% desse crescimento [9]. A agência também afirma que a geração nuclear pode chegar em 2035 respondendo por 10% da eletricidade do planeta, contra os 5,8% atuais. As principais razões para esse acréscimo são o aumento dos preços dos combustíveis fósseis, a busca dos países por segurança energética e a necessidade de se reduzir as emissões de carbono, o que permitiria uma grande contribuição para a redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa. Dessa forma, as usinas nucleares assumiriam papel-chave no combate à mudança climática, segundo a entidade ligada à Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE).

Mesmo após o acidente da central de Fukushima no Japão, dirigentes de vários países consideram a ampliação internacional da energia nuclear uma alternativa às oscilações do preço dos produtos energéticos, além de ser uma proteção à incerteza sobre o suprimento dos combustíveis fósseis.

De acordo com dados da *World Nuclear Association* (WNA), existem hoje 61 reatores nucleares sendo construídos no planeta, com uma potência combinada de 61,6 gigawatts (GW). Além disso, existem 162 reatores previstos que acrescentarão 181 GW à geração mundial [10]. A tabela 1 mostra os reatores nucleares em operação e previstos em planos específicos e propostas que devem operar até 2030.

Tabela 1. Reatores nucleares em operação e previstos em todo o mundo [10].

	Geração de energia nuclear		Reatores em operação		Reatores em construção		Reatores previstos		Reatores propostos	
	bilhões de kWh	%	n°	MW	n°	MW	n°	MW	n°	MW
África do Sul	12,9	5,2	2	1.800	0	0	0	0	6	9.600
Alemanha	133,0	28,4	9	12.003	0	0	0	0	0	0
Arábia Saudita	0	0	0	0	0	0	0	0	16	20.000
Argentina	6,7	5,9	2	935	1	745	2	773	1	740
Armênia	2,3	39,4	1	376	0	0	1	1.060	-	-
Bangladesh	0	0	0	0	0	0	2	2.000	0	0
Bélgica	45,7	51,2	7	5.943	0	0	0	0	0	0
Bielorrússia	0	0	0	0	0	0	2	2.000	2	2.000
Brasil	13,9	3,1	2	1.901	1	1.405	0	0	4	4.000
Bulgária	14,2	33,1	2	1.906	0	0	2	1.900	0	0
Canadá	85,5	15,1	17	12.044	3	2.190	3	3.300	3	3.800
Cazaquistão	0	0	0	0	0	0	2	600	2	600
Chile	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4.400
China	71,0	1,8	15	11.881	26	27.640	51	57.480	120	123.000
Coreia do Norte	0	0	0	0	0	0	0	0	1	950
Coreia do Sul	141,9	32,2	23	20.787	3	3.800	6	8.400	0	0
Egito	0	0	0	0	0	0	1	1.000	1	1.000
Emirados Árabes	0	0	0	0	0	0	4	5.600	10	14.400
Eslováquia	13,5	51,8	4	1.816	2	880	0	0	1	1.200
Eslovenia	5,4	37,3	1	696	0	0	0	0	1	1.000
Espanha	59,3	20,1	8	7.448	0	0	0	0	0	0
EUA	807,1	19,6	104	101.607	1	1.218	11	13.260	19	25.500
Finlândia	21,9	28,4	4	2.741	1	1.700	0	0	2	3.000
França	410,1	74,1	58	63.130	1	1.720	1	1.720	1	1.100
Holanda	3,75	3,4	1	485	0	0	0	0	1	1.000
Hungria	14,7	42,1	4	1.880	0	0	0	0	2	2.200
Índia	20,5	2,9	20	4.385	7	5.300	16	14.300	40	49.000
Indonésia	0	0	0	0	0	0	2	2.000	4	4.000
Irã	0	0	1	915	0	0	2	2.000	1	300
Israel	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1.200
Itália	0	0	0	0	0	0	0	0	10	17.000
Japão	280,3	29,2	51	44.642	2	2.756	10	13.772	5	6.760
Jordânia	0	0	0	0	0	0	1	1.000	-	-
Lituânia	0	0	0	0	0	0	1	1.350	0	0
Malásia	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2.000
México	5,6	3,6	2	1.600	0	0	0	0	2	2.000
Paquistão	2,6	2,6	3	725	1	340	1	340	2	2.000
Polônia	0	0	0	0	0	0	6	6.000	0	0
Reino Unido	56,9	15,7	17	10.528	0	0	4	6.680	9	12.000
República Checa	26,4	33,2	6	3.764	0	0	2	2.400	1	1.200
Romênia	10,7	19,5	2	1.310	0	0	2	1.310	1	655
Rússia	159,4	17,1	33	24.164	10	9.160	17	20.000	24	24.000
Suécia	55,7	38,1	10	9.399	0	0	0	0	0	0
Suça	25,3	38,0	5	3.252	0	0	0	0	3	4.000
Tailândia	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5.000
Turquia	0	0	0	0	0	0	4	4.800	4	5.600
Ucrânia	83,95	48,1	15	13.168	0	0	2	1.900	11	12.000
Vietnã	0	0	0	0	0	0	4	4.000	6	6.700
<b>Mundo</b>	<b>2.630</b>	<b>13,8</b>	<b>435</b>	<b>372.158</b>	<b>61</b>	<b>61.554</b>	<b>162</b>	<b>180.945</b>	<b>329</b>	<b>376.255</b>

Atualmente o Brasil consome 456 mil gigawatts-hora (GWh) por ano de energia elétrica. Espera-se que a demanda de energia elétrica ao longo da década deva crescer a uma taxa média de 4,8% ao ano, alcançando 730,1 mil GWh em 2020. As estimativas constam na Nota Técnica “Projeção da demanda de energia elétrica para os próximos 10 anos”, produzida pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE. [11]

Do total da energia elétrica gerada no país, 84% é proveniente de hidrelétricas, 3,5% a partir de gás, 4% a partir de biomassa, pouco mais de 5,4% de carvão e petróleo e 3,1% de energia nuclear [12]. A elevada dependência hídrica dá origem a uma vulnerabilidade climática que pode ser minimizada com a expansão da capacidade nuclear.

## 2.2 A HISTÓRIA DA INDÚSTRIA NUCLEAR NO BRASIL

A procura da tecnologia nuclear no Brasil começou na década de 50, com o pioneiro nesta área, Almirante Álvaro Alberto, que entre outros feitos criou o Conselho Nacional de Pesquisa, em 1951, e que importou duas ultra-centrífugas da Alemanha para o enriquecimento do urânio em 1953.

Em 1970, o Governo Brasileiro decidiu buscar propostas para uma usina nuclear. O contrato para Angra 1 foi cedido à Westinghouse e a construção começou em 1971 na região costeira entre Rio de Janeiro e São Paulo. [12]

A decisão da implementação de uma usina termonuclear no Brasil aconteceu de fato em 1969, quando foi delegado a Furnas Centrais Elétricas S.A. (Furnas) a incumbência de construir nossa primeira usina nuclear. Em junho de 1974, as obras civis da usina nuclear de Angra 1 estavam em pleno andamento quando o Governo Federal decidiu ampliar o projeto, autorizando Furnas a construir a segunda usina.

Mais tarde, no dia 27 de junho de 1975, com a justificativa de que o Brasil já apontava escassez de energia elétrica para meados dos anos 90 e início do século XXI, foi assinado na cidade alemã de Bonn, o Acordo de Cooperação Nuclear pelo qual o Brasil obteria toda a tecnologia necessária ao seu desenvolvimento nesse setor. [13]

Angra 1 encontra-se em operação desde 1985 e fornece ao sistema elétrico brasileiro uma potência de 640 MW. Angra 2, após longos períodos de paralisação nas obras, entrega ao sistema elétrico mais 1.350 MW, o dobro de Angra 1. Agora a Central Nuclear de Angra dos Reis está pronta para receber sua terceira unidade, Angra 3, com

capacidade para fornecer 1.405 MW, o que corresponde a um aumento de 73% no setor nuclear brasileiro. [6]



Figura 1. Central Nuclear de Angra dos Reis que abriga Angra 1, Angra 2 e, futuramente, Angra 3. [6]

### 2.3 REATORES NUCLEARES

De uma forma simplificada, um reator nuclear é um equipamento onde se processa uma reação de fissão nuclear. Ele produz e controla a liberação de energia a partir da reação em cadeia, sendo a energia liberada utilizada na forma de calor para fazer vapor para gerar eletricidade.

Os princípios do uso de energia nuclear para produzir eletricidade são similares para a maioria dos tipos de reator. A energia libertada a partir de fissão contínua dos átomos do combustível é aproveitada como calor e um gás ou água é usado para produzir vapor. O vapor é usado para acionar as turbinas que produzem eletricidade. [14]

Existem vários tipos de reatores nucleares, que variam entre si na maneira como operam, sistema de refrigeração, etc. Dentre eles, citam-se [15]:

- GCR (*Gas Cooled Reactor*) – Reator Refrigerado a Gás;
- PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*) – Reator Refrigerado a Água Pesada Pressurizada, mais conhecido pela denominação CANDU (*Canadian Deuterium Uranium*);

- LWGR (*Light Water-Cooled Graphite-Moderated Reactor*) – Reator Refrigerado a Água e Moderado a Grafite.
- LWR (*Light Water Reactor*) – Reator Refrigerado ou Moderado a Água Leve. São os mais utilizados no mundo e divididos em dois grupos:
  - PWR (*Pressurized Water Reactor*) – Reatores a Água Pressurizada
  - BWR (*Boiling Water Reactor*) – Reatores a Água Fervente

A tabela 2 apresenta os reatores em operação por tipo.

Tabela 2. Reatores em operação separados por tipo. [1]

<b>Tipo</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Capacidade Total (MW)</b>
BWR	84	77.595
GCR	17	8.732
LWGR	15	10.219
PHWR	47	23.042
PWR	269	237.247

As usinas de Angra 1 (modelo Westinghouse) e Angra 2 (modelo Siemens) usam reatores do tipo PWR, que funcionam da seguinte maneira: a fissão dos átomos gera calor, que aquece a água do circuito primário. No gerador de vapor, essa água aquece a água do circuito secundário, transformando-a em vapor, que passa pela turbina, acionando-a. Por fim, acoplado ao eixo da turbina está o gerador elétrico. Depois de movimentar a turbina, o vapor passa pelo condensador, onde é resfriado pela água do mar, e retorna para o gerador de vapor. Nesse tipo de reator, a água leve (desmineralizada) é usada para remoção do calor gerado e desaceleração dos nêutrons. A temperatura operacional é em torno de 320 °C, mas devido à alta pressão (160 atm), a água é mantida no estado líquido. A água do sistema primário não se mistura com a água do sistema secundário, a fim de evitar vazamento de material radioativo. A figura 2 mostra o esquema de funcionamento de um reator PWR.

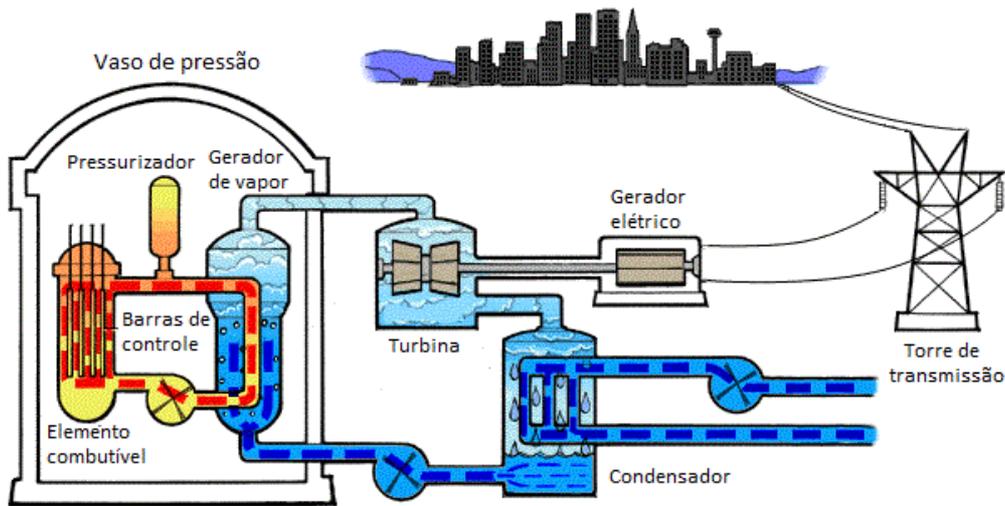


Figura 2. Processo de geração de energia através de um reator tipo PWR. (Adaptado de [14])

### 2.3.1 Principais componentes de um reator nuclear

Os componentes mais comuns que constituem um reator nuclear são [14]:

- Elemento combustível: contém todo o combustível nuclear e gera todo o calor. Ele contém urânio pouco enriquecido (<5% de U-235), sistemas de controle e materiais estruturados.
- Líquido refrigerante: é o material que passa pelo núcleo transferindo o calor do combustível para a turbina.
- Turbina: transforma o calor do líquido refrigerante em eletricidade.
- Vaso de pressão: é a estrutura que separa o reator a partir do ambiente. Estes são geralmente em forma de cúpula, feita de alta densidade, de concreto reforçado com aço.
- Torres de resfriamento: são necessárias em algumas plantas para dissipar o excesso de calor que não pode ser convertido em energia, devido às leis da termodinâmica. Eles emitem apenas o vapor de água.

### 2.3.1.1 Elemento combustível

Os principais componentes do elemento combustível e os materiais usados nos reatores de Angra 1 e Angra 2 são [16]:

- Bocal superior e inferior: fabricados em aço inoxidável, servem de orientadores do fluxo de água para os canais de refrigeração entre as varetas combustíveis e também como peças estruturais de ligação do elemento combustível com as estruturas do reator.
- Grades espaçadoras: fabricadas em ligas de níquel (Inconel) ou ligas de zircônio, tem a função de manter a posição das varetas combustíveis dentro do arranjo do elemento combustível. São elementos estruturais rígidos e montados numa forma reticulada por tiras metálicas entrelaçadas.
- Tubo guia da vareta de controle: vinte posições do arranjo de varetas do elemento combustível são ocupadas por tubos que servem de guia para as varetas absorvedoras que entram no elemento combustível do núcleo do reator de forma a controlar a reação nuclear em cadeia. Esses tubos são fabricados em ligas de zircônio.
- Vareta combustível: contém o material físsil, que são as pastilhas de  $UO_2$  sinterizadas e enriquecidas em U-235 entre 2 a 5%. O tubo metálico de revestimento e os tampões terminais são feitos de liga de zircônio e servem para manter as pastilhas combustíveis totalmente isoladas, bem como os produtos gasosos produzidos na pastilha combustível durante a irradiação.

A figura 3 mostra um exemplo de um elemento combustível e seus constituintes.

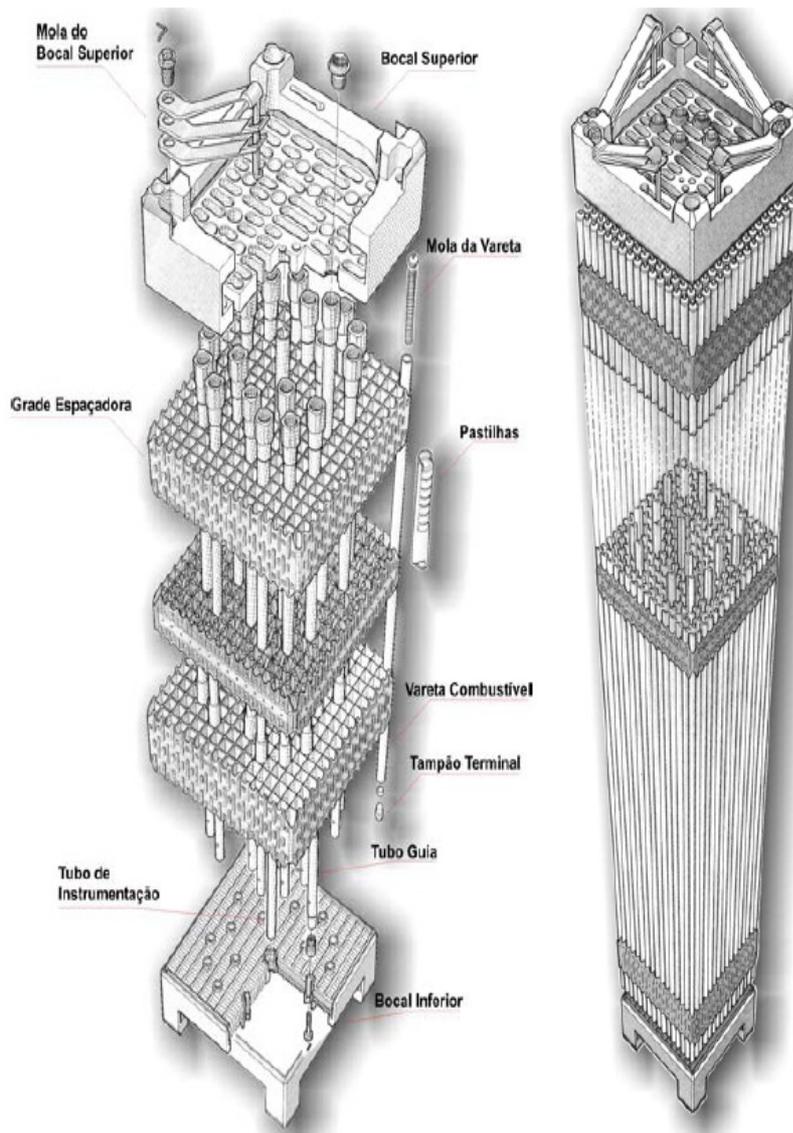


Figura 3. Elemento combustível e seus constituintes. (Adaptado de [7])

No Brasil, a montagem do elemento combustível é realizada na Fábrica de Combustível Nuclear (FCN) pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) em Resende, Rio de Janeiro. A montagem exige rigoroso controle e total confiabilidade. [7]

Tabela 3. Características dos elementos combustíveis existentes nas usinas Angra 1 e Angra 2. [7]

<b>Elemento Combustível</b>	<b>Angra 1</b>	<b>Angra 2</b>
Quantidade no núcleo	121	193
Total de varetas	28.435	45.548
Total de pastilhas	10,5 milhões	17,5 milhões
Comprimento aprox. de cada elem. combustível	4,00 m	5,00 m
Peso – Urânio de cada elem. combustível	411 Kg	543 Kg
Peso – total de cada elem. combustível	600 Kg	840 Kg

### 2.3.2 Suprimento para reatores nucleares

A escassez de grandes forjados é um problema a ser enfrentado pelos construtores de novos reatores nucleares pelo mundo. Não existem muitos fabricantes de vasos de pressão do reator, geradores de vapor ou grandes turbinas. Por exemplo, a Japan Steel Works que tem 80% do mercado de forjados grandes, garante só ter capacidade para 4 vasos por ano. Outras grandes fábricas são as chinesas China First Heavy Industries e China Erzhong, a russa OMZ Izhora, a coreana Doosan, a francesa Le Creusot e a indiana JSW. Todas estão aumentando suas capacidades [1]. Algumas empresas italianas como a Belleli Energy e a ATB também estão se especializando na construção para o setor nuclear.

O *Nuclear Engineering Institute* (NEI) alerta que as providências não podem tardar sob o risco de impactar os cronogramas de construção de novas usinas. Os movimentos mais recentes são na Alemanha, que abriu uma nova fábrica em Völklingen, e a companhia francesa Alstom que abriu uma nova fábrica nos Estados Unidos para atender as necessidades de grandes turbinas e turbo-geradores e outros equipamentos para usinas a gás e nucleares no mercado norte-americano.

Os consórcios AREVA-Mitsubishi; Westinghouse-Toshiba, e GE-Hitachi são os vendedores que possuem maior escala e tecnologia para causar impacto real na indústria nuclear (tabela 4). Como são poucos os concorrentes, o mercado pode passar por uma escalada nos preços em geral. [1]

Tabela 4. Maiores fornecedores mundiais de tecnologia nuclear. (Adaptado de [1])

<b>Vendedores</b>	<b>Tipo de Reator</b>
GE Hitachi	ABWR/ESBWR
Westinghouse	AP1000
AREVA	EPR
AECL	ACR700
Mitsubishi	USAPWR
Toshiba	ABWR
General-Atomics	GTMHR
Eskom	PBMR

A retomada na construção da usina de Angra 3 abriu novos horizontes para a tecnologia nuclear nacional, possibilitando novos estudos no sentido de potencializar o desempenho dos componentes estruturais existentes, dentre eles os tubos de ligas de zircônio. Neste sentido, o Brasil celebrou acordos comerciais e de cooperação nuclear para aumentar o conhecimento sobre a rota de fabricação dos elementos que compõem um reator nuclear, permitindo o desenvolvimento de tecnologia para que, no futuro, a indústria nacional seja capaz de produzir, em escala industrial, os elementos usados no armazenamento do urânio durante o processo de geração de energia nuclear.

A França, através da AREVA, assinou com o Brasil um memorando de cooperação industrial objetivando ampliar a frota de usinas nucleares no país e a fabricação de combustível nuclear para as novas usinas que vierem a ser construídas. Os trabalhos se concentrarão nos principais componentes de um programa nuclear, na estrutura administrativa, jurídica e contratual, na excelência técnica e nos aspectos financeiros e econômicos, além da troca de informações quanto ao ciclo de combustível; à aquisição e ao gerenciamento de fornecedores; à construção; ao comissionamento e à operação de usinas nucleares. [1]

O grupo francês GDF Suez e as companhias brasileiras Eletrobrás e Eletronuclear firmaram um acordo de colaboração no âmbito nuclear. Este protocolo de cooperação estará focado basicamente na troca de informações e de experiência no campo nuclear. Adicionalmente, o Governo Brasileiro fechou com a Comunidade Europeia de Energia Atômica (Euratom) um acordo para pesquisa na área de fusão nuclear que englobará troca de informações científicas e técnicas, intercâmbio de cientistas e engenheiros, organização de seminários e realização de estudos e projetos. [1]

Atualmente todas as ligas de zircônio são importadas e um projeto mais amplo, chamado ZirBrasil, foi desenvolvido em parceria com pesquisadores da COPPE, do Instituto Militar de Engenharia (IME) e da INB, empresa que fornece o zircônio esponja para este estudo. O objetivo é viabilizar a fabricação das mesmas no Brasil em escala industrial.

## 2.4 ZIRCÔNIO

O zircônio é um metal de transição e pertence ao grupo 4 da tabela periódica; número atômico (Z), 40; massa atômica (MA), 91,224 u; massa específica, 6,4 g/cm<sup>3</sup>; ponto de fusão, 1.850 °C e ponto de ebulição, 4.377 °C. Na crosta terrestre, o zircônio ocorre normalmente associado ao háfnio, na proporção de 50 para 1. A obtenção do Zr puro é feita através do processo Kroll. [17]

Como principais características, o zircônio é considerado um metal dúctil, refratário, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistente à corrosão. Por apresentar baixa absorção de nêutrons, o zircônio é usado em reatores nucleares. Esta aplicação representa a maior parte do uso comercial do zircônio metálico. Na indústria química é usado em equipamento resistente à corrosão, e na indústria eletrônica compõe-se em placas e filamentos. Aplica-se o zircônio, também, em ligas de ferro, estanho e nióbio, e como metal puro, junto com o háfnio. [17]

Assim como o Ti, o Zr elementar possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (hc) a temperatura ambiente e pressão atmosférica, chamada fase  $\alpha$ . Com o aumento da pressão, a fase  $\alpha$  é convertida para a fase hexagonal  $\omega$  (hex), conforme o diagrama unário para o Zr (figura 4). [18]

A 870 °C e sob pressão atmosférica, ocorre uma transformação alotrópica da fase  $\alpha$  (hc) para a estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), fase  $\beta$  [19]. Uma transformação  $\omega$ - $\beta$  também ocorre para pressões acima de 7,5 GPa. Um ponto tríplice  $\alpha$ - $\beta$ - $\omega$  ocorre a 702 °C e 5,7 GPa. Esta transformação cristalográfica influencia a microestrutura do produto final e é explorada no processo de fabricação dos tubos.

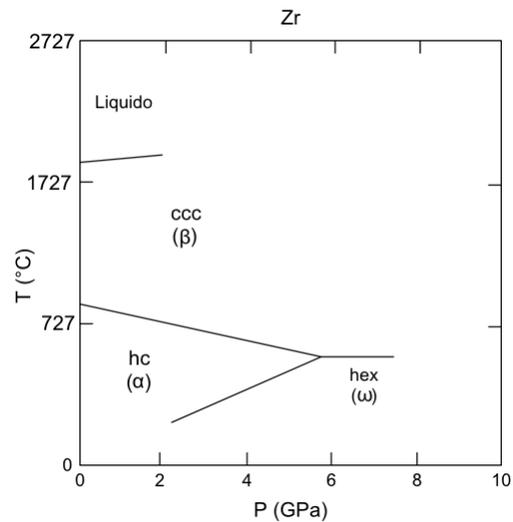


Figura 4. Diagrama temperatura-pressão para o Zr. (Adaptado de [18])

#### 2.4.1 Efeito da adição dos elementos de liga de interesse

As ligas de zircônio para aplicação nuclear contêm elementos em solução sólida e impurezas bem controladas. A transformação alotrópica existente no Zr forma a base para a classificação das ligas comerciais. A proporção relativa de cada fase constituinte é determinada pela natureza (se  $\alpha$  ou  $\beta$  estabilizada) e pela quantidade de elementos de liga. [18]

Elementos estabilizadores da fase  $\alpha$  aumentam a temperatura da transformação alotrópica  $\alpha$ - $\beta$ . No grupo desses elementos encontram-se o alumínio, antimônio, estanho, berílio, chumbo, háfnio, carbono, nitrogênio, oxigênio e cádmio. Elementos estabilizadores da fase  $\beta$  reduzem a temperatura da transformação alotrópica  $\alpha$ - $\beta$ . Elementos  $\beta$  estabilizadores incluem ferro, cromo, níquel, molibdênio, cobre, nióbio, tântalo, vanádio, tório, urânio, tungstênio, titânio, manganês, cobalto e prata. [18]

A adição de elementos de ligas como: Cr, Fe, Nb, Sn podem levar à precipitação de compostos intermetálicos afetando as propriedades das ligas nas condições de

operação do reator. O tamanho e a distribuição dessas fases secundárias são governados por reações que ocorrem durante a transformação de  $\beta$  para  $\alpha$  e pelo subsequente trabalho mecânico a baixas temperaturas. [19]

O aquecimento, em tempos longos e em temperaturas perto da transição  $\alpha$ - $\beta$  ou na região  $\alpha + \beta$ , causa a migração de várias impurezas para o contorno de grão. Esta migração reduz a ductilidade e a resistência à corrosão, particularmente em ligas de zircônio [20]. No entanto, a modificação do processo de fabricação produz partículas de segunda fase muito finas e uma liga com maior resistência a corrosão. Os precipitados dos metais de transição também contribuem para o aumento na resistência da liga, quando comparado ao zircônio puro.

#### 2.4.1.1 A adição de nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento metálico de número atômico 41 na tabela periódica. Sua massa específica é de  $8,57 \text{ g/cm}^3$  e seu ponto de fusão é de  $2.468 \text{ }^\circ\text{C}$ . Possui baixa resistência à oxidação e tem a propriedade supercondutora em temperaturas inferiores à  $-264 \text{ }^\circ\text{C}$ . [21]

O Nb, quando em solução sólida, é um forte estabilizador da fase- $\beta$ . Para a aplicação como tubos encapsuladores do combustível nuclear, é desejável uma microestrutura onde haja precipitação completa da fase  $\beta$  rica em Nb, de modo a estabilizar a fase  $\beta$  e a controlar mais efetivamente os processos de corrosão em serviço, uma vez que estabiliza a camada protetora formada pelo  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. [18]

As ligas de Zr comerciais mais importantes, como a Zr-1Nb, contêm pequenas quantidades de elementos  $\beta$  estabilizadores e são compostos, basicamente, por uma matriz de fase  $\alpha$  ou por uma microestrutura bifásica ( $\alpha+\beta$ ), conforme mostra o diagrama de fase Zr-Nb (figura 5). [18]

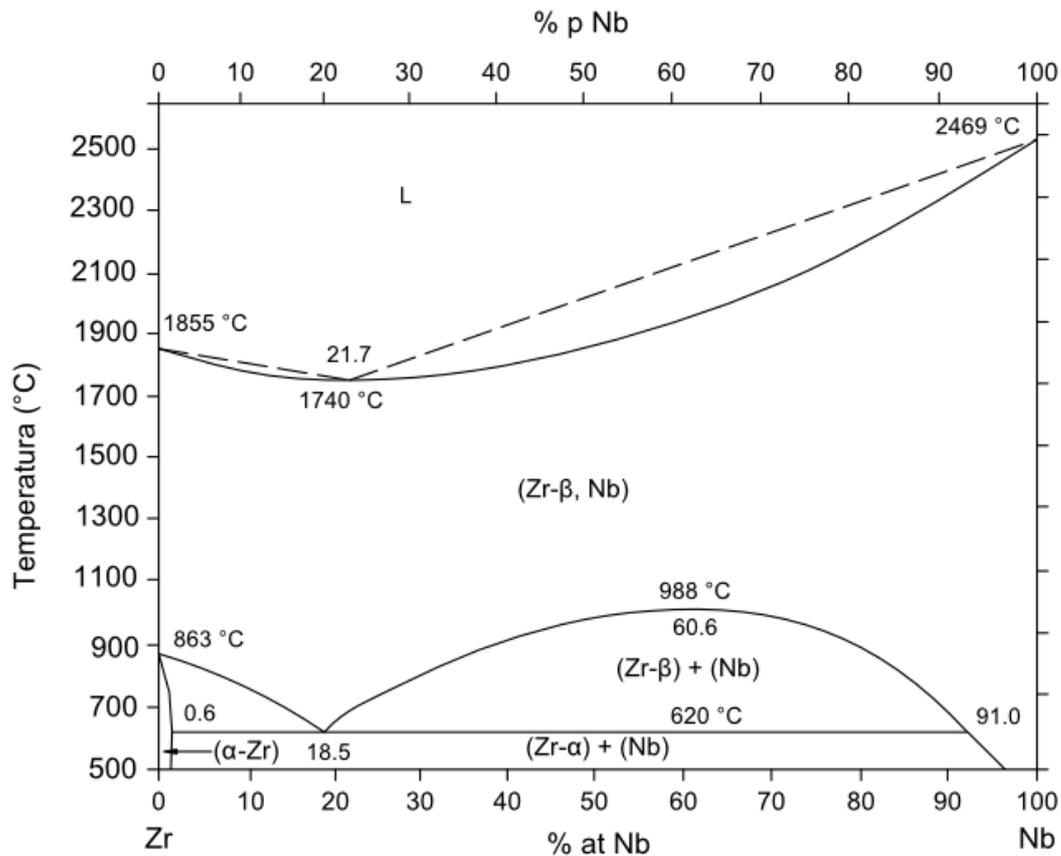


Figura 5. Diagrama Zr-Nb. (Adaptado de [18])

As fases em equilíbrio encontradas no sistema Zr-Nb são: o líquido (L); a fase ccc (Zr- $\beta$ , Nb); a solução sólida (Zr- $\beta$  + Nb); e a solução sólida hc (Zr- $\alpha$ ). A solução sólida (Zr- $\beta$ , Nb) apresenta um gap de miscibilidade e uma reação monoeutetóide: (Zr- $\beta$ )  $\leftrightarrow$  (Zr- $\alpha$ ) + (Nb). Também é possível formar fases metaestáveis como a martensita metaestável ( $\alpha'$ ) e a fase  $\omega$  neste sistema.

A solubilidade do Nb de estrutura ccc no Zr- $\alpha$  é baixa em temperatura ambiente e alcança um valor máximo em cerca de 0,6 %at., a 620 °C [18]. No entanto, em altas temperaturas há miscibilidade total entre Zr- $\beta$  e Nb. Nas ligas comerciais com 1% de Nb, a fase  $\beta$  normalmente se apresenta na forma de finos precipitados esféricos, mas a morfologia destes depende das condições de processamento. Alguns autores interpretam essas partículas como Zr- $\beta$  + Nb, formando uma solução sólida, outros como partículas de Nb. [22]

### 2.4.1.2 A adição de alumínio

O alumínio (Al) é o segundo elemento metálico mais abundante na Terra. Possui número atômico 13 na tabela periódica. Sua densidade é de  $2,7 \text{ g/cm}^3$  e seu ponto de fusão é de  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . As propriedades do alumínio que tornam este metal e as suas ligas, mais atrativo para uma variedade de aplicações são: aparência, peso leve, propriedades físicas, propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. [20]

O alumínio tem uma densidade de  $2,7 \text{ g/cm}^3$  e pode exibir excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes, incluindo a atmosfera, a água (inclusive água salgada) e muitos sistemas químicos. [20]

O sistema liga Zr-Al tem um dos diagramas de fase binários de metais de transição mais complexos: são dez fases intermédias com concentrações variando apenas cerca de 1%. Dessas fases, duas são de alta temperatura ( $\text{Zr}_5\text{Al}_3$  e  $\text{Zr}_5\text{Al}_4$ ). [23]

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Al, apresentadas na figura 6, são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr- $\beta$ )ccc e (Zr- $\alpha$ )hc, as dez fases intermetálicas:  $\text{Zr}_3\text{Al}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Al}$ ,  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$ ,  $\text{Zr}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$ ,  $\text{Zr}_5\text{Al}_4$ ,  $\text{ZrAl}$ ,  $\text{Zr}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{ZrAl}_2$  e  $\text{ZrAl}_3$ , e a solução sólida (Al)cfcc, a qual possui solubilidade máxima no Zr de 0,07 %at. A adição de Al estabiliza a fase Zr- $\alpha$ . [18]

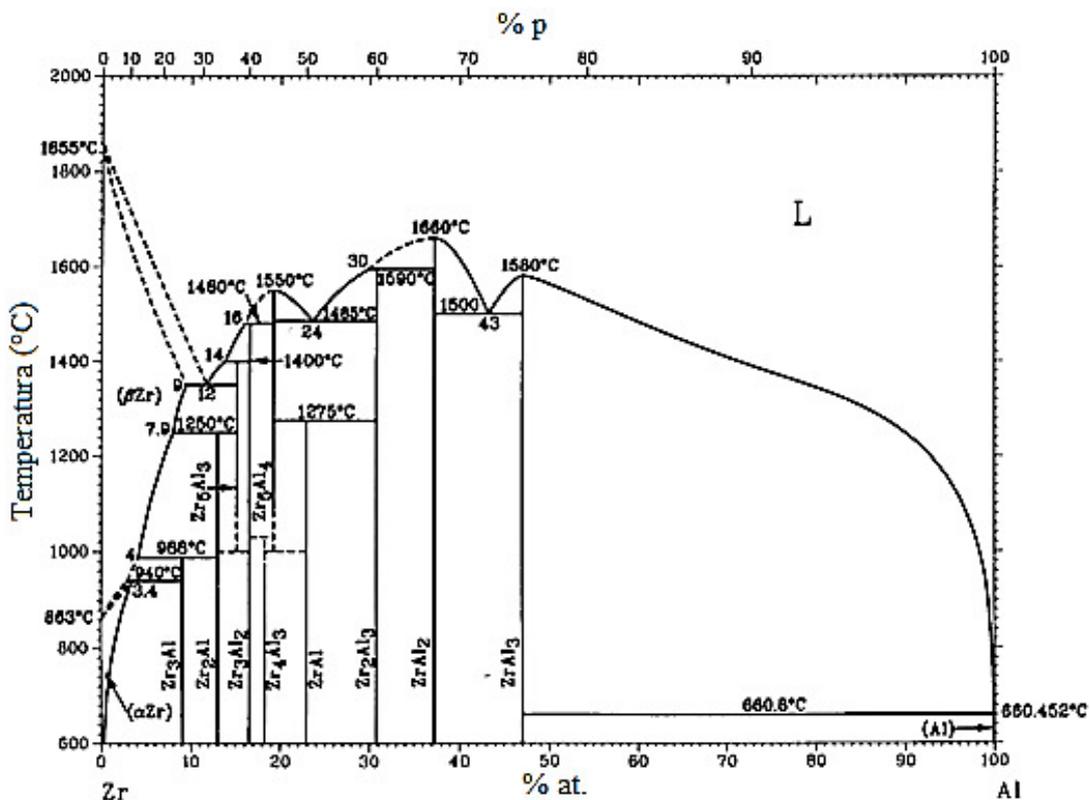


Figura 6. Diagrama de fases Zr-Al. (Adaptado de [24])

### 2.4.1.3 A adição de cobre

O cobre (Cu) é um elemento metálico de número atômico 29, densidade de  $8,93 \text{ g/cm}^3$ , ponto de fusão  $1.023 \text{ }^\circ\text{C}$ , brilho metálico, ótimo condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais. Apresenta elevada resistência à corrosão, no entanto ele pode estar sujeito à fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão em ambientes que favoreçam a formação de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). [20,25]

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Cu, apresentadas na figura 7, são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr- $\beta$ )ccc e (Zr- $\alpha$ )hc, as fases intermetálicas:  $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{CuZr}$ ,  $\text{CuZr}_2$  e a solução sólida (Cu)cfc, a qual possui solubilidade máxima no Zr de 0,12 %at. A adição de Cu estabiliza a fase Zr-  $\beta$ . [24]

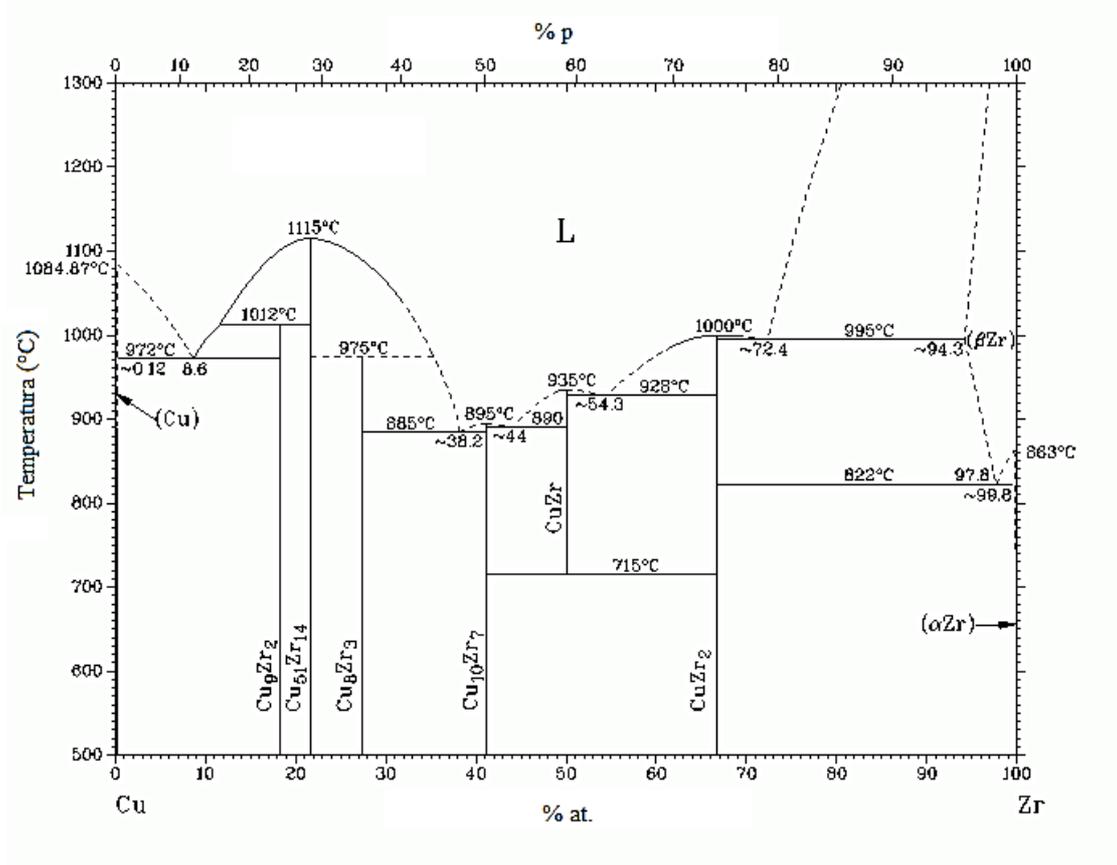


Figura 7. Diagrama Zr-Cu. (Adaptado de [24])

#### 2.4.1.4 A adição de manganês

O manganês (Mn) é um elemento metálico de número atômico 25, densidade de 7,40 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão 1.244 °C, é quebradiço, mas apresenta um alto grau de dureza. É considerado um elemento estratégico na economia mundial, pois tem amplo uso comercial. [20]

O minério de manganês é um recurso natural que ocupa papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes, ou pelo seu papel na produção de ferroligas e aço, devido às suas características físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuição da quantidade de enxofre) e desoxidante (maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro). Nos processos modernos de aciaria, é crescente o emprego de ferroligas à base de manganês. [26]

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Mn, apresentadas na figura 8, são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr-β)ccc e (Zr-α)hc, (Mn-δ)ccc, (Mn-γ)cfc, (Mn-β)cúbico, (Mn-α)cs e a fase intermetálica Mn<sub>2</sub>Zr. O Mn-α possui solubilidade máxima de 1,25 %at. no Zr. A adição de Mn estabiliza a fase Zr-β. [24]

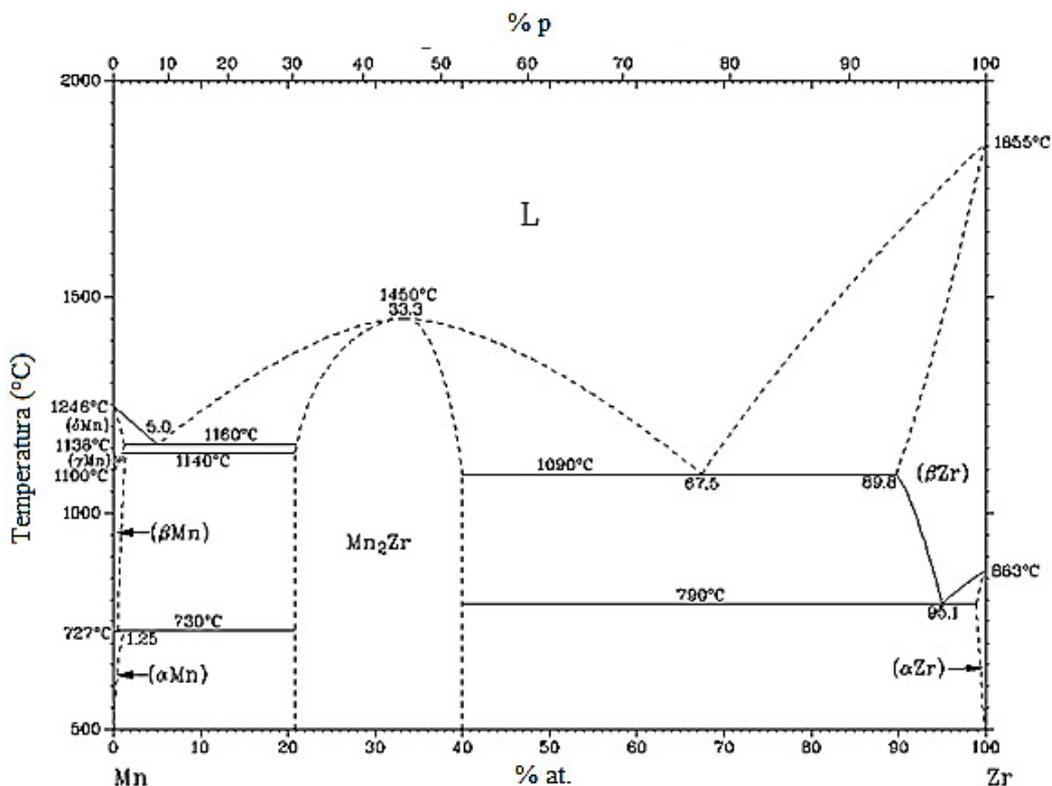


Figura 8. Diagrama Zr-Mn. (Adaptado de [24])

## 2.5 LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

A maior parte dos desenvolvimentos em ligas de zircônio é utilizada na indústria nuclear, onde as mesmas têm sido comprovadamente uma boa opção como material estrutural devido à sua baixa absorção de nêutrons (15 vezes menor que um aço inoxidável), combinação de resistência mecânica e alta resistência à corrosão em temperaturas elevadas [27]. A tabela 5 mostra duas características determinantes para a seleção de materiais para aplicação nuclear: absorção de nêutrons e resistência mecânica. A combinação desses dois fatores torna o Zr o material estrutural mais adequado para o uso em reatores nucleares.

Tabela 5. Seção de choque de absorção de nêutrons e limite de resistência de diferentes metais de base. [28]

<b>Metal</b>	<b>Seção de choque de absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite de resistência a 300 °C (MPa)</b>
Ni	0,31	1100
Ti	0,26	1000
Fe	0,17	1100
Al	0,014	90
Mg	0,005	90
Be	0,001	350
Zr	0,01	900

As ligas de zircônio para aplicação nuclear diferem das ligas utilizadas em outras aplicações pela remoção do háfnio, que está presente no minério de zircônio (zircão ou zirconita) em função da sua alta absorção de nêutrons (em torno de 2 a 5% em peso).

Vários processos foram considerados para melhorar a pureza do zircônio, mas a resistência à corrosão em temperaturas elevadas ainda era um problema devido a traços de nitrogênio. Finalmente, foi reconhecido que a pureza não era o problema, na verdade, a resistência à corrosão do material puro foi menor do que a do metal contendo impurezas como estanho, ferro, cromo e níquel. Assim foi iniciado o desenvolvimento das ligas de zircônio. [29]

Inicialmente, pensava-se que o estanho seria o melhor elemento de liga para neutralizar o efeito prejudicial do nitrogênio, devido às suas propriedades de baixa absorção de nêutrons. A primeira liga foi então denominada Zircaloy-1, contendo 2,5% Sn. Testes de longa duração em autoclave a temperaturas elevadas foram realizados neste material e verificou-se que a taxa de corrosão permaneceu estável ao longo do teste. Com o tempo, os pesquisadores descobriram que a adição de ferro, cromo e níquel melhorava a resistência à corrosão do zircônio e assim foi criada a Zircaloy-2 (Zr-1,5Sn-0,15Fe-0,05Ni-0,10Cr). No entanto, o níquel formava compostos intermetálicos (fase de Laves  $Zr_2Ni$ ) identificados como grandes absorvedores de hidrogênio (cerca de 3,5%  $H_2$ ), característica indesejável para reatores do tipo PWR, pois levava os tubos de Zircaloy ao colapso. Posteriormente foi criado o Zircaloy-3 (Zr-0,25Sn-0,25Fe), que foi imediatamente abandonado devido à baixa resistência mecânica e à baixa resistência à corrosão. [30]

A retirada do níquel e o aumento na porcentagem de ferro gerou a liga Zircaloy-4 (Zr-1,5Sn-0,24Fe-0,10Cr), que possuía uma boa resistência à corrosão em temperaturas elevadas, como o Zircaloy-2, e com a metade de acúmulo de hidrogênio. Esta liga é a utilizada em reatores PWR e BWR. [31]

O Zircaloy-2 e o Zircaloy-4 se caracterizam por uma matriz  $Zr-\alpha$ , de estrutura hexagonal compacta, contendo estanho e oxigênio em solução sólida, substitucional e intersticial, respectivamente. Os outros elementos de adição (Fe, Cr e Ni) são praticamente insolúveis na matriz e se encontram como precipitados intermetálicos do tipo fase de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  e  $Zr_2Ni$  tetragonal para o Zircaloy-2 e fase de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  para o Zircaloy-4. Eles são distribuídos aleatoriamente no interior e no contorno dos grãos. O tamanho e a distribuição desses precipitados dependem do tratamento térmico que a liga foi submetida. A figura 9 apresenta a micrografia obtida através do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) de uma chapa fina de Zircaloy-4 onde é possível observar a presença de precipitados com dimensões variadas no interior e nos contornos de grão.

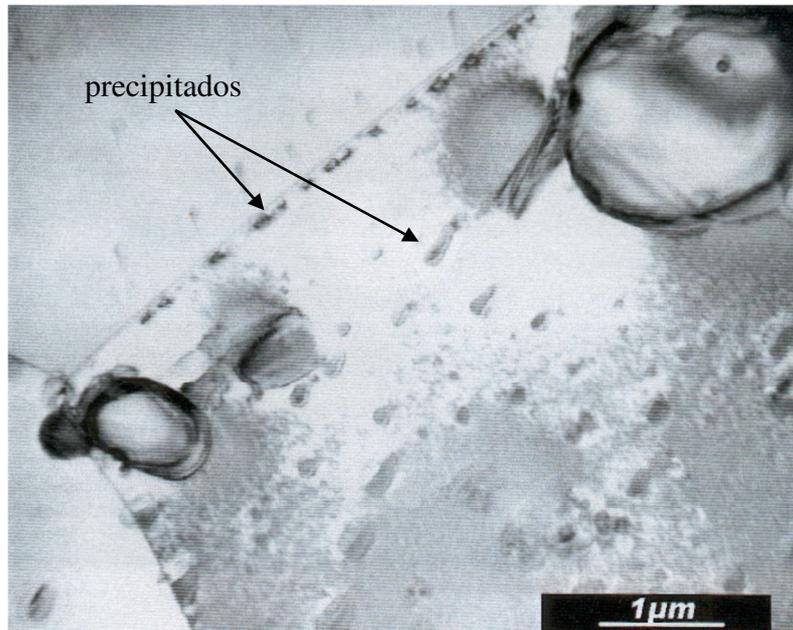


Figura 9. Micrografia obtida por MET de uma chapa fina de Zircaloy-4. (Adaptado de [32]).

Outras ligas foram desenvolvidas como a Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe, comercializada pela Westinghouse, a Zr-1Nb, desenvolvida pela Framatome-Cezus no fim dos anos 90, com melhores respostas à fluência e à corrosão e a liga Zr-2,5Nb, utilizadas em reatores CANDU.

As ligas binárias Zr-1Nb são igualmente constituídas de uma matriz Zr- $\alpha$ , contendo cerca de 0,7 % de Nb em solução sólida e precipitados de Nb- $\beta$ . Nas ligas comerciais com 1% de Nb, a fase  $\beta$  normalmente se apresenta na forma de finos precipitados esféricos, mas a morfologia destes depende das condições de processamento.

As ligas Zr-2,5Nb apresentam microestrutura bifásica, constituídas por uma matriz Zr- $\alpha$  com uma rede de Zr- $\beta$  no contorno de grão. De acordo com os tratamentos térmicos que esta liga é submetida, ela pode também conter precipitados Nb- $\beta$ . [30]

A figura 10(a) apresenta a micrografia da seção longitudinal de um tubo da liga Zr-1Nb, onde é possível observar a matriz Zr- $\alpha$  com pequenos precipitados no interior e nos contornos dos grãos. A figura 10(b) apresenta a micrografia da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, mostrando grãos equiaxiais e partículas no interior e nos contornos de grão.

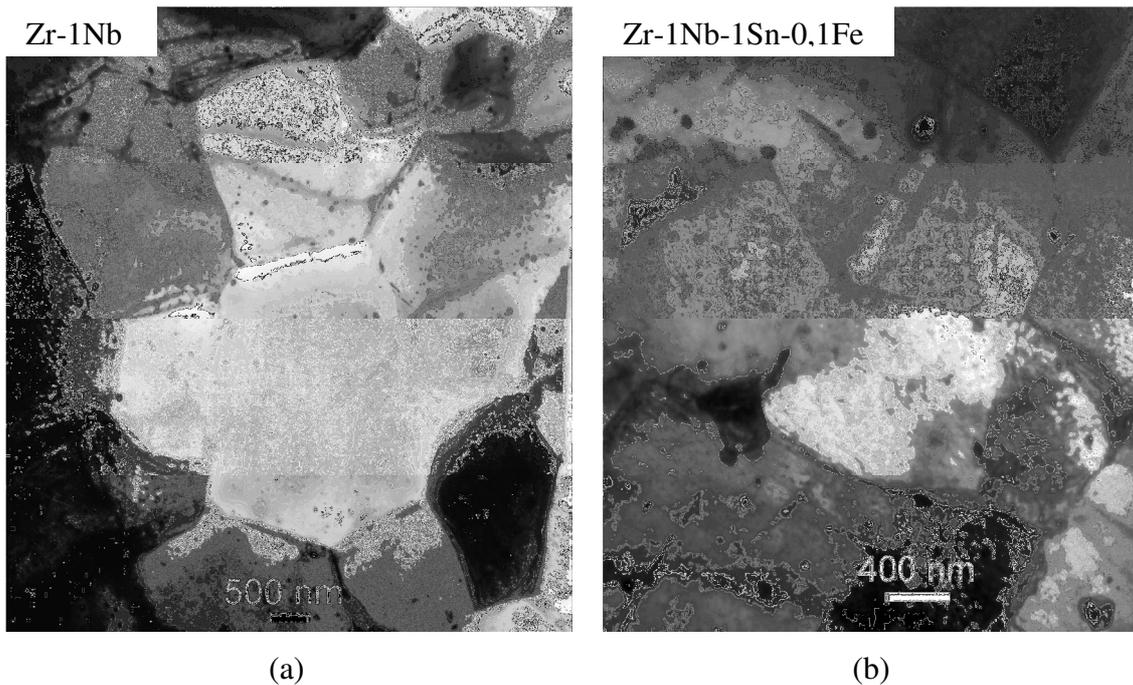


Figura 10. (a) Micrografia obtida por MET da liga Zr-1Nb mostrando a matriz Zr- $\alpha$  com pequenos precipitados no interior e nos contornos dos grãos. (b) Micrografia obtida por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, mostrando a presença de partículas no interior e nos contornos de grão. (Adaptado de [22])

A tabela 6 relaciona as composições químicas das principais ligas de zircônio para uso nuclear e os reatores que as utilizam. Os reatores PWR de Angra 1 e Angra 2 utilizam as ligas Zircaloy-4 e Zr-1Nb e há a orientação de migrar todos os componentes para a liga Zr-1Nb, sendo este um dos motivos pelo qual este trabalho estudará ligas a base de Zr-Nb.

Tabela 6. Composições químicas utilizadas comercialmente para as ligas de zircônio. [33, 34]

Liga	Elementos em peso (%)						Tipo de reator
	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	
Zircaloy-2	1,2-1,7	-	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	0,1-0,14	BWR, CANDU
Zircaloy-4	1,2-1,7	-	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,1-0,14	PWR, CANDU
Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe	1	1	0,1				PWR
Zr-1Nb	-	0,8-1,2	0,015-0,06	-	-	0,09-0,12	PWR
Zr-2,5Nb	-	2,4-2,8	<0,15	-	-	0,09-0,13	CANDU

Para aumentar a taxa de queima do combustível, tende-se a prolongar o tempo de operação dos mesmos no reator, ocasionando assim o envelhecimento das ligas de zircônio. Isso leva à queda das propriedades mecânicas dos elementos por danos causados pela radiação, oxidação e absorção de hidrogênio. Neste intuito, o desenvolvimento e aperfeiçoamento destas ligas são realizados até hoje.

## 2.6 FABRICAÇÃO DA VARETA COMBUSTÍVEL

É possível encontrar na literatura [35-38] propostas de rotas de processamento que visam a combinação de propriedades mecânicas e textura para algumas ligas de zircônio. A otimização destas rotas varia conforme a composição de cada liga, mas de um modo geral, os tubos de ligas de zircônio são fabricados usando uma rota de processo similar ao apresentado na figura 11.

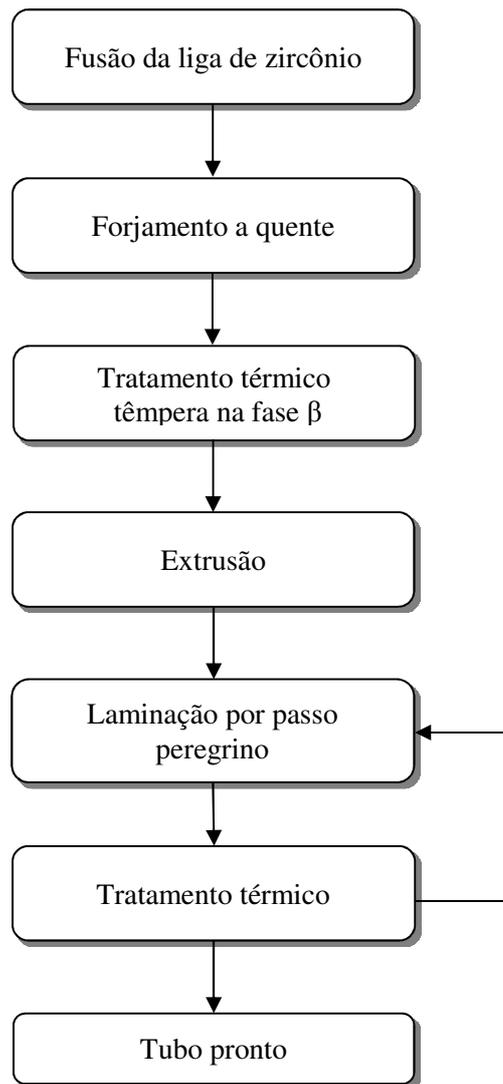


Figura 11. Etapas de fabricação de tubos de zircônio para aplicação nuclear.

O início da fabricação de varetas combustível se dá pela formação de briquetes compostos pela compactação de elementos de liga (Sn, Fe, Cr, Nb) e o zircônio esponja, para obtenção da composição desejada.

Os briquetes são soldados e fundidos num forno a arco sob vácuo. Geralmente são realizadas refusões para homogeneização da composição química.

Após a etapa de fusão ocorre o primeiro processamento, feito através do forjamento, para a redução das dimensões do lingote. O produto forjado é cortado em comprimentos menores, chamados *billets* ou palanquilhas, e é feito um furo central em cada *billet*.

Após esta etapa, é realizado um tratamento térmico, em temperaturas superiores a 1000 °C, para transformar a fase  $\alpha$  em  $\beta$ , seguido de têmpera para impedir a

transformação de fase. Este tratamento, chamado de  *$\beta$ -quenching*, gera um produto com grãos pequenos e com a microestrutura desejável para otimizar as propriedades mecânicas. Também pode ser feito um recozimento a 500 °C para adequar a microestrutura.

Para a retirada de defeitos superficiais é realizado uma usinagem na parede externa, obtendo assim, o que é chamado de TREX.

Após o forjamento, TREX passa pelo processo de extrusão à quente em temperaturas entre 675 a 800 °C para a formação de um tubo sem costura. As condições e taxas de redução utilizados na extrusão podem variar de acordo com o fabricante.

O produto da extrusão é laminado por um processo chamado passo peregrino. Este processo consiste em passar o material por cilindros e uma matriz central para a redução do diâmetro e da espessura da parede concomitantemente. A redução obtida nesta operação é de 25 a 75%. Esta operação pode ser repetida diversas vezes até que as dimensões necessárias sejam alcançadas. O material produzido por esse processo experimenta uma deformação homogênea e, como resultado, possui uma microestrutura uniforme. [36]

Após a laminação pode ser feito um recozimento a vácuo (a temperatura de cerca de 700 °C). O recozimento final controla a microestrutura do produto. A 480 °C, a maior parte do trabalho a frio introduzido no processo anterior é mantida, mas parte da tensão interna criada pela deformação é reduzida (recuperação). A 560 °C, o trabalho a frio é completamente removido e os grãos voltam a ser equiaxiais (microestrutura totalmente recristalizada). [39]

Tanto no processo de extrusão quanto nas reduções a frio, a recristalização dinâmica e a recuperação são os mecanismos dominantes que levam às mudanças na microestrutura [40]. Portanto, a produção de tubos para aplicação nuclear exige um grande controle do processamento termomecânico para que a textura cristalográfica e as orientações preferenciais corretas sejam desenvolvidas. [41]

## 2.7 A MICROESTRUTURA EM FUNÇÃO DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

Cada etapa de processamento das ligas de zircônio tem um papel importante na determinação da microestrutura do produto final.

Na indústria, as ligas de zircônio são trabalhadas a quente nos campos  $\alpha$ ,  $\beta$  ou no campo bifásico ( $\alpha+\beta$ ), dependendo da composição da liga e dos requisitos de microestrutura e propriedades mecânicas. A diferença na estrutura do cristal, associado à alta difusividade na fase  $\beta$ , promove o processo de recuperação, recristalização e deformação difusional em baixas temperaturas e altas taxas de deformação na fase  $\beta$ , quando comparado à fase  $\alpha$ . Conseqüentemente, a deformação destas fases quando submetidas à deformação a quente são diferentes e isso determina a evolução da microestrutura no produto para a próxima etapa de processamento. De um modo geral, as mudanças estruturais importantes que ocorrem em função do trabalho a quente são a recuperação e a recristalização, que torna o material mais dúctil. [18]

A figura 12 mostra as microestruturas típicas, nas direções longitudinal e transversal, da liga Zr-2,5Nb submetida à extrusão a quente, realizada no campo de fases ( $\alpha+\beta$ ). Nas imagens obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (figuras 12(a) e (b)), a fase  $\beta$  (mais clara) forma cordões descontínuos, separados pela fase  $\alpha$ . A micrografia por MET (figuras 12(c) e (d)) das direções longitudinal e transversal revelam que as unidades alongadas da fase  $\alpha$  são compostas de grãos finos aproximadamente equiaxiais, separados por um filme fino da fase  $\beta$ . A combinação de alta resistência e boa ductilidade das ligas Zr-2,5Nb é proveniente dessa estrutura na forma de fibras finas de ( $\alpha+\beta$ ). [40]

Após o processamento a quente, as ligas de zircônio são submetidas ao trabalho a frio que determinam a microestrutura do produto final. Este processo tem como característica submeter o material a uma deformação heterogênea. Neste caso, a maioria dos grãos é fragmentada, ou seja, ocorre a formação de contornos de alto ângulo e alta densidade de discordâncias. [42]

Para algumas ligas é necessário realizar tratamentos térmicos após o trabalho a frio com o objetivo de obter uma estrutura recuperada/recozida e grãos coalescidos. O segundo tratamento térmico produz uma microestrutura equiaxial e totalmente recristalizada e o terceiro resulta em uma microestrutura parcialmente recristalizada. [42]

Zr-2,5Nb

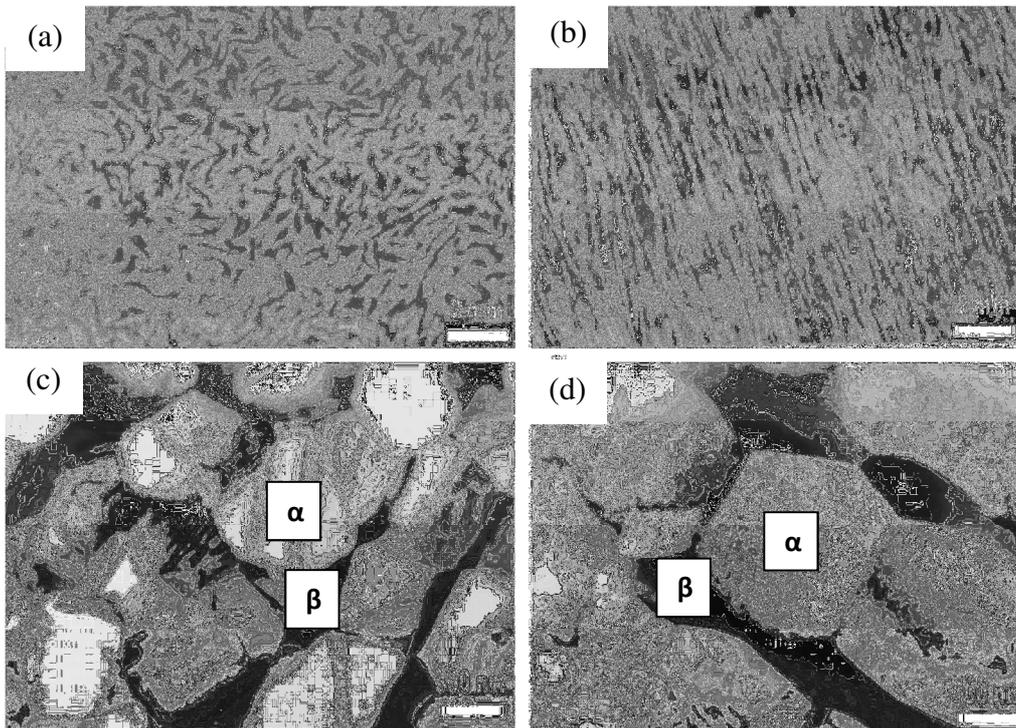


Figura 12. Imagens de MEV e MET da microestrutura ( $\alpha+\beta$ ) de um tubo extrudado a quente da liga Zr-2,5Nb: (a) morfologia alongada na direção longitudinal (MEV), (b) morfologia seriada na seção transversal (MEV), (c) e (d) grãos da fase  $\alpha$  recristalizados dinamicamente na direção longitudinal e transversal, respectivamente (MET). (Adaptado de [40])

Além da microestrutura final, outra característica é determinante para o desempenho em serviço destas ligas: a textura. O desenvolvimento de uma textura cristalográfica durante o processamento termomecânico pode ser dividida em duas partes: a primeira sendo produzida durante a operação de trabalho a quente e a segunda, resultante do trabalho a frio e das etapas de tratamentos térmicos intermediários. A estrutura cristalina anisotrópica da fase  $\alpha$  torna o material bastante sensível ao desenvolvimento da textura, o que contribui significativamente para a anisotropia das propriedades mecânicas e físicas do produto final.

## 2.8 PRINCIPAIS FATORES QUE REDUZEM A VIDA EM SERVIÇO DE TUBOS DE ZIRCÔNIO

Durante a operação do reator nuclear, diversos fatores limitam a vida útil do elemento combustível, como a corrosão, fragilização pelo hidrogênio, trincamento retardado pela formação de hidreto, temperatura e radiação (tabela 7).

Tabela 7. Fatores que reduzem o tempo em serviço do elemento combustível. [43]

<b>Fatores</b>	<b>Características que reduzem a vida em serviço do elemento combustível</b>
Radiação	Mudança nas propriedades mecânicas
Absorção de hidrogênio	Formação de hidreto, fragilização e trincamento retardado pelo hidreto
Corrosão	Mudança na espessura da parede das varetas
Fluência pelo efeito da temperatura e da radiação sob carregamento estático	Mudança no tamanho das varetas

### 2.8.1 Oxidação do zircônio

A figura 13 mostra o diagrama de fase Zr-O, onde podemos identificar como pontos principais: a reação peritética ( $L + hc \leftrightarrow ccc$ ), fusão ( $L \leftrightarrow hc$ ) e o eutético ( $L \leftrightarrow hc + \gamma ZrO_2$ ). Os compostos  $ZrO_{2-x}$  apresentam variações no grau de estequiometria, (onde  $0 < x < 0,44$ ). Existem três fases de óxidos de zircônio: a fase  $\gamma ZrO_{2-x}$ , de estrutura cúbica, a fase  $\beta ZrO_{2-x}$ , de estrutura tetragonal e a fase  $\alpha ZrO_{2-x}$ , de estrutura monoclinica. Um campo de duas fases  $ZrO_2 + O$  pode existir em composições acima de 66,6 %at. [15]

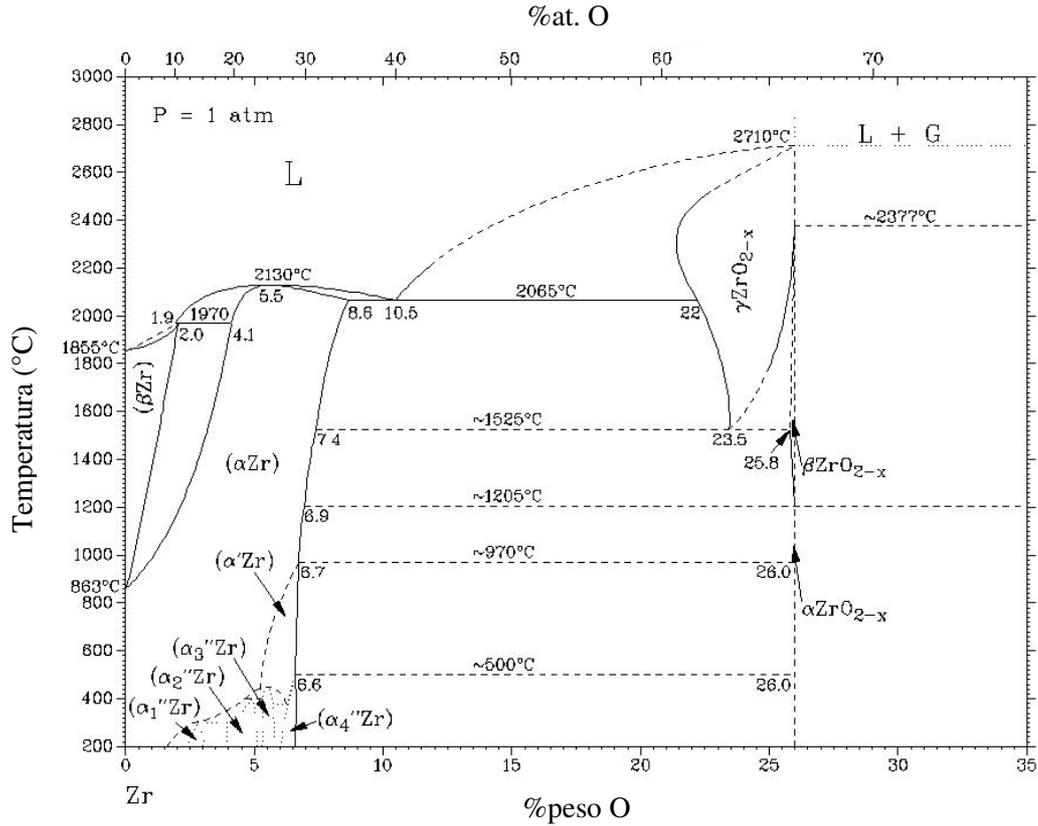


Figura 13. Diagrama de fase Zr-O. (Adaptado de [24])

O zircônio e suas ligas são muito reativos e apenas o contato com o oxigênio presente no ar é capaz de gerar uma fina camada de óxido na superfície.

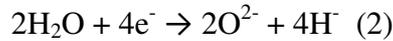
Em temperaturas intermediárias (> 200 °C), o óxido formado aumentará sua espessura como resultado da difusão do oxigênio através da camada de óxido já existente, para produzir mais camadas de ZrO<sub>2</sub> na interface metal-óxido. No caso dos reatores PWR, o líquido refrigerante que entra em contato com as ligas de zircônio é água, então as moléculas de água são dissociadas na interface óxido/ambiente pelos elétrons do processo de oxidação, que se difundem no sentido contrário aos íons de oxigênio. Os átomos de hidrogênio resultantes deste processo podem recombinar para formar moléculas de hidrogênio em solução na água, mas alguns deles podem se difundir no metal. [44]

As reações eletroquímicas que descrevem o processo de oxidação são apresentadas a seguir.

Reação anódica:



Reação catódica:



O óxido formado na liga de zircônio pelo contato com ar consiste em uma matriz de grãos aproximadamente equiaxiais de  $\text{ZrO}_2$ , com orientações referentes aos grãos de zircônio no qual eles se formaram. Estes cristalitos têm aproximadamente 2 nm de diâmetro e podem ser cúbicos ou tetragonais. Em temperaturas elevadas, algumas dessas orientações cristalinas crescem como matrizes colunares. As orientações preferenciais dos cristalitos são aquelas que irão minimizar a tensão em função da mudança de volume da transformação Zr para  $\text{ZrO}_2$ . [44]

Na interface óxido/ambiente, os cristalitos se transformam em zircônia monoclinica, com grãos equiaxiais. Esta transformação ocorre quando as tensões não são elevadas o suficiente para estabilização da fase tetragonal. A transformação de tetragonal para monoclinico gera, inevitavelmente, microtrincas no óxido, devido à alteração de volume associada à mudança de fase e aumenta a área de contornos de grãos e/ou caminhos de difusão por curto-circuito no  $\text{ZrO}_2$ .

Os precipitados também contribuem para a geração de tensões adicionais na camada de óxido. Quando a oxidação ocorre, os precipitados não são oxidados ao mesmo tempo que o metal. Primeiramente, eles são incorporados no óxido como precipitados intermetálicos, e atingida uma certa distância da interface metal/óxido, são progressivamente oxidados [45]. Desta maneira, o Fe, o Cr e o Zr dos compostos intermetálicos são oxidados na camada de  $\text{ZrO}_2$ . Quando a expansão de volume ocorre na  $\text{ZrO}_2$ , a camada de  $\text{ZrO}_2$  é destruída pelas altas tensões locais e ocorre a transformação para finos grãos equiaxiais. [45]

O tratamento termomecânico durante a fabricação dos tubos de Zircaloy também afeta a composição e o tamanho dos precipitados. Os precipitados que são muito pequenos são rapidamente oxidados. Por outro lado, grandes precipitados demoram mais para serem oxidados, mas são menos efetivos na estabilização da zircônia tetragonal. As ligas de zircônio podem melhorar sua resistência à corrosão de acordo com o tamanho dos precipitados. [46]

### 2.8.2 Corrosão sob atrito

A corrosão sob atrito ocorre quando duas superfícies metálicas, em contato e sob carga, são submetidas a pequenos deslizamentos relativos, originados comumente por vibrações (também chamado de *fretting corrosion*).

Como requisito necessário para este tipo de corrosão, a interface do metal deve estar sujeita à carga. O mecanismo do fenômeno está ligado ao desgaste mecânico. A ação do contato entre as superfícies resulta no aparecimento constante de novas superfícies, que entram em contato com agente corrosivo. Esta falha é geralmente caracterizada por uma área desgastada pelo atrito ou com uma perfuração [47]. A sua localização é próxima à placa de apoio ou grades espaçadoras inferiores.

O fator determinante para a ocorrência deste fenômeno é a vibração do conjunto de varetas que ocorre em função da reação de fissão nuclear. Esta vibração provoca o atrito entre as varetas e as grades espaçadoras, favorecendo a corrosão sob atrito. A ação de controle cabível para este caso é a substituição da vareta danificada.



Figura 14. Danos causados pelo atrito entre a vareta combustível e a grade espaçadora. (Adaptado de [48])

### 2.8.3 Corrosão sob tensão

Na corrosão sob tensão tem-se a deterioração de materiais devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas em meios corrosivos. Quando isso ocorre, observa-se a fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e da corrosão.

O tempo necessário para ocorrer corrosão sob tensão em um material depende [47]:

- da tensão
- da concentração ou natureza do meio corrosivo
- da temperatura
- da estrutura e composição do material

O mecanismo que caracteriza este tipo de corrosão envolve duas etapas: a nucleação e a propagação da trinca, que podem gerar fraturas intergranulares ou transgranulares nos materiais envolvidos no processo.

Nas varetas de um elemento combustível podem ocorrer dois casos de corrosão sob tensão: um ocasionado pela interação do combustível com vareta de zircônio e outro ocasionado pelo contato do tubo de Zr com o líquido refrigerante. Neste item será explorado um exemplo de corrosão sob tensão pela interação do combustível com a vareta de zircônio, também chamado de *pellet-clad interaction*.

A interação entre a pastilha e o tubo ocorre durante a partida ou ajuste de temperatura do reator nuclear como resultado de uma tensão gerada pela expansão da pastilha de combustível na presença dos produtos da fissão nuclear. Esse efeito é associado a gradientes de temperatura locais que são gerados durante a operação, conforme mostra a figura 15.

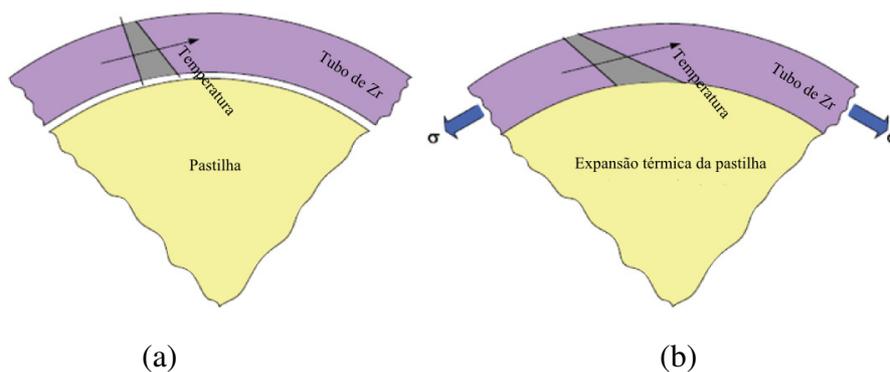
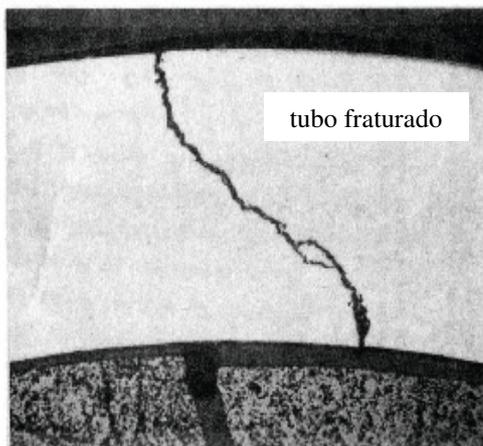


Figura 15. Condição do elemento combustível. (a) antes do aquecimento e (b) durante o aquecimento. (Adaptado de [49])

A trinca sempre se inicia na superfície interna da vareta e se propaga através da parede rapidamente, conforme mostra a figura 16.



trinca originada na parede na parede interna do tubo

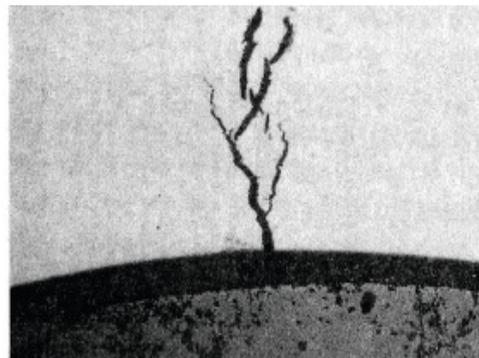


Figura 16. Corrosão sob tensão proveniente da interação entre o combustível e a vareta. (Adaptado de [50]).

#### 2.8.4 Danos causados pelo hidrogênio

Durante a operação do reator, a reação metal-água (equações 1 e 2) na superfície externa da vareta combustível introduz hidrogênio no metal. A captação de hidrogênio é comumente identificada como o maior contribuinte para a redução da resistência à fratura de varetas durante os ciclos de aquecimento dos reatores nucleares. [51]

O processo de absorção do hidrogênio, de maneira geral, pode ser dividido em quatro etapas [52]:

1. Adsorção física do gás  $H_2$  na superfície metálica;
2. Dissociação do  $H_2$ ;
3. Penetração através da superfície;
4. Difusão no metal.

As moléculas de hidrogênio ( $H_2$ ) aderem na superfície do metal e separam-se em átomos de hidrogênio (H). Após a dissociação, os átomos de H ultrapassam uma camada superficial de passivação, formada principalmente por óxidos, já existente no material. O tempo necessário para essa camada de óxido ser superada, chama-se tempo de incubação. Nesta etapa, o consumo de H é relativamente baixo e depende da temperatura e pressão do sistema e das propriedades da camada passivadora formada no metal. [53]

A absorção de hidrogênio pelas ligas de zircônio causa endurecimento por solução sólida intersticial. O átomo de hidrogênio, por ser muito pequeno, tende a ocupar interstícios da rede cristalina do zircônio (figura 17). Em geral, o hidrogênio tem preferência pelos sítios tetraédricos para os metais cúbicos de corpo centrado (ccc) e octaédricos para os metais hexagonais compactos (hc). [54]

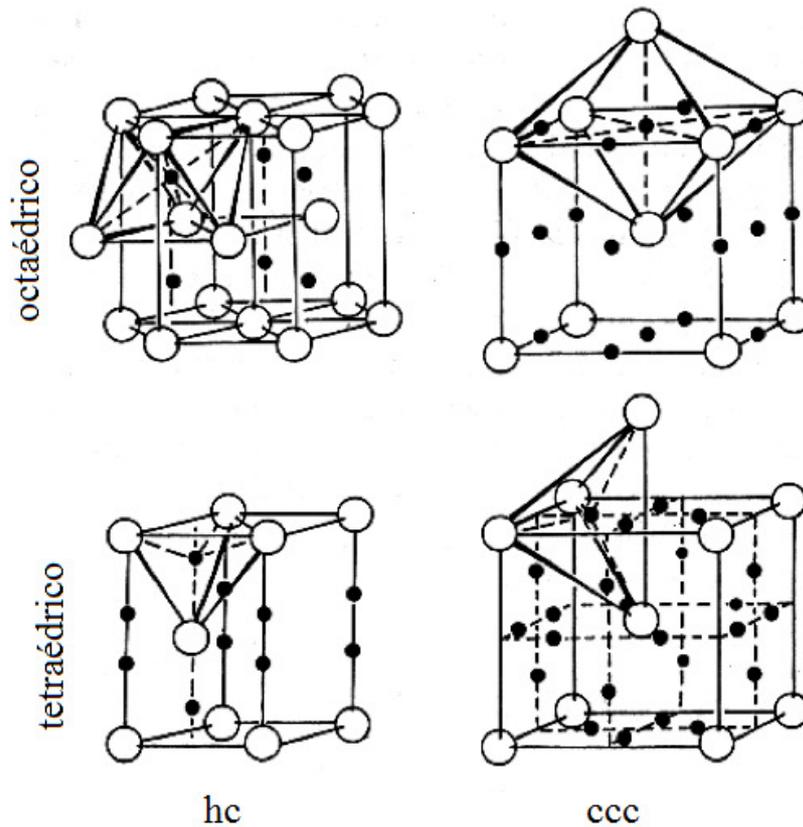


Figura 17. Locais intersticiais octaédricos e tetraédricos para o hidrogênio na estrutura cristalina hc e ccc. (Adaptado de [54])

No entanto, o hidrogênio absorvido tem uma solubilidade muito limitada em ligas de zircônio, sendo menos que 1 ppm a temperatura ambiente e cerca de 80 ppm a 300 °C. Logo, sempre que esse limite é excedido, o hidreto de zircônio é precipitado, conforme diagrama de fases Zr-H apresentado na figura 18. Como o hidreto é uma fase frágil, a sua presença no material influencia as propriedades mecânicas. [40]

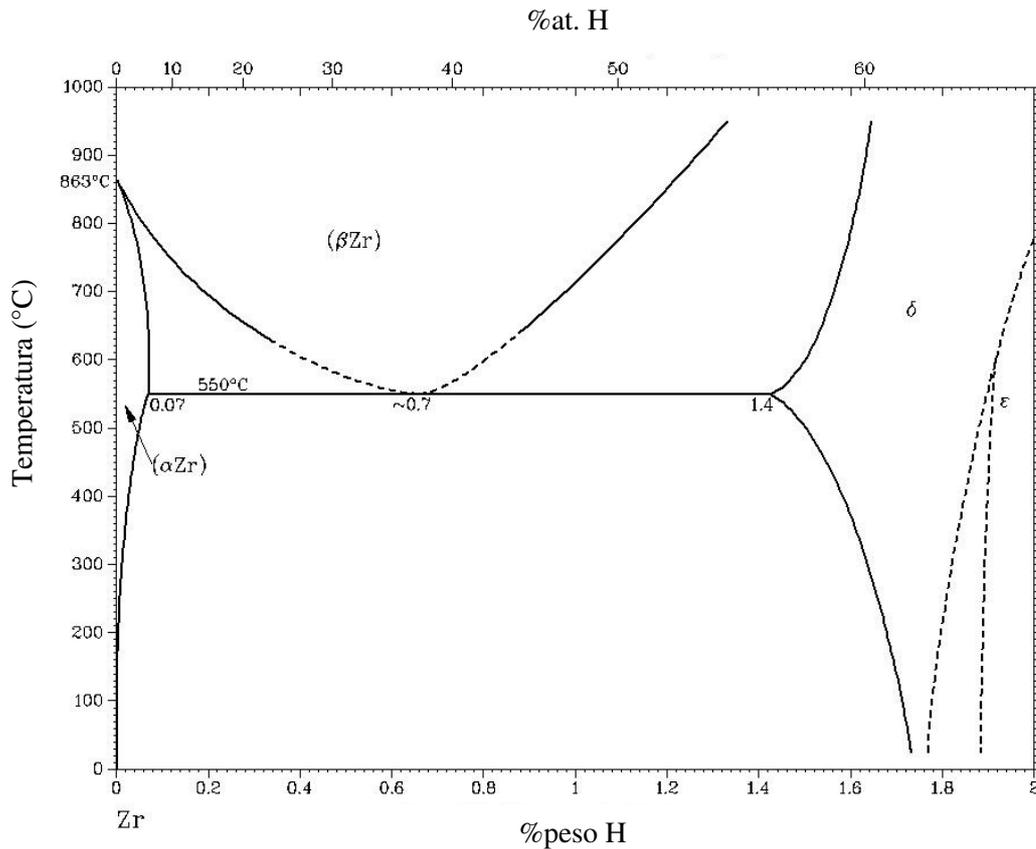


Figura 18. Diagrama Zr-H. (Adaptado de [24])

O diagrama de equilíbrio de fases mostra duas formas alotrópicas do zircônio: Zr- $\alpha$  (hc) e Zr- $\beta$  (ccc). Nele podem ser observadas diferentes fases em equilíbrio existentes no sistema Zr-H. Para temperaturas inferiores a 500 °C, inicialmente o hidrogênio acomoda-se nos sítios intersticiais da matriz do Zr- $\alpha$ . À medida que a quantidade de hidrogênio aumenta, o limite de solubilidade é atingido e observa-se a coexistência das fases Zr- $\alpha$  e hidretos- $\delta$ . A concentração de hidreto- $\delta$  aumenta até que ocorra sua transformação total. Concentrações elevadas de hidrogênio favorecem a estequiometria  $ZrH_2$  dos hidretos- $\epsilon$ . [43]

A adição de elementos de liga modifica o equilíbrio zircônio-hidrogênio. Assim, sistemas ternários ou de mais elementos podem sofrer variações nas temperaturas de transformação, na solubilidade do hidrogênio em Zr e nas fases presentes. [22]

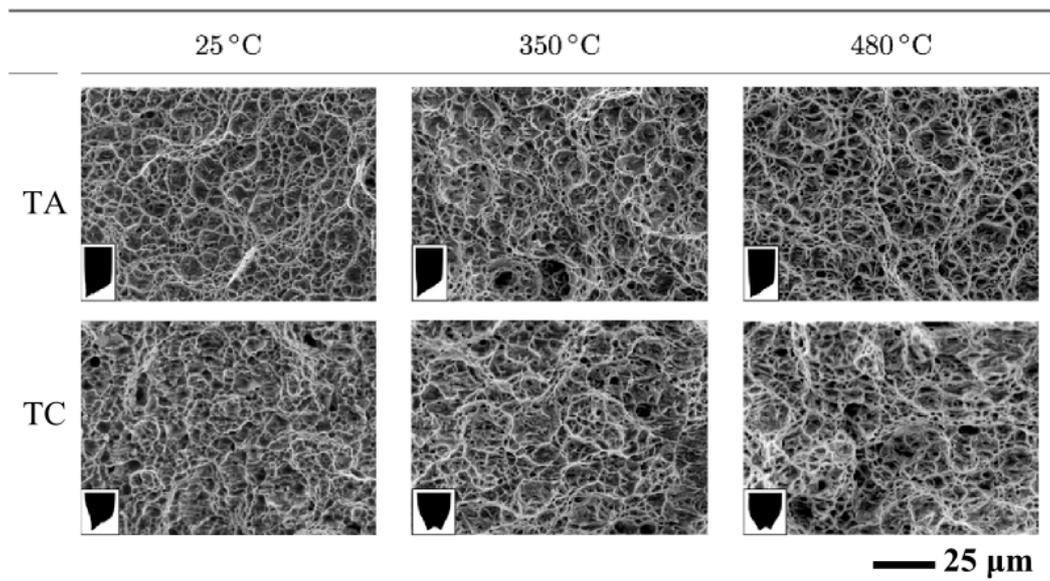
Como os elementos estruturais presentes no núcleo do reator refrigerado a água se encontram, em geral, submetidos a tensões mecânicas triaxiais, à radiações e ao ataque químico do refrigerante utilizado, o tamanho, a orientação e a quantidade de hidretos na matriz do metal base passam a ser informações fundamentais para avaliar o potencial de degradação desses materiais. Outro aspecto a ser considerado é que a

operação contínua de combustíveis falhados pode levar à degradação e induzir a liberação de quantidades adicionais de produtos radioativos para o líquido refrigerante. [27]

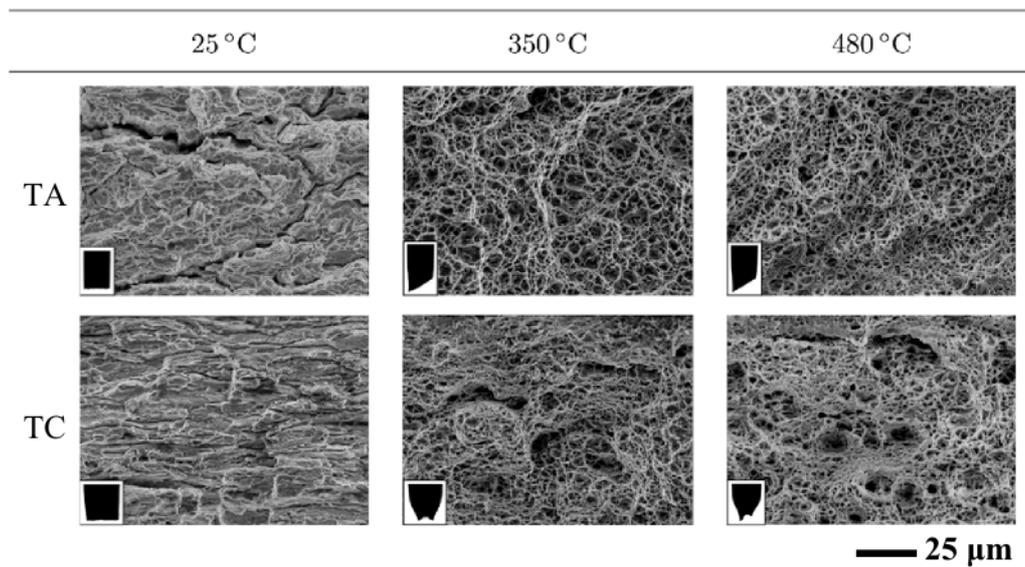
Um exemplo do efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas de uma liga de Zircaloy-4 pode ser visto na figura 19. As fractografias da figura 19(a) mostram que as amostras sem a presença de hidretos apresentam fratura de aspecto dúctil em todas as condições de ensaio. Em contrapartida, a figura 19(b) apresenta a superfície de fratura das amostras contendo hidretos.

No teste realizado à temperatura ambiente, é possível observar na superfície de fratura a presença de grandes vazios e trincas secundárias perpendiculares à direção de carregamento. Esses vazios correspondem a hidretos fraturados. A superfície de fratura tem aparência mista com pequenos *dimples* dentro das regiões dúcteis e regiões frágeis, onde ocorreu a fratura do hidreto. O perfil da fratura ao longo da espessura mostra um aspecto de zig-zag com vazios primários separados por um plano inclinado a cerca de 45° da direção do carregamento principal. A formação de hidretos afeta significativamente os mecanismos de deformação, promovendo o trincamento pela formação de hidreto.

Para as amostras testadas a 350 °C, quase não se observam hidretos trincados na superfície de fratura. A fragmentação dos hidretos desapareceu a 480 °C. Isso pode ser atribuído ao decréscimo da resistência da matriz e um aumento na ductilidade do hidreto com o aumento da temperatura. Similarmente ao material não hydrogenado, as superfícies de fratura do material com a presença de hidretos nas temperaturas de 350 °C e 480 °C estão cobertas de *dimples* dúcteis. Por outro lado, os *dimples* são menores e em maior número para amostras com a presença de hidreto do que para materiais não hydrogenados. A reação do hidrogênio com os precipitados  $Zr(Fe,Cr)_2$  durante a absorção de hidrogênio pode aumentar o volume de precipitados. Conseqüentemente, a criação de vazios em torno do  $Zr(Fe,Cr)_2$ , provavelmente é favorecida nos casos do material sem a presença de hidrogênio. [51]



(a)



(b)

Figura 19. Superfícies de fratura de amostras tracionadas na direção axial (TA) e na direção circunferencial (TC), nas condições (a) sem hidrogênio e (b) hydrogenada a 1.200 ppm em peso. (Adaptado de [51])

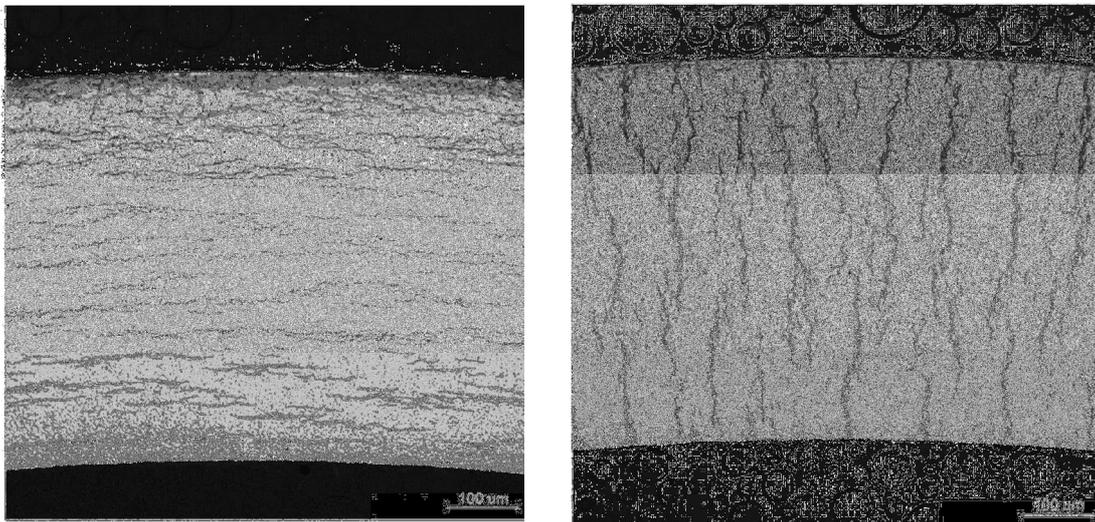
As fraturas ocorridas em materiais em serviço em função da formação de hidretos podem ser classificadas em dois mecanismos: fragilização por hidretos radiais (*radial hydride embrittlement*) e trincamento retardado pelo hidretos (*delayed hydride cracking*).

#### 2.8.4.1 Fragilização por hidretos radiais

A precipitação dos hidretos é deletéria às propriedades mecânicas da liga não só pela concentração de hidrogênio, mas também pela distribuição, morfologia e notadamente da orientação dos hidretos em relação à tensão aplicada. [55]

A orientação dos hidretos é um dos maiores fatores que determinam o tempo de vida útil das varetas combustíveis. Ela é um resultado da interação de duas forças: a primeira é a orientação induzida pelo processamento termomecânico e a segunda é a orientação inicial, alterada pelo estado de tensões atuantes na matriz de zircônio durante a formação dos hidretos. Hidretos tendem a se formar perpendicularmente à tensão trativa e paralelamente à uma tensão compressiva. Portanto, a orientação dos hidretos nas ligas de zircônio durante a operação é um resultado das tensões atuantes na orientação inicial do componente. [56]

A textura final das ligas de zircônio exerce grande influência na orientação dos hidretos. Nas varetas combustíveis, os hidretos tendem a formar placas paralelas ao plano basal com orientação (0002). Quando o plano basal está paralelo à superfície dos tubos, as placas de hidreto serão formadas preferencialmente nesta orientação (hidretos circunferenciais), evitando a precipitação dos mesmos na direção da espessura (hidretos radiais) [57]. Os hidretos radiais e circunferenciais são mostrados na figura 20.



(a)

(b)

Figura 20. Orientação dos hidretos no Zircaloy-4 (a) hidretos circunferenciais e (b) hidretos radiais. (Adaptado de [55])

Os hidretos radiais são extremamente deletérios às propriedades mecânicas. Esses hidretos funcionam como pontos nucleadores de trincas: as trincas partem dos hidretos e, quando orientados radialmente, estas se propagam na espessura do material, levando à fratura prematura do tubo. Como a maioria das tensões são na direção circunferencial, a interface entre os hidretos e a matriz para o último caso (hidretos ao longo da direção radial) levam à fragilização enquanto que os hidretos circunferenciais são comprimidos, reduzindo o problema. [29]

A textura desejável seria aquela em que a maior parte dos polos basais (0001) ou (0002) estivessem paralelos à superfície do tubo e, que resultasse na precipitação de hidretos orientados preferencialmente na direção circunferencial. [22]

#### 2.8.4.2 Trincamento retardado induzido pelos hidretos

A primeira confirmação prática do mecanismo de trincamento retardado por hidretos foi na liga Zr-2,5Nb, usada no reator do tipo CANDU [58], no qual as trincas foram encontradas na zona afetada pelo calor de uma solda entre a vareta e seu tampão, após meses armazenada em temperatura ambiente. Um fator que contribuiu para esse fenômeno foram as altas tensões residuais de tração da solda, que possibilitaram nucleação de trincas. As trincas iniciaram na superfície interna e cresceram em uma série de bandas, radialmente e axialmente, por trincamento retardado por hidreto. [58]

O trincamento retardado por hidretos, geralmente conhecido na literatura como DHC (*delayed hydride cracking*), é um mecanismo de crescimento sub-crítico de trinca dependente do tempo e comum ao zircônio e a outras ligas formadoras de hidreto.

O processo ocorre da seguinte maneira: o hidrogênio em solução se difunde para a zona plástica na ponta da trinca, precipitando-se como um hidreto frágil. Quando os precipitados atingem uma condição crítica, relacionada ao tamanho e ao fator de intensidade de tensão aplicado, estes se rompem por clivagem e a trinca se propaga em uma distância aproximadamente do comprimento do hidreto. Em seguida, a trinca atinge a interface com a matriz dúctil, parando a sua propagação. Na ponta dessa trinca propagada, novos hidretos se precipitam e o processo recomeça, até que a trinca atinja um comprimento crítico que leve à falha da estrutura metálica [58]. O processo e as etapas de propagação da trinca estão ilustrados na figura 21.

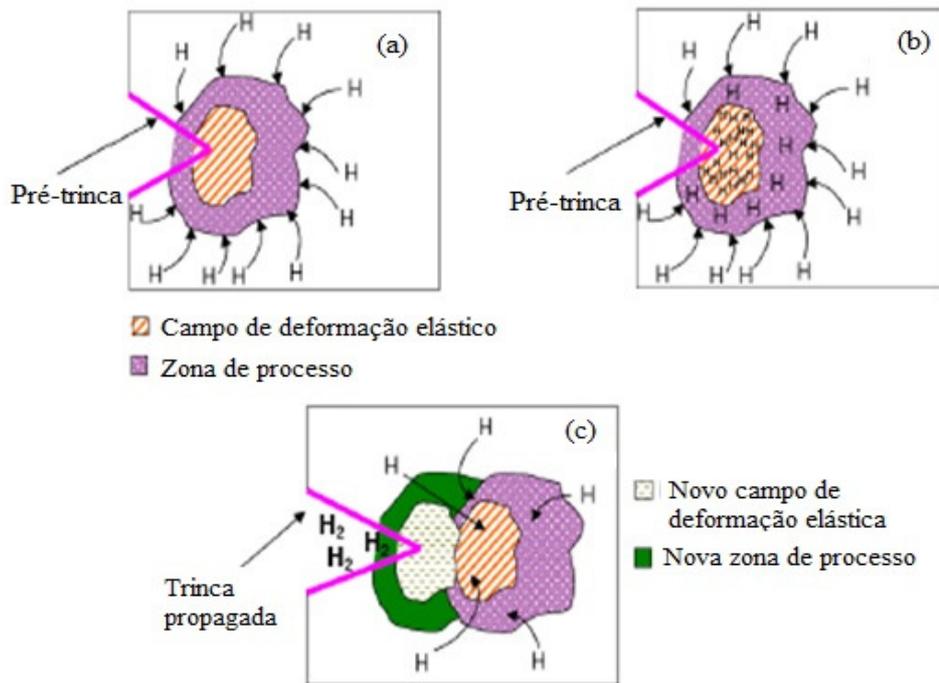


Figura 21. Estágios de propagação da trinca. (a) difusão do hidrogênio para a zona plástica de uma trinca existente; (b) precipitação de hidretos frágeis na ponta da trinca e (c) propagação da trinca e precipitação de hidretos na ponta da trinca propagada. (Adaptado de [59])

### 2.8.5 Danos causados pela radiação

Diversos problemas são causados quando um material se encontra exposto à radiação devido ao aumento da concentração de defeitos ocasionados pela mesma. A colisão elástica de uma partícula com um átomo da rede promove o seu deslocamento para um interstício, gerando uma lacuna e um átomo auto-intersticial.

No Zircaloy, o aumento na concentração de lacunas pelo bombardeio de nêutrons afeta principalmente a solubilidade de hidrogênio na liga. Assim, uma absorção contínua de hidrogênio levaria em dado momento à precipitação de hidretos frágeis. Além disso, em altas temperaturas, as lacunas podem agregar-se formando vazios em geral nos contornos tríplices de grãos, que causam mudanças importantes e não desejáveis nas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão. [60]

Outro efeito é a amorfização dos precipitados  $Zr(Cr,Fe)_2$  e  $Zr_2(Ni,Fe)$  formados nas ligas Zircaloy-2 e Zircaloy-4. Esses precipitados estão sujeitos à mudanças de fases e composicionais induzidos pela radiação durante operação em reatores nucleares,

podendo ocorrer a amorfização, acompanhada de uma redução do percentual de Fe e até de Cr no precipitado. [61,62]

As mudanças induzidas pela radiação na estrutura, morfologia e distribuição dos precipitados são muito dependentes da temperatura de irradiação e podem ser divididas em três regimes de temperatura: baixa temperatura (até 80 °C), onde as partículas se tornam amorfas, mas sem alterações significativas da composição; temperaturas intermediárias (em torno de 300 °C), onde as partículas de  $Zr_2(Ni,Fe)$  permanecem cristalinas enquanto que as de  $Zr(Cr,Fe)_2$  se tornam amorfas em função da diminuição preferencial de Fe na periferia (contorno externo) das partículas que é coincidente com uma transição de fase cristalino-amorfa; e altas temperaturas (360-430 °C), onde todas as partículas permanecem cristalinas embora o  $Zr(Cr,Fe)_2$  apresente sinais de fragmentação na interface com a matriz. [62]

A figura 22 mostra o efeito da transformação de fase amorfo-cristalina, resultante do esgotamento preferencial do Fe das partículas intermetálicas  $Zr(Cr,Fe)_2$  irradiadas com nêutrons em temperatura em torno de 300 °C. A frente amorfo-cristalina inicialmente avança para o interior da interface matriz-precipitado a uma taxa que é proporcional à fluência de nêutrons, exceto quando descontinuidades estão presentes dentro do precipitado onde a taxa de avanço é mais rápida. [62]

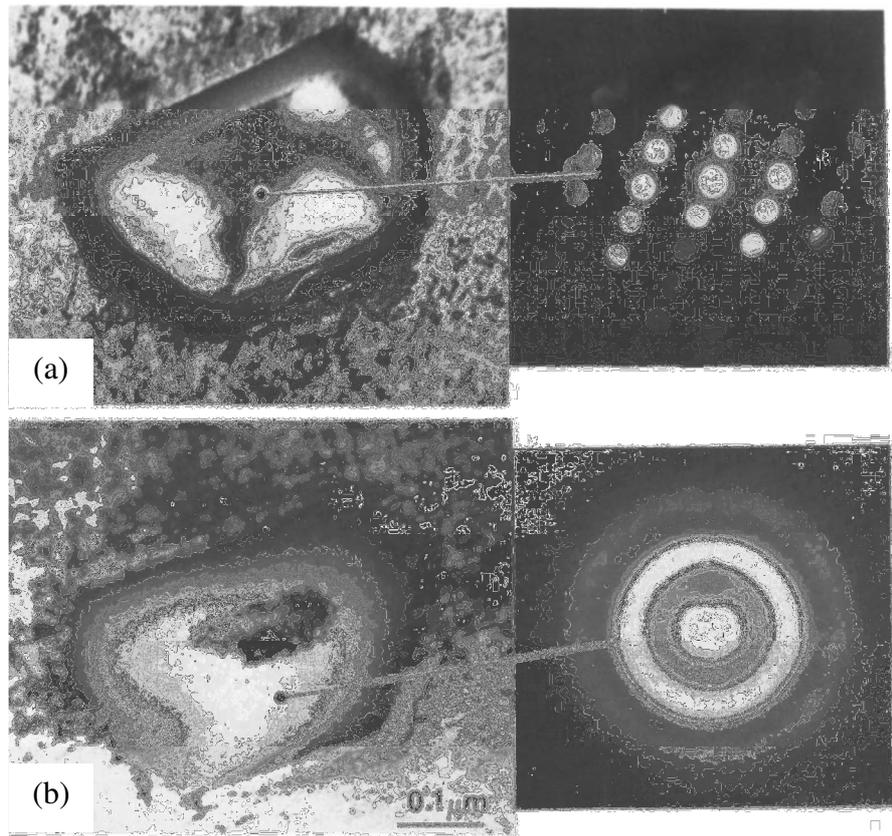


Figura 22. Transformação cristalina-amorfa de precipitados  $Zr(Cr,Fe)_2$  em Zircaloy-4 sob irradiação de nêutrons a 300 °C. (a) precipitado cristalino e (b) precipitado amorfo. (Adaptado de [62])

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste estudo foram realizadas fusões de ligas de zircônio de composições  $Zr(0,8Nb-0,2M)$ , onde M é o segundo elemento de liga. Os requisitos para a liga final são: elementos em solução sólida, presença de poucos precipitados e matriz hexagonal compacta. Utilizaremos a liga binária Zr-1Nb como referência para a comparação dos resultados deste estudo. As adições realizadas foram M= Al, Cu e Mn.

Para a seleção dos elementos de liga também foi utilizado como requisito a absorção de nêutrons. A tabela 8 apresenta o valor da absorção de nêutrons dos elementos utilizados neste estudo junto a elementos presentes em composições de ligas comerciais de zircônio para aplicação nuclear. Dos elementos propostos, o Mn é o que apresenta maior valor, mas ainda é bem menor do que elementos como o Co e o Hf. Os demais elementos possuem valores de absorção de nêutrons, similares a outros elementos utilizados atualmente como o Fe e o Nb.

Tabela 8. Absorção de nêutrons dos elementos estudados e utilizados em ligas de zircônio. (Adaptado de [63])

<b>Elemento</b>	<b>Absorção de nêutrons (barn)</b>
Hf	104,1
Co	37,18
Mn	13,3
Cu	3,78
Cr	3,05
Fe	2,56
Mo	2,48
Nb	1,15
Sn	0,626
Al	0,231
Zr	0,185

As composições estudadas são (% p):

- Zr-0,8Nb-0,2Al
- Zr-0,8Nb-0,2Cu
- Zr-0,8Nb-0,2Mn

Como os valores dos elementos que fazem parte das composições são fixos, utilizaremos ao longo do texto a nomenclatura Zr-Nb-Al, Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn para diferenciar estas três ligas.

As características dos elementos utilizados na produção das ligas são apresentadas na tabela 9.

Tabela 9. Características dos elementos utilizados na produção das ligas.

<b>Elemento</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Forma</b>	<b>Pureza (%)</b>
Zircônio	doado pela INB	Pedaços metálicos	99,99
Nióbio	doado pela CBMM	Fitas	99,70
Alumínio	Aldrich	Pellets	99,99
Cobre	Alfa Aesar	Pó (compactado)	99
Manganês	Merck	Pó (compactado)	99,0

### 3.1.1 Simulação usando o software Thermo-Calc

Foram realizadas simulações computacionais usando o software Thermo-Calc v.5.0.4.75, cuja licença pertence ao Laboratório PROPMEC, para obtenção dos diagramas de fases ternários e as respectivas curvas de resfriamento. Os cálculos são baseados em dados termodinâmicos produzidos por avaliação de peritos de dados experimentais utilizando o método CALPHAD. A base de dados utilizada para a obtenção dos diagramas de fase foi o PURE5.

### 3.1.2 Fusão das ligas de zircônio

A quantidade adicionada de cada elemento para formar 60 g da composição desejada da liga fundida foi determinada pelo percentual em peso de cada elemento. Os

elemento foram pesados individualmente na balança analítica Adventurer da OHAUS, de capacidade máxima de 210 g e com precisão de 0,001 g.

O cálculo e as massas utilizadas para a composição de cada liga são apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Peso dos elementos utilizados na constituição das ligas de zircônio.

N°	Liga	Zr (g)	Nb (g)	M (g)	Total (g)
	Zr-(0,8Nb-0,2M)	59,40	0,48	0,12	60
1	Zr-(0,8Nb-0,2Al)	59,42	0,48	0,12	60,02
2	Zr-(0,8Nb-0,2Cu)	59,42	0,48	0,12	60,02
3	Zr-(0,8Nb-0,2Mn)	59,42	0,48	0,13	60,03

A fusão das ligas foi realizada no forno elétrico a arco da empresa Bühler, modelo AM-VARIO 400 (figura 23), disponível no DEMAT (Laboratório de Degradação de Materiais).



Figura 23. Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400.

Os parâmetros de processo para a fusão foram: pressão de 200 mbar de gás inerte de alta pureza (Ar) e corrente entre 100 e 160 A. Antes de realizar a fusão das ligas de interesse foi feita a fusão de uma pequena peça de zircônio que serviu como capturador de qualquer oxigênio residual que tenha ficado retido na câmara. A sequência de etapas para a realização da fusão está descrita a seguir:

- Limpeza da câmara, prato de Cu e eletrodo com um papel embebido em acetona;
- Arrumação da carga no cadinho;
- Colocação da peça de Zr que servirá como capturador de oxigênio;
- Fechamento da câmara;
- Realização de três purgas com argônio e vácuo até  $10^{-2}$  bar;
- Realização de alto vácuo (até  $10^{-4}$  bar);
- Inserção de argônio na câmara para fusão (200 mbar);
- Fusão e refusão da carga para a formação do lingote;
- Realização de vácuo para a retirada do argônio;
- Introdução de ar na câmara;
- Abertura da câmara e retirada da amostra.

As ligas foram fundidas e refundidas seis vezes para garantir a homogeneização da composição. Em cada refusão a liga foi girada  $180^\circ$  para a verificação do aspecto superficial do lingote e para melhorar a homogeneização. Essa operação foi realizada por um manipulador de amostra, acessório presente no forno, o que permite manipular o material sem a necessidade de abertura da câmara. O resfriamento foi realizado dentro do próprio forno. A figura 24(a) mostra a arrumação da carga antes da fusão e a figura 24(b) mostra os lingotes gerados após a fusão.

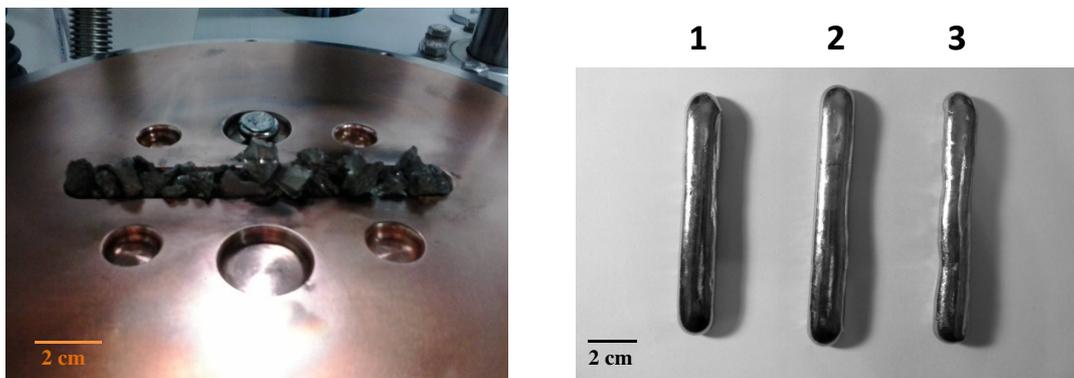


Figura 24. (a) Distribuição da carga a ser fundida no cadinho de cobre e (b) Lingotes gerados após a fusão a arco sendo 1- Zr-(0,8Nb-0,2Al); 2- Zr-(0,8Nb-0,2Cu) e 3- Zr-(0,8Nb-0,2Mn).

As dimensões aproximadas dos lingotes são:

- Comprimento: 100 mm
- Largura: 14 mm
- Espessura: 10 mm

Após a fusão, os lingotes foram repesados para verificar se houve perda de massa durante o processo de fusão. As variações foram menores que 1%. Para garantir que todo o volume da carga foi fundido, os lingotes foram cortados transversalmente em diversos pontos e foi observado que a seção era completamente uniforme, conforme mostra a figura 25. Após esta verificação as amostras foram refundidas para formar novamente um lingote.



Figura 25. Seção transversal dos lingotes mostrando a eficácia da fusão a arco.

### 3.2 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

O fluxo do processamento termomecânico após a fusão das ligas é apresentado na figura 26. Em função da disponibilidade de equipamentos adequados a trabalhar com o volume de material proposto, optou-se pela fabricação de chapas, ao invés de tubos. Foram retiradas amostras para caracterização para todas as condições.

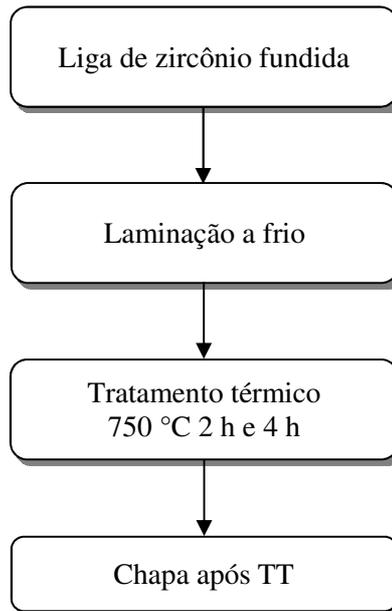


Figura 26. Diagrama esquemático do fluxo do processamento termomecânico utilizado para o estudo das ligas de zircônio.

### 3.2.1 Laminação a frio

A laminação foi realizada à temperatura ambiente no laminador FENN 150 – HARTFORD, CONN, HORSBURGH e SCOTT (figura 27), presente no Laboratório de Processamento Termomecânico (TERMIC). Nesta etapa foram obtidas chapas com 2 mm de espessura e aproximadamente 35 cm de comprimento através de passes de pequena deformação.



Figura 27. Laminador FENN 150, disponível no Laboratório TERMIC.

### 3.2.2 Tratamento térmico

Após a laminação a frio, as amostras foram tratadas termicamente a 750 °C por 2 h e a 750 °C por 4 h num forno tubular Carbolite. As amostras foram encapsuladas em vidro sob vácuo ou seladas em tubos de zircônio sob atmosfera de argônio para reduzir a formação de óxido.

A temperatura e o tempo de tratamento foram determinados por ensaios de microdureza Vickers realizados para a liga Zr-(0,8Nb-0,2Mn), utilizando um microdurômetro Zwick/Roell, modelo Indentec ZH $\mu$ -MkII-M. Os parâmetros utilizados para a realização das medidas foram: carga de 200 g e tempo de 15 s. As diagonais foram medidas diretamente no equipamento e a média foi utilizada para o cálculo do valor da dureza.

## 3.3 CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

As medidas de cinética de absorção de hidrogênio foram utilizadas para determinar a quantidade máxima de hidrogênio que pode ser absorvida pelas ligas em temperatura e pressão próximas às utilizadas na operação dos reatores nucleares. Com este ensaio é possível determinar o percentual em peso de hidrogênio absorvido e o período de tempo que a absorção ocorre.

### 3.3.1 Preparação da amostra

A preparação das amostras consistiu em cortá-las, lixar as faces para a retirada da camada de óxido na superfície até lixa de SiC 220, limpeza da superfície com álcool etílico e secagem com soprador térmico. O peso das amostras variou entre 0,24 e 0,45 g.

### 3.3.2 Princípio do ensaio

O equipamento utilizado para a medição da cinética de absorção contém um reservatório de gás e um porta-amostra, ambos de volumes conhecidos, ligados por uma válvula de isolamento. A pressão do reservatório e do porta-amostra pode ser medida usando transdutores de pressão e um termopar é acoplado ao porta-amostra para a

medição de temperatura durante o ensaio. Para ensaios realizados em temperaturas maiores que a ambiente, um forno e um controlador de temperatura são acoplados ao equipamento. Um esquema do equipamento utilizado para esta análise está apresentado na figura 28.

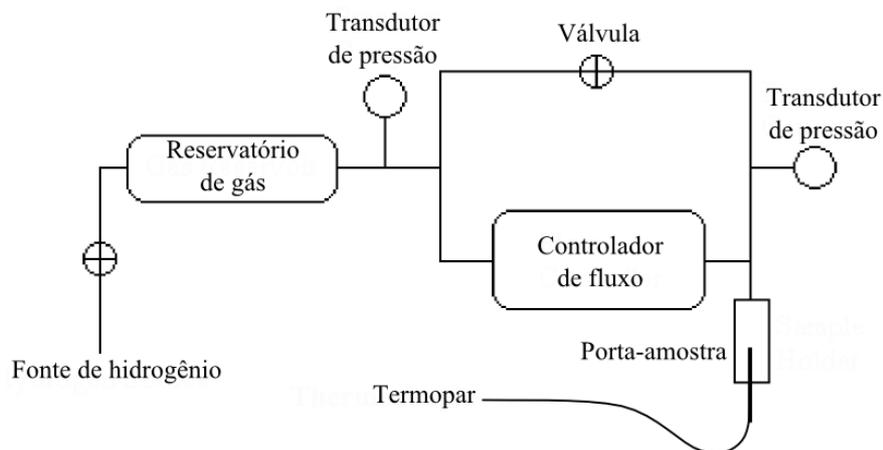


Figura 28. Esquema de funcionamento do equipamento para medição da cinética de absorção de hidrogênio.

O ensaio de absorção mede a quantidade de hidrogênio indiretamente através de correlações temperatura-pressão-volume, portanto, os volumes do sistema são cuidadosamente pré-calibrados e o reservatório e o porta-amostra são mantidos a temperatura constante. Ao fixar o volume e a temperatura, a pressão do reservatório e do porta-amostra pode ser medida usando transdutores de pressão para fornecer dados de pressão-concentração isotérmicas. O volume do porta-amostra (com a amostra) deve ser calibrado a fim de obter uma medida precisa do volume de gás livre no sistema.

Para a realização do ensaio, o reservatório é preenchido com  $H_2$  a uma pressão definida e, em seguida, a válvula de isolamento é aberta. As alterações de pressão são medidas pelo transdutor de pressão no interior do equipamento. Conhecendo a pressão inicial de gás e os volumes do sistema, a quantidade de gás absorvida pode ser determinada.

### 3.3.3 Realização do ensaio

As medidas de cinética de absorção foram realizadas no equipamento PCT Pro 2000 Hy Energy (figura 29) com o auxílio de um computador para a aquisição dos

dados. Este equipamento é controlado pelo software HyData v2.2.119 desenvolvido pelo próprio fabricante. Os ensaios foram realizados em amostras laminadas a frio e tratadas termicamente (750 °C por 2 h e 4 h) numa temperatura de 320 °C sob 10 bar de H<sub>2</sub>.

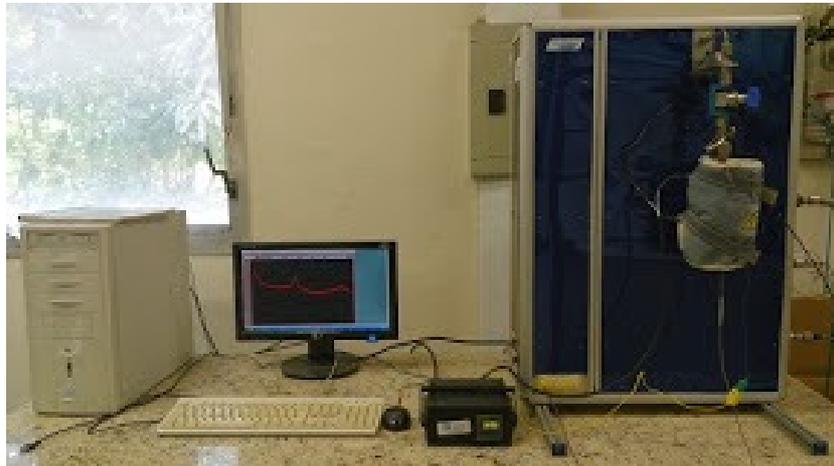


Figura 29. PCT Pro 2000 Hy Energy

O procedimento para a realização das medidas de cinética de absorção de hidrogênio foi:

- Teste de vazamento de gás, realizado com He;
- Purga com gás He durante 40 minutos;
- Calibração do volume do reservatório à temperatura ambiente;
- Aquecimento da amostra até a temperatura de ensaio (etapa feita sob vácuo);
- Introdução do H<sub>2</sub> na pressão de interesse;
- Início da medição de cinética de absorção;
- Resfriamento da amostra dentro do forno (após o término do ensaio);
- Realização de vácuo à temperatura ambiente para a retirada do hidrogênio contido no reservatório.

### 3.4 HIDROGENAÇÃO POR CARREGAMENTO GASOSO

Para avaliar a formação de hidretos nas ligas, foi realizada a hidrogenação por carregamento gasoso.

### 3.4.1 Preparação da amostra

A preparação das amostras consistiu em cortá-las num tamanho adequado para caber no porta-amostra, lixar as faces para a retirada da camada de óxido na superfície, até a lixa de SiC 400, limpeza da superfície com álcool etílico e secagem com soprador térmico. Neste ensaio foi utilizado um acabamento superficial melhor para visualização da formação de hidretos.

### 3.4.2 Realização do ensaio

A hidrogenação foi realizada no equipamento PCT Pro 2000 Hy Energy (o mesmo utilizado para a realização dos testes de cinética de absorção de hidrogênio) nas amostras laminadas a frio e tratadas termicamente (750 °C por 2 h e 4 h).

As amostras foram hidrogenadas por 48 h numa temperatura de 320 °C sob 10 bar de H<sub>2</sub>. O procedimento para a realização da hidrogenação foi:

- Teste de vazamento de gás;
- Purga com gás He durante 40 minutos;
- Introdução do H<sub>2</sub> na pressão de interesse (10 bar);
- Aquecimento da amostra até 320 °C;
- Resfriamento da amostra dentro do forno (após o término do ensaio);
- Realização de vácuo à temperatura ambiente para a retirada do hidrogênio contido no reservatório.

## 3.5 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

### 3.5.1 Preparação da amostra

A preparação das amostras consistiu em soldar um fio de cobre em uma das faces da amostra utilizando cola prata, embuti-las a frio em resina, lixar até a lixa de SiC 400, polir com pano OP-CHEM 200 mm da Struers utilizando uma solução de 10% de ácido oxálico (20 mL de alumina + 80 mL H<sub>2</sub>O + 10 g ácido oxálico) e com pano OP-FELT 200 mm da Struers com solução OPS (Sílica Coloidal de 0,04 μm). Para evitar qualquer efeito das bordas das amostras com a resina de embutimento, as bordas

foram cobertas com base, sendo que a área útil de ensaio foi de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

### 3.5.2 Realização do ensaio

O ensaio de polarização foi realizado nas amostras laminadas a frio e tratadas termicamente a 750 °C por 2 h para avaliar a resistência à corrosão das ligas em temperatura ambiente. Em função da disponibilidade de amostras, não foi possível realizar estes ensaios para a condição tratadas termicamente a 750 °C por 4 h. O equipamento utilizado para a realização das medidas foi o potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100, um computador para a aquisição dos dados e um béquer de 50 ml.

O eletrodo de calomelano saturado (Pt,Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl<sub>sat</sub> - ECS) foi utilizado como referência para medir o potencial do eletrodo de trabalho (que neste caso é a amostra) e o contra-eletrodo de platina foi utilizado para promover a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente em solução aquosa de 0,1 M de LiOH, base adicionada ao líquido refrigerante nos reatores nucleares. O esquema do ensaio é apresentado na figura 30.

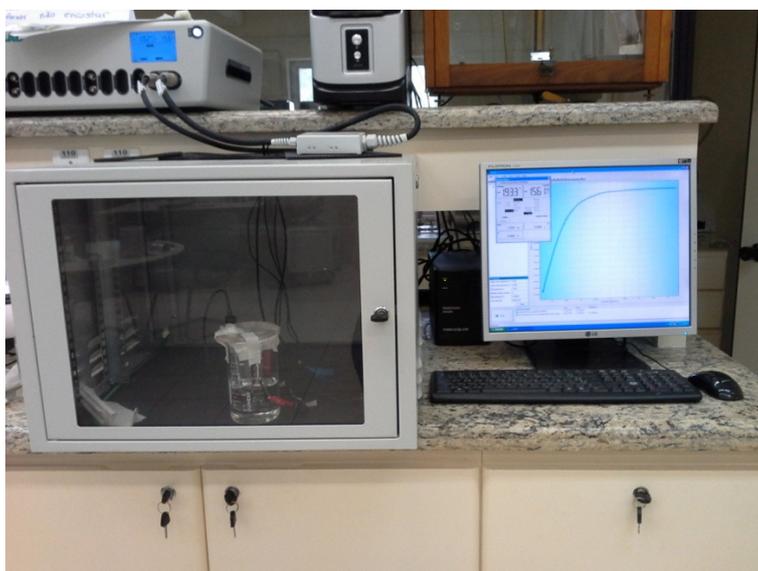


Figura 30. Ensaio de polarização potenciodinâmica.

Para as curvas de polarização catódica foi aplicada uma varredura do potencial, em circuito aberto ( $E_0$ ), até um potencial de -2 V e, para a polarização anódica, uma

varredura do potencial em circuito aberto até um potencial de 2 V, utilizando uma velocidade de varredura de 600 mV/h. Com os dados obtidos é possível obter as curvas de densidade de corrente (J) vs. potencial (E). Para a determinação do potencial de circuito aberto, foi dado tempo para que o potencial do conjunto estabilizasse e depois foi realizada a programação para a fixação do potencial de circuito aberto como sendo o potencial obtido após 20 minutos de medição.

É importante ressaltar que primeiramente, a amostra foi ensaiada sob a aplicação de sobrepotenciais catódicos e após a conclusão desta etapa aplicou-se sobrepotenciais anódicos. Esta ordem é fundamental, pois não há corrosão da amostra na região catódica.

Para a determinação do  $i_{\text{corr}}$  (corrente de corrosão) foi utilizado o seguinte método:

- Realizada a seleção de uma região onde se considera que a curva desvia da linearidade (reta de Tafel), tanto na curva catódica quanto na anódica. Para este item foi utilizado o recurso “*data selector*” existente no software OriginPro 8.5 (figura 31(a)).
- Construído um gráfico linear neste intervalo de dados com o auxílio da ferramenta “*Analysis-Fit-Linear fit*” existente no software OriginPro 8.5 (figura 31(b)).
- O ponto onde essas duas curvas se cruzavam, foi considerado para o cálculo da corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) (figura 31(c)).

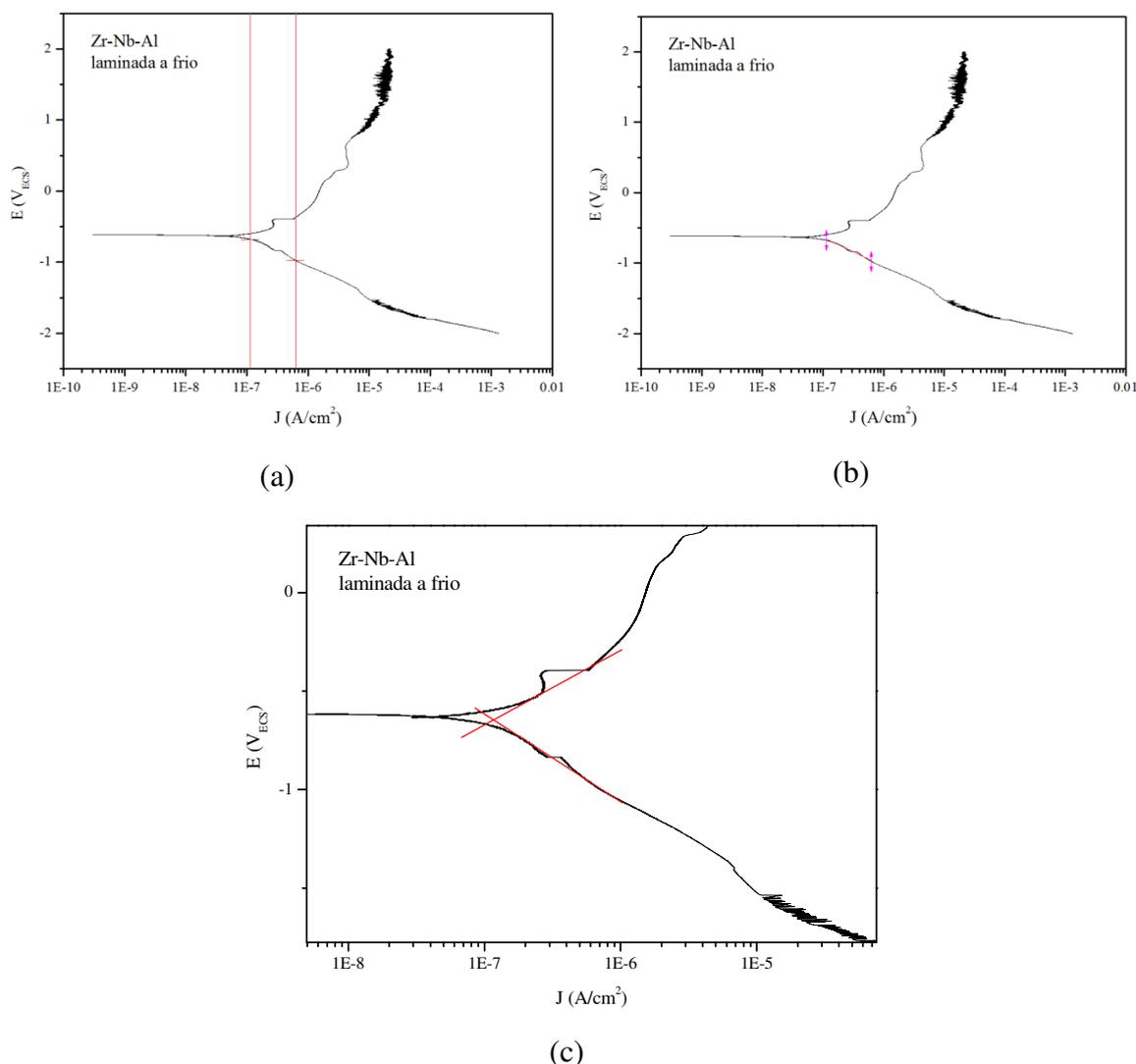


Figura 31. (a) Determinação do intervalo de dados; (b) construção do gráfico que representa o intervalo de dados e (c) determinação do  $i_{\text{corr}}$ .

### 3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X, DRX, permitiu identificar as fases das ligas bem como a formação de hidretos nas amostras hidrogenadas. Foi possível a determinação das fases formadas, pois os picos relativos as fase hidreto são bem definidos assim como os da matriz de Zr. O difratômetro de raios-x utilizado é da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com monocromador de grafite e radiação de cobre Cu-K $\alpha$  cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$ . Este equipamento encontra-se no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM).



Figura 32. Difratorômetro Shimadzu modelo XRD-6000.

As identificações das fases foram feitas com a utilização do programa Powdercell e da base de dados do livro *Pearson's Handbook, Desk Edition* [64]. As condições para os testes de difração de raios-X foram varredura contínua, num intervalo de 20 a 90°, passo de 0,02° e velocidade de 2° por minuto.

### 3.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

No ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC, as propriedades térmicas de uma amostra são comparadas com um material de referência que não apresenta transição na faixa de temperatura de interesse, como a alumina. A técnica envolve determinar a energia necessária para estabelecer uma diferença nula de temperatura entre a amostra e o material de referência versus o tempo ou temperatura na qual cada amostra é submetida através de um programa de temperatura controlada. O valor numérico para qualquer tempo ou temperatura está relacionado com a diferença de calor entre o padrão e a amostra que está sendo testada; isto é relacionado com a cinética do processo.

A temperatura de cada cadinho é monitorada por um termopar e o aquecimento pode ser fornecido eletricamente para cada cadinho de modo que a temperatura nos mesmos seja igual. Um gráfico da diferença de energia fornecida para as transições térmicas das amostras produz uma informação importante sobre a transição, como o calor latente ou uma mudança relativamente abrupta na capacidade calorífica.

No caso de amostras hidrogenadas, o DSC é utilizado para avaliar o processo de decomposição dos hidretos. Neste estudo foram obtidas as temperaturas de dissociação do hidrogênio para as ligas hidrogenadas nos testes de cinética de absorção.

### 3.7.1 Preparação da amostra

A preparação das amostras consistiu lixar todas as superfícies da amostra com a lixa SiC 220, para retirar possíveis óxidos que tenham se formado, e limpar com álcool etílico.

### 3.7.2 Realização do ensaio

O equipamento utilizado foi o Setaram Sensys Evo DSC (figura 33), disponível no laboratório PROPMEC da COPPE/UFRJ.



Figura 33. DSC Setaram Sensys Evo DSC.

Amostras pesando entre 80 e 180 mg foram colocadas num cadinho de alumina sob um fluxo contínuo de argônio ultra puro de 20 ml/min para evitar a oxidação da amostra. Os testes foram realizados à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 800 °C.

As curvas originais de DSC foram tratadas para retirada de ruídos que pudessem causar distorções nos resultados a serem obtidos. Foi feita uma linha de base para cada curva utilizando a ferramenta “*Substract Baseline*” existente no software OriginPro 8.5.

Para a determinação dos picos endotérmicos, foi utilizada a ferramenta “*Multiple Peak Fit*”, que faz a deconvolução de picos, existente no software OriginPro 8.5.

### 3.8 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A análise microestrutural foi realizada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de transmissão.

#### 3.8.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica permite a observação da orientação e da distribuição dos hidretos formados após a hidrogenação. A preparação das amostras para esta observação consistiu em lixar com as lixas SiC: 100, 220, 320, 400, 1200 e polir utilizando pano OP-CHEM 200 mm da Struers com uma solução de 10% de ácido oxálico (20 mL de alumina + 80 mL H<sub>2</sub>O + 10g ácido oxálico) e pano OP-FELT 200 mm da Struers com solução OPS (Sílica Coloidal de 0,04 µm).

O microscópio utilizado para a obtenção das imagens foi o modelo Olympus BX60M (Câmera Sony CCD-IRIS), instalado no Laboratório de Microscopia Ótica do PEMM.

#### 3.8.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para verificar a existência de precipitados na microestrutura das amostras tratadas termicamente a 750 °C por 2 h. O sistema de EDS foi utilizado para identificar essas fases, pois era possível ajustar o feixe para atingir diâmetro compatível com área das partículas presentes.

A preparação das amostras consistiu em:

- Reduzir a espessura das amostras para 0,5 mm;
- Cortar as amostras por eletroerosão em discos de 3 mm de diâmetro;
- Reduzir a espessura das amostras até 80 µm em lixa SiC 1200;
- Realizar afinamento através de dispositivo de duplo jateamento Struers Tenupol 5. Para tal, foi utilizada uma solução com 9% de ácido perclórico e 91% de ácido acético glacial, com temperatura ambiente em torno de 19 °C e ddp de 26 V.

As imagens foram realizadas a 200 kV, utilizando modo STEM, que obtém imagens de campo claro e campo escuro simultaneamente, no equipamento FEI TECNAI G<sup>2</sup>F20, existente no para identifica na UFSCar – Universidade Federal de São Carlos (figura 34).



Figura 34. Microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G<sup>2</sup>F20.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE FASE

Os resultados de simulação termodinâmica usando o programa Thermo-Calc permitem caracterizar as fases formadas durante a solidificação das ligas experimentais propostas. Os diagramas ternários simulados e as curvas de resfriamento foram construídos para condições de resfriamento lento e pressões próximas da pressão atmosférica. Portanto, eles são válidos nas condições de equilíbrio termodinâmico e podem existir algumas diferenças entre o previsto no diagrama e o observado nas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

#### 4.1.1 O sistema Zr-Nb-Al

A figura 35 mostra alguns cortes isotérmicos dos diagramas ternários Zr-Nb-Al, onde é possível acompanhar o processo de solidificação, partindo da fase líquida para o Zr- $\beta$  (ccc), na figura 35(a), para a formação de um campo bifásico Zr- $\alpha$  (hc) + Zr- $\beta$  (ccc) entre 820 °C e 320 °C, figuras 35(b) e 35(c), e na temperatura ambiente ocorre a formação da fase Zr<sub>3</sub>Al para altos teores de Al, figura 35(d), o que era esperado já que o Al possui baixa solubilidade no Zr.

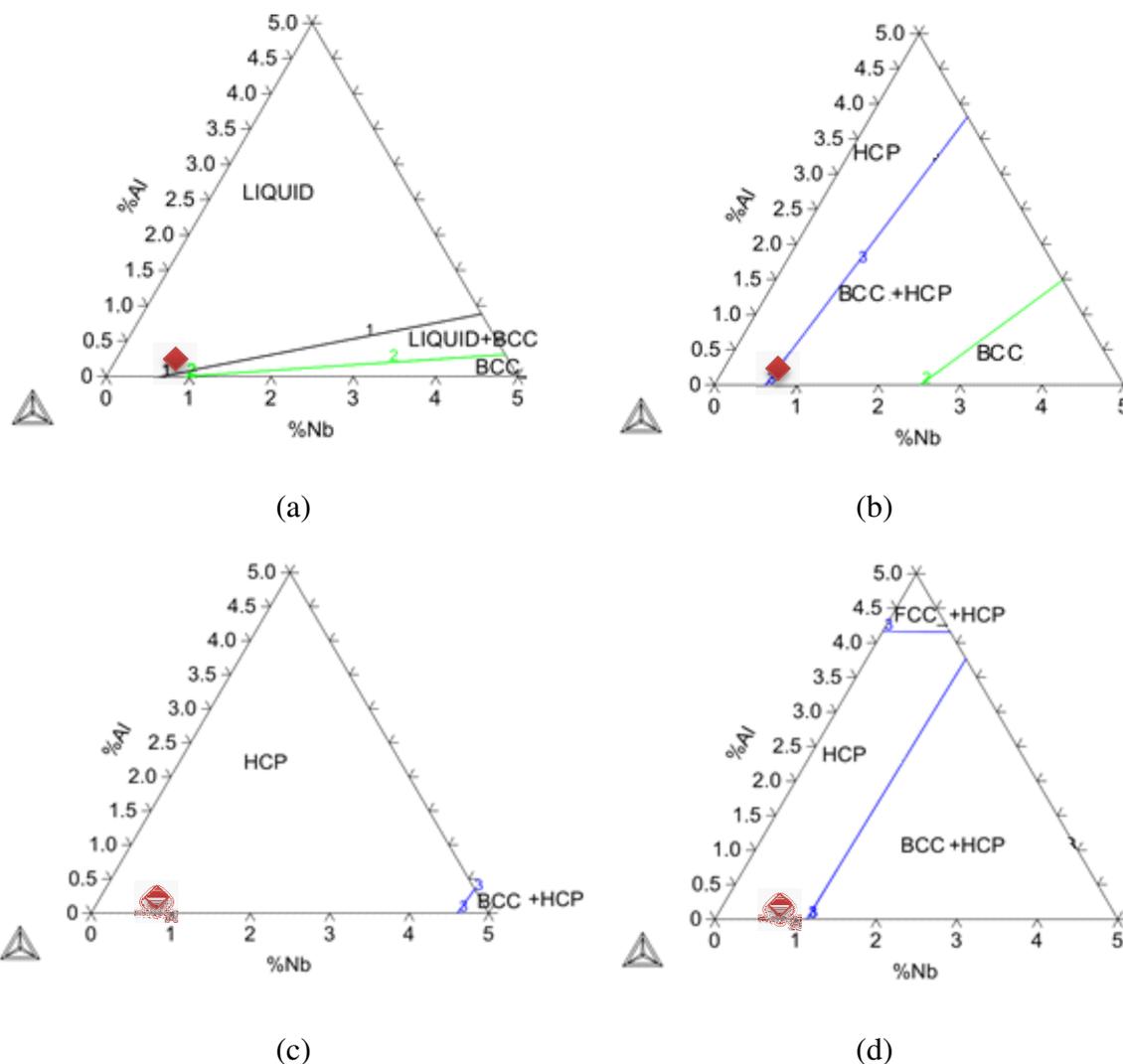


Figura 35. Cortes isotérmicos do diagrama de fases ternário Zr-Nb-Al, obtidos pelo programa de simulação Thermo-Calc nas temperaturas: (a) 1860 °C; (b) 820 °C; (c) 320 °C e (d) 23°C.

A curva de resfriamento calculada através do software Thermo-Calc, para a composição Zr-0,8Nb-0,2Al é apresentada na figura 36. Em torno de 1860 °C começa o processo de solidificação, formando uma matriz ccc. Esta estrutura se mantém até 870 °C onde se forma uma pequena faixa de coexistência das fases ccc e hc. Em temperaturas inferiores a 820 °C, a única fase existente é a Zr- $\alpha$  (hc).



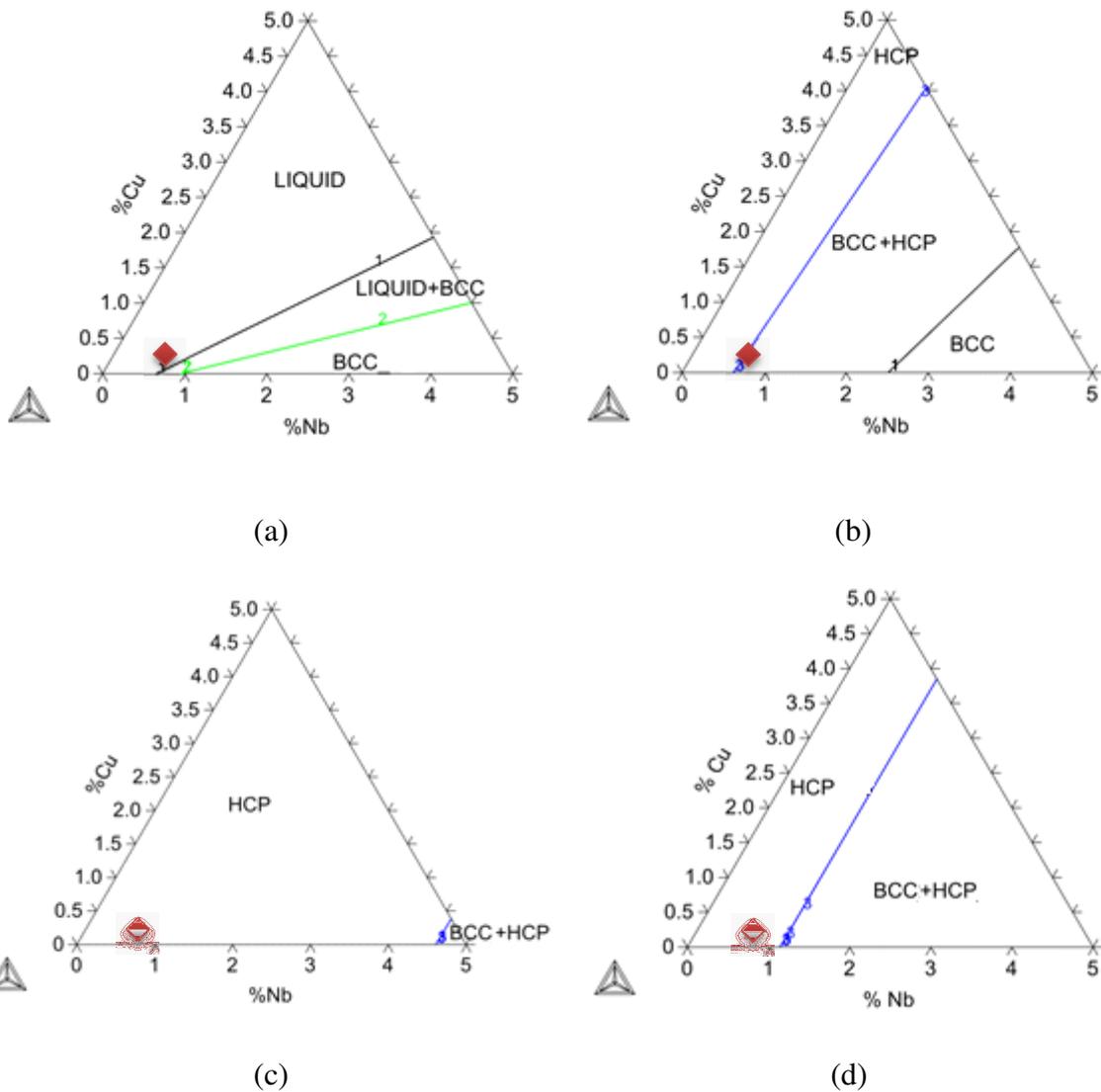


Figura 37. Cortes isotérmicos do diagrama de fases ternário Zr-Nb-Cu, obtidos pelo programa de simulação Thermo-Calc nas temperaturas: (a) 1860 °C; (b) 820 °C; (c) 320 °C e (d) 23 °C.

Na figura 38 é observada a curva de resfriamento, calculada através do software Thermo-Calc, para a composição Zr-0,8Nb-0,2Cu. Em torno de 1870 °C inicia o processo de solidificação, formando uma matriz ccc até 870 °C onde se forma uma pequena faixa de coexistência das fases ccc e hc. Em temperaturas inferiores a 850 °C, a única fase existente é a Zr- $\alpha$ (hc).

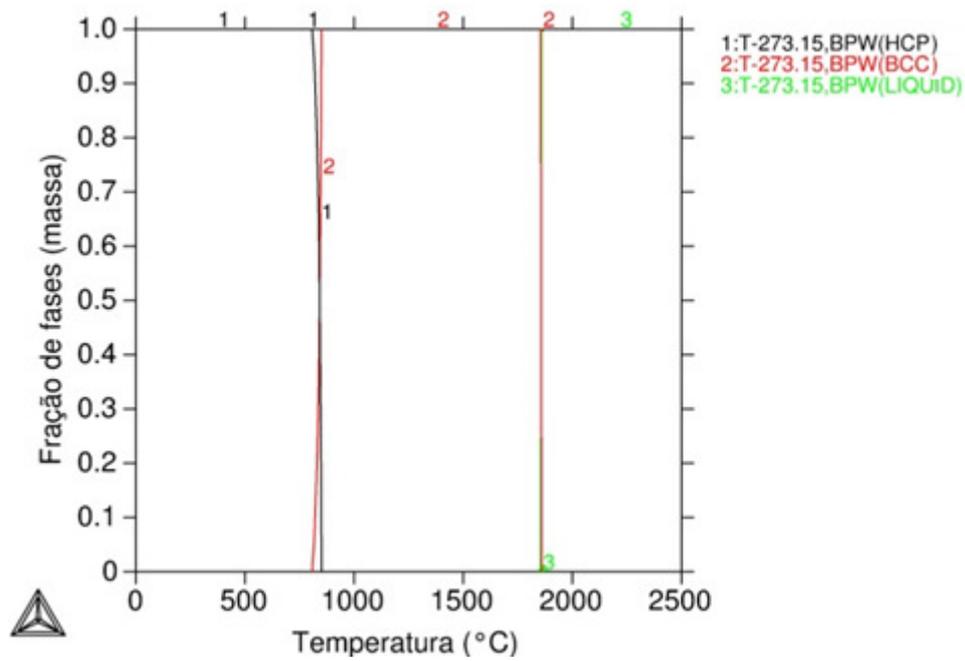


Figura 38. Diagrama de resfriamento para a liga Zr-0,8Nb-0,2Cu.

#### 4.1.3 O sistema Zr-Nb-Mn

A figura 39 apresenta os cortes isotérmicos dos diagramas ternários Zr-Nb-Mn. A 1860 °C é possível identificar a existência do campo bifásico líquido + ccc e, com o decréscimo da temperatura, a formação da fase hc. Na temperatura ambiente, as fases hc e ccc estão presentes para Nb acima de 1%.

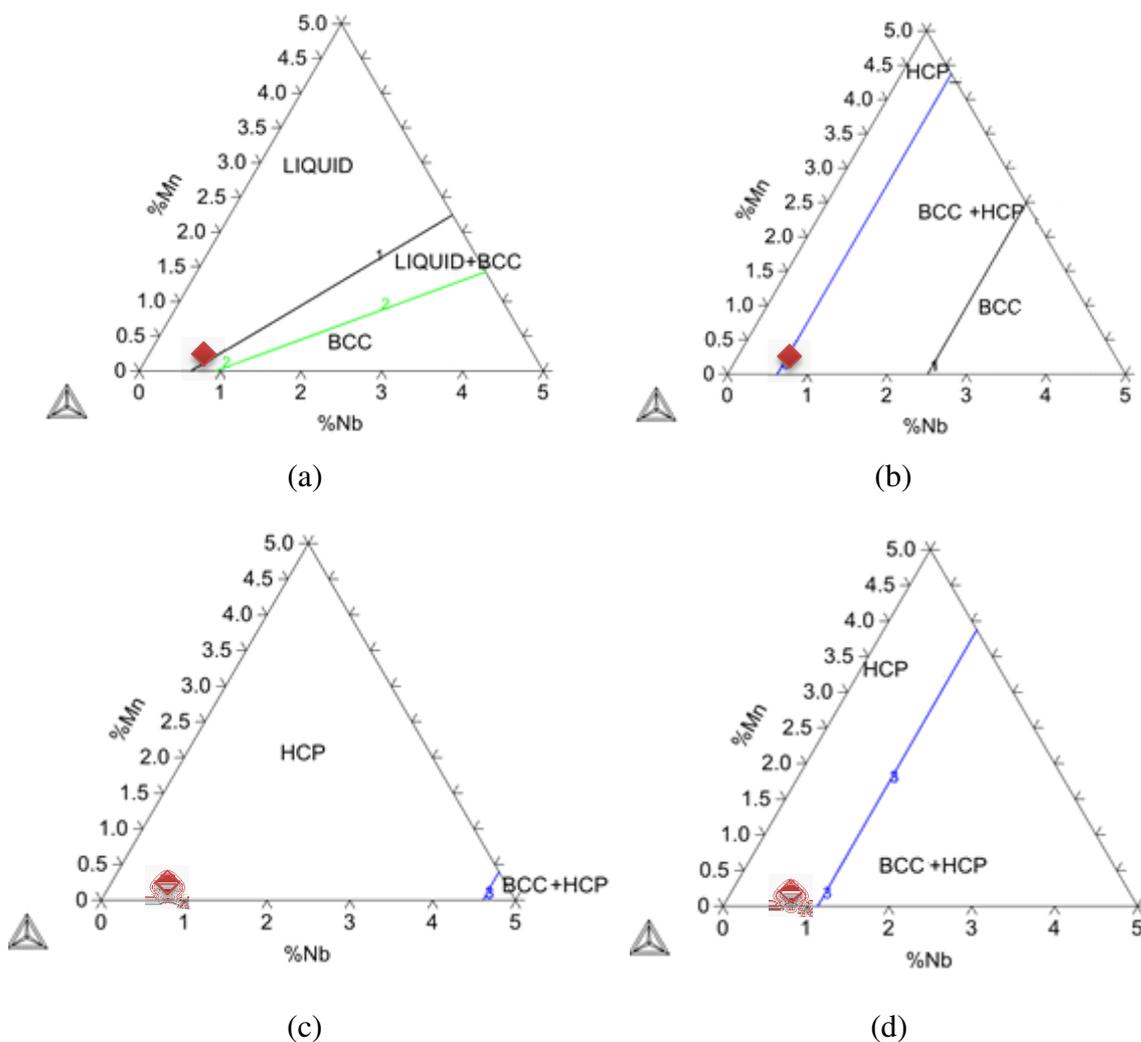


Figura 39. Cortes isotérmicos do diagrama de fases ternário Zr-Nb-Mn, obtidos pelo programa de simulação Thermo-Calc nas temperaturas: (a) 1860 °C; (b) 820 °C; (c) 320 °C e (d) 23 °C.

Na figura 40 é observada a curva de resfriamento, calculada através do software Thermo-Calc, para a composição Zr-0,8Nb-0,2Mn. Em torno de 1870 °C começa o processo de solidificação, formando uma matriz ccc, que permanece até 870 °C onde se forma uma pequena faixa de coexistência das fases ccc e hc. Em temperaturas inferiores à 820 °C, a única fase existente é a hc.

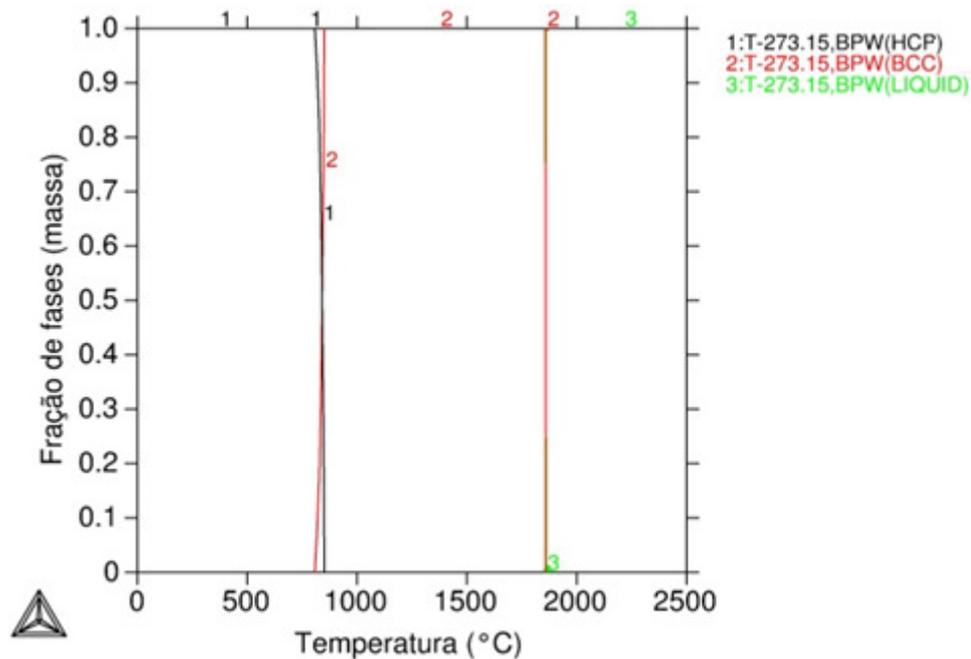


Figura 40. Diagrama de resfriamento para a liga Zr-(0,8Nb-0,2Mn).

A análise dos diagramas de fase (figuras 6 a 8), curvas isotérmicas e curvas de resfriamento indicam que, para as composições propostas neste estudo, não estão previstas a formação de fases deletérias ou compostos intermetálicos como os prescritos nos diagramas de fase, sendo o material composto basicamente por uma matriz Zr- $\alpha$ . No entanto, a literatura [22,65] indica que as ligas Zr-Nb para a aplicação nuclear possuem precipitados ricos em Nb e o esperado é que o mesmo resultado se repita para as ligas propostas neste estudo. Adicionalmente, também pode ocorrer a precipitação de compostos intermetálicos contendo os elementos de liga adicionados, especialmente no caso do Al, que possui a menor solubilidade sólida dentro os elementos testados.

#### 4.2 LAMINAÇÃO A FRIO

A laminação a frio foi realizada para obter chapas com até 2 mm, no entanto para a obtenção da espessura final foram necessários 73 passes para a liga Zr-Nb-Al, 40 passes para a liga Zr-Nb-Cu e 34 passes para a liga Zr-Nb-Mn. Todas as ligas apresentaram trincas nas bordas e algumas trincas superficiais, no entanto, a liga Zr-Nb-Al sofreu uma ruptura total no 44º passe. A figura 41 mostra o aspecto final das chapas obtidas após a laminação a frio.

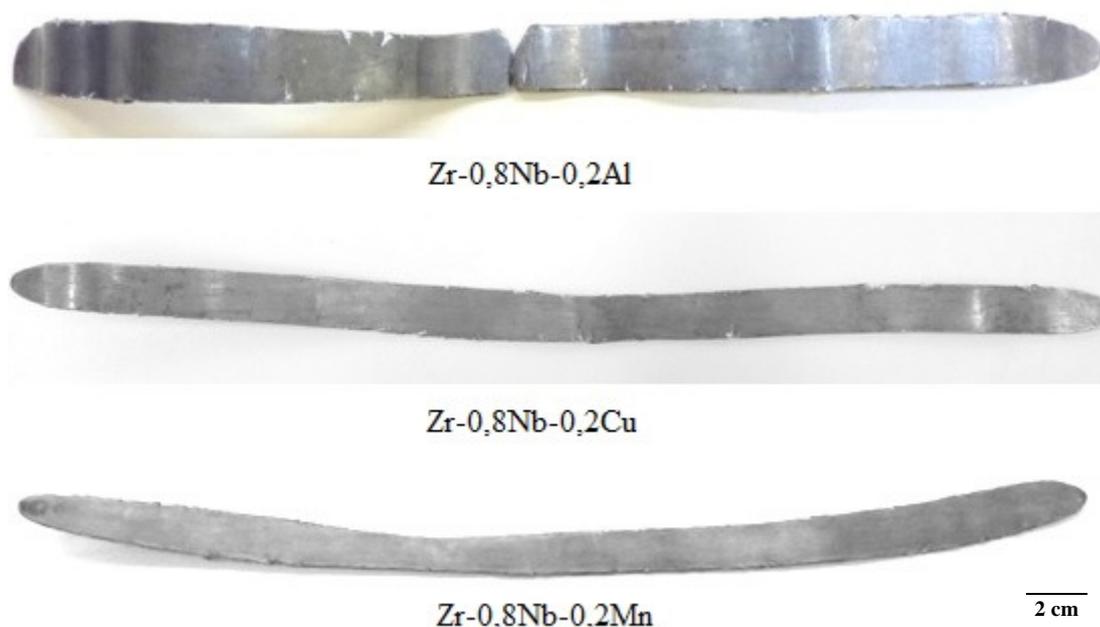


Figura 41. Chapas obtidas após laminação a frio.

Para verificar se a ruptura ocorrida na liga Zr-Nb-Al foi um caso pontual gerado por uma segregação de um elemento, por exemplo, foram fundidas mais três amostras de cada liga e o mesmo comportamento foi reproduzido.

Os ensaios de microdureza realizados nas três ligas após a laminação a frio indicam que a liga com adição de Al apresentou maior dureza, conforme mostra a tabela 11.

Tabela 11. Microdureza Vickers das ligas laminadas a frio.

<b>Condição</b>	<b>Microdureza Vickers (HV)</b>
Zr-Nb-Al	244 ± 6
Zr-Nb-Cu	176 ± 15
Zr-Nb-Mn	216 ± 5

A tabela 12 apresenta algumas características dos elementos de liga utilizados neste estudo. O Al tem características muito similares ao Cu, no entanto apresenta comportamento distinto.

Tabela 12. Característica dos elementos estudados nas ligas a base de Zr-Nb.

<b>Elemento</b>	<b>Raio atômico (pm)</b>	<b>Eletronegatividade</b>	<b>Valência</b>
Al	125	1,6	3+
Cu	128	1,9	1+
Mn	205	1,6	2+
Zr	230	1,4	4+

A adição de Al em ligas de Zr para aplicação nuclear tem sido objeto de diversos estudos [66-68] devido à baixa absorção de nêutrons e o aumento significativo da resistência mecânica em função da precipitação de  $Zr_3Al$ . No entanto, fatores importantes como a possibilidade de amorfização, formação de nano-fase, formação de intermetálicos e fases metaestáveis são questões ainda a serem completamente elucidadas para que a sua aplicação neste segmento seja consolidada.

Laik *et al.* [67] estudaram a formação de uma zona de difusão numa interface Al/Zr e verificaram a formação de  $Zr_3Al$  em temperaturas em torno de 600 °C. Schulson e Stewart [68] estudaram o comportamento mecânico de ligas contendo uma matriz  $Zr_3Al$  e Zr/ $Zr_3Al$  e também encontraram trincas oriundas do processo de laminação a quente em temperaturas em torno de 500 °C. Levando-se em consideração que a matéria-prima utilizada para a fusão das ligas é de alta pureza, que o forno, os parâmetros utilizados para a realização da fusão, o laminador foram os mesmos e que todas as ligas apresentaram a mesma matriz Zr- $\alpha$  após a laminação a frio, a dificuldade no processo de laminação da liga Zr-Nb-Al pode estar associada à uma possível formação de precipitados finos oriundos do processo de fusão.

#### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Para a determinação do tempo e temperatura que seriam utilizados nos tratamentos térmicos, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers. Em função da disponibilidade de amostras foi utilizada a liga Zr-Nb-Mn. O objetivo era realizar um tratamento térmico onde houvesse precipitação, para garantir que a microestrutura avaliada fosse similar à existente na liga Zr-1Nb. Os resultados mostram uma redução do valor de microdureza até o tratamento térmico de 700 °C por 1 h. Para tratamentos

térmicos com temperatura e tempo maiores, a dureza voltou a subir, indicando que ocorreu a precipitação, conforme indica a tabela 13.

Tabela 13. Microdureza Vickers da liga Zr-Nb-Mn em diferentes condições.

<b>Condição</b>	<b>Microdureza Vickers (HV)</b>
Laminada	220
650 °C 1 h	170
700 °C 1 h	165
700 °C 2 h	171
700 °C 4 h	177
750 °C 1 h	175
800 °C 2 h	203

A figura 42 mostra os resultados da microdureza Vickers com seus valores médios e desvios padrão.

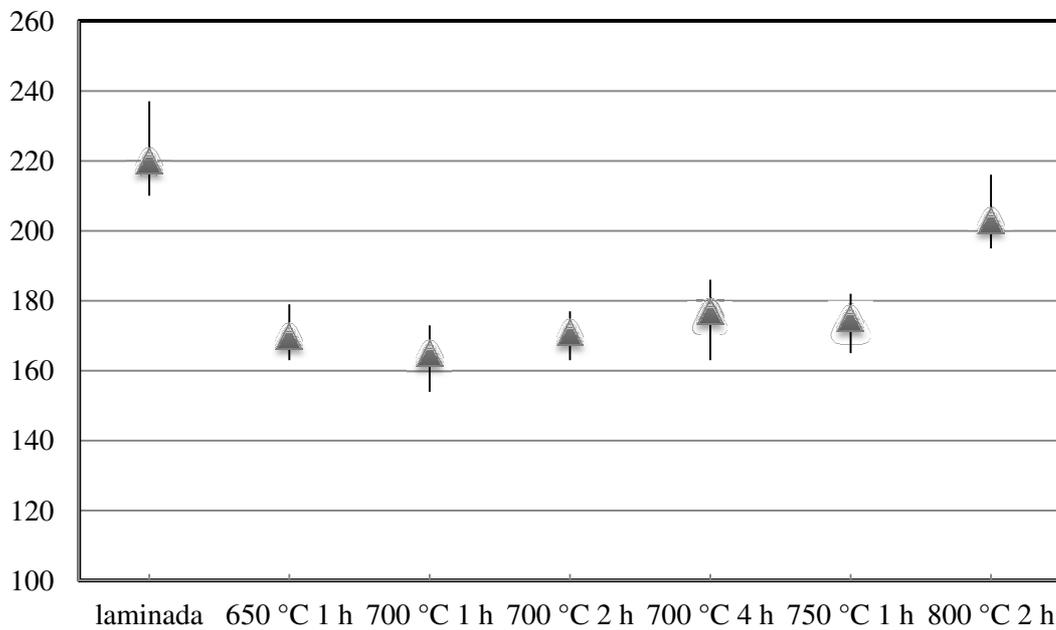


Figura 42. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers.

Com base nos resultados obtidos no ensaio de microdureza, foi definido que os tratamentos térmicos seriam realizados numa temperatura de 750 °C por 2 e 4 h.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO POR DRX DAS AMOSTRAS SEM HIDROGÊNIO

Os difratogramas para as três ligas nas condições: fundida, laminada a frio e tratada termicamente por 2 e 4 h são apresentado a seguir. A figura 43 corresponde ao conjunto de difratogramas da liga com adição de Al, a figura 44 apresenta os difratogramas da liga com adição de Cu e a figura 45 mostra o conjunto de difratogramas da liga com adição de Mn.

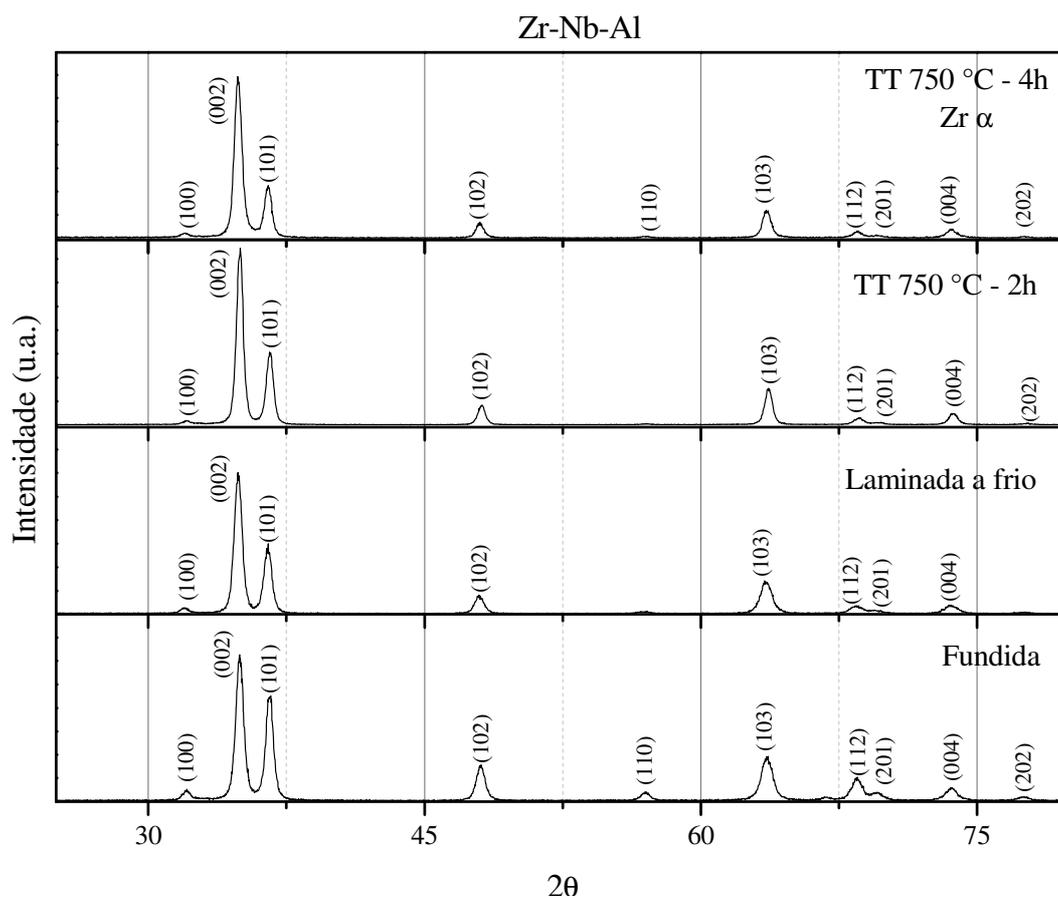


Figura 43. Difratograma da liga Zr-Nb-Al nas condições: fundida, laminada a frio e tratada termicamente a 750 °C por 2 h e 4 h.



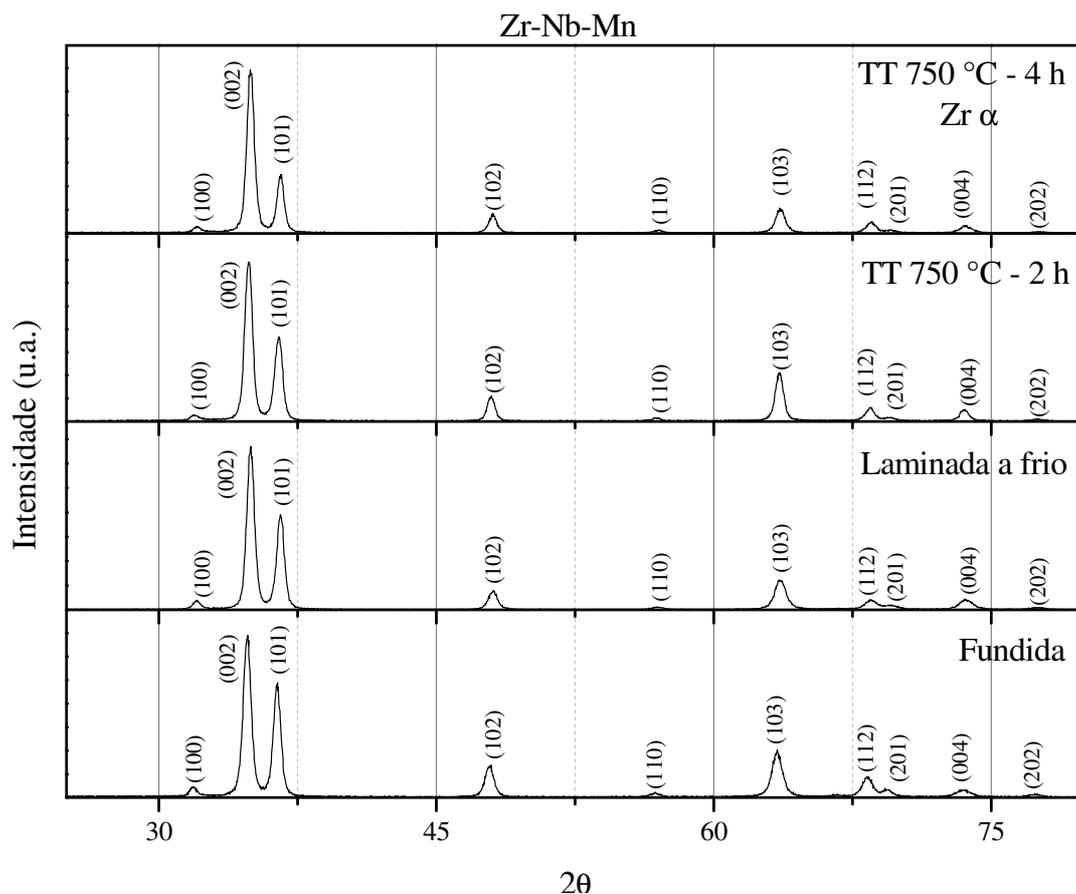


Figura 45. Difratoograma da liga Zr-Nb-Mn nas condições: fundida, laminada a frio e tratada termicamente a 750 °C por 2 h e 4 h.

Os difratogramas, de todas as ligas e condições analisadas, correspondem à fase Zr- $\alpha$ , hexagonal compacta. Essa fase é característica de ligas a base de zircônio, tal como reportado na literatura por Martins [69], ao avaliar as características de uma liga Zr-0,8Nb-0,2Mo e Zr-1Nb-0,2Mo e Lelievre [30] ao analisar a liga Zr-1Nb.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens de MET foram obtidas para as três ligas estudadas na condição após tratamento térmico de 750 °C por 2 h.

##### 4.5.1 Liga Zr-Nb-Al

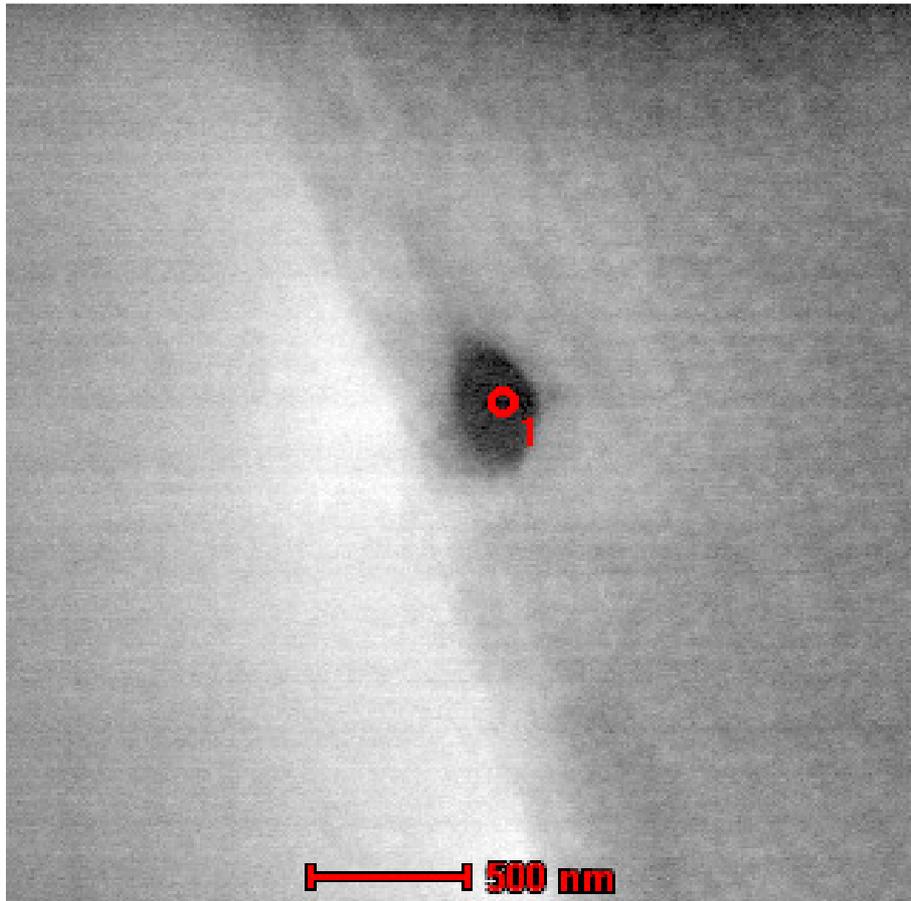
Para a liga Zr-Nb-Al não existiram áreas finas o suficiente para uma plena caracterização da microestrutura e da distribuição dos precipitados desta amostra, no

entanto, na área onde foi possível obter as imagens a seguir, foi possível identificar a presença de precipitados.

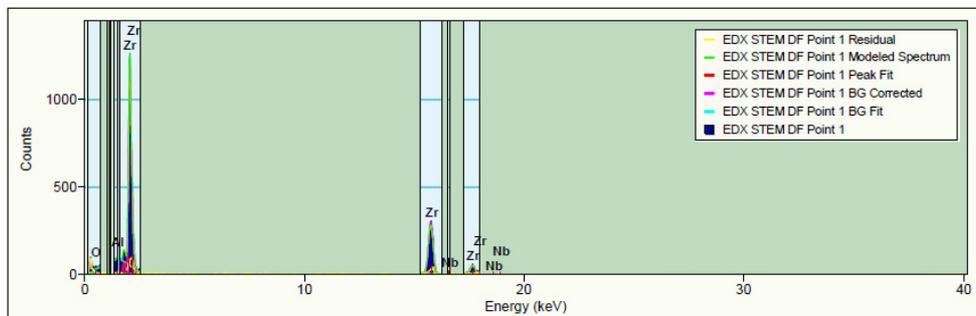
A figura 46 mostra a existência de precipitados medindo entre 400 e 600 nm no contorno e próximos ao contorno de grão. A figura 47 mostra o EDS realizado em um dos precipitados contidos nesta região, indicando que o mesmo possui Zr, Nb e Al.



Figura 46. Observação por MET em liga Zr-Nb-Al mostrando microestrutura contendo precipitados próximos ao contorno de grão.



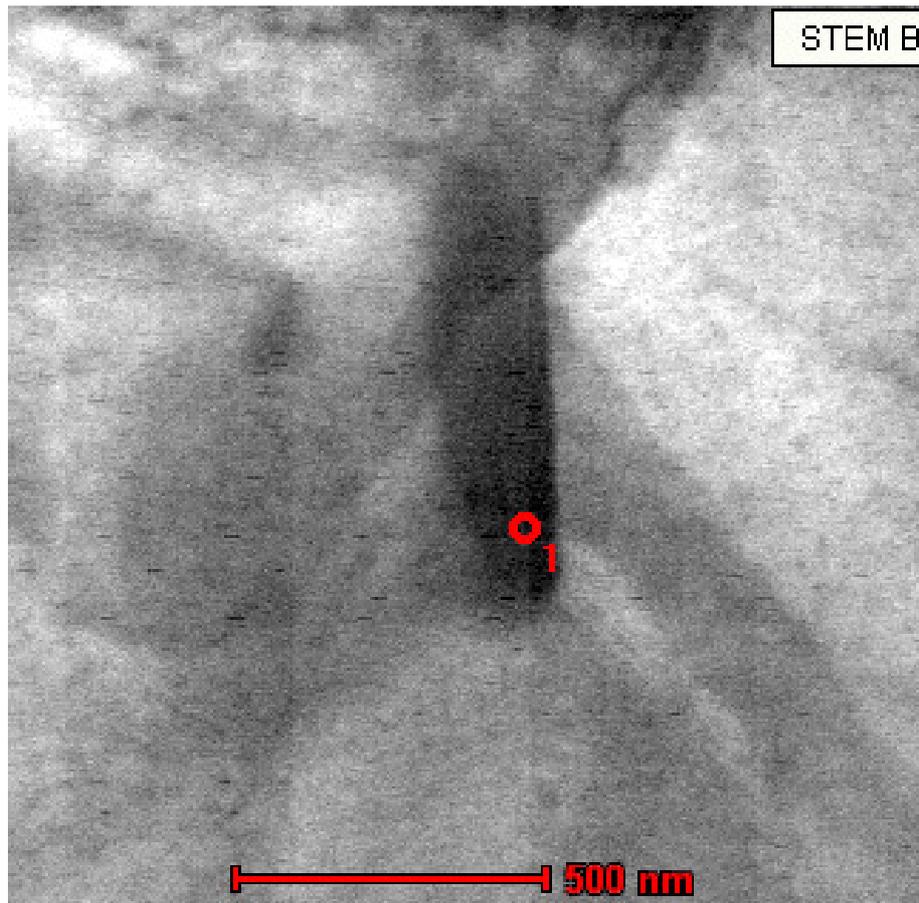
(a)



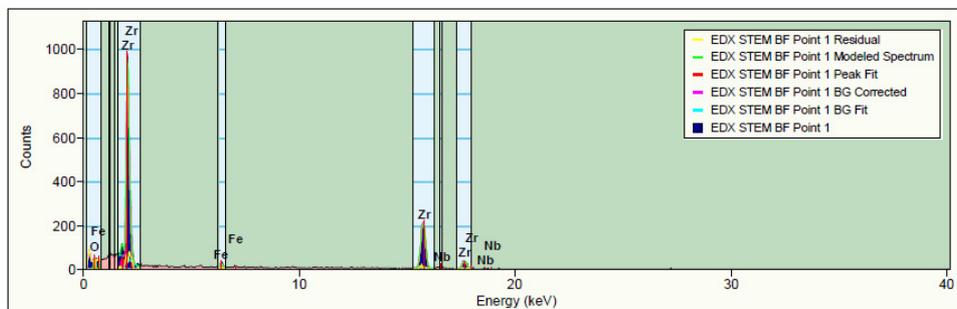
(b)

Figura 47. (a) Observação por MET em liga Zr-Nb-Al mostrando uma partícula de segunda fase e (b) EDS indicando que o precipitado contém Zr, Nb e Al.

A figura 48(a) apresenta outra região contendo precipitado alongado e na figura 48(b) o EDS indicando que o mesmo é Nb- $\beta$ . Também foi identificada a presença de Fe e O, que podem ser oriundos do Zr esponja utilizado para a fabricação da liga.



(a)



(b)

Figura 48. (a) Observação por MET em liga Zr-Nb-Al mostrando uma partícula de segunda fase e (b) EDS indicando que o precipitado é Nb- $\beta$ .

#### 4.5.2 Liga Zr-Nb-Cu

A visão geral da microestrutura da liga Zr-Nb-Cu, está representada nas figuras 49 e 50 onde se observam grãos equiaxiais, com tamanho médio de 4  $\mu\text{m}$ , e precipitados finos e alongados, entre 400 e 900 nm, no interior e no contorno de grão.

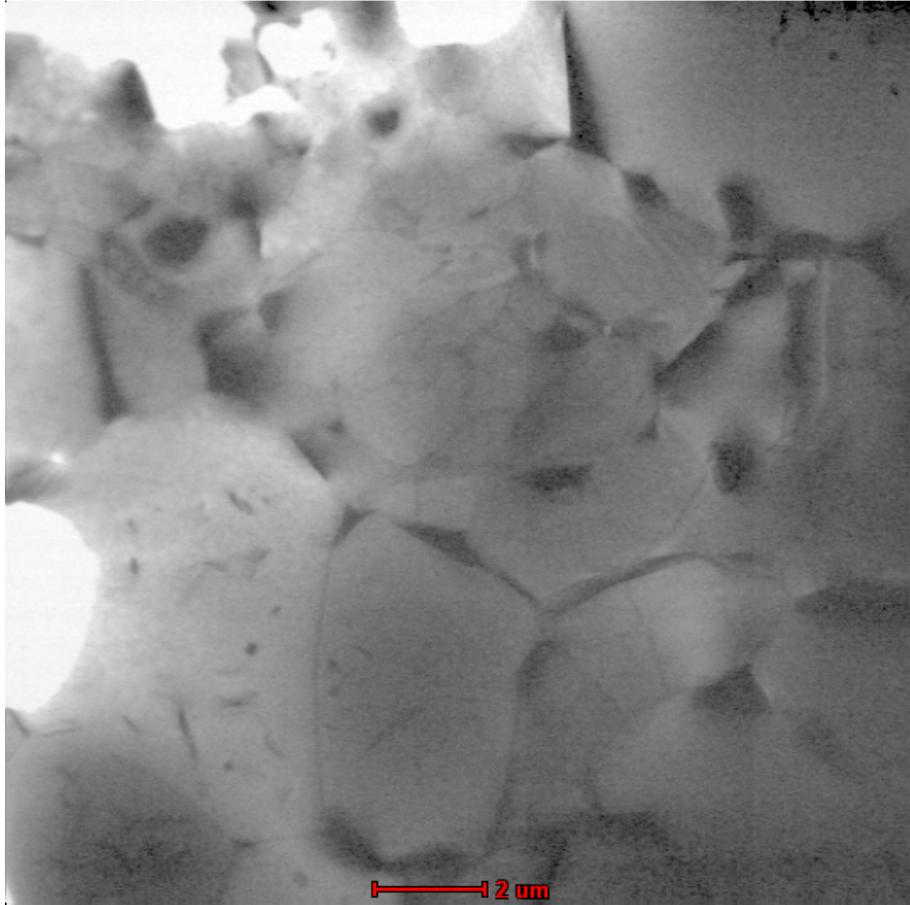


Figura 49. Observação por MET em liga Zr-Nb-Cu mostrando microestrutura de grãos equiaxiais e precipitados no interior e no contorno de grão.



Figura 50. Observação por MET em liga Zr-Nb-Cu mostrando microestrutura contendo precipitados no interior e no contorno de grão.

A figura 51 mostra o detalhe dos precipitados existentes no interior de um dos grãos da figura 50. Na imagem vemos que os mesmos são alongados e orientados aleatoriamente. Aparentemente o tamanho dos precipitados existentes nesta liga são maiores dos encontrados na liga Zr-Nb-Al.

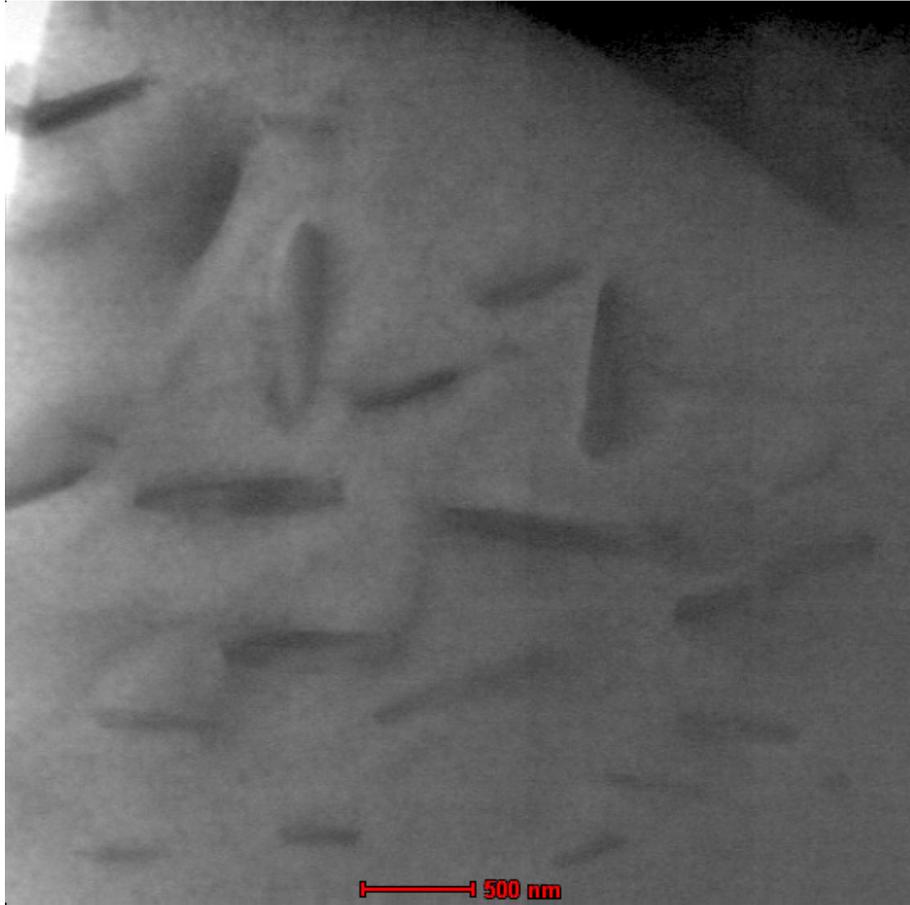
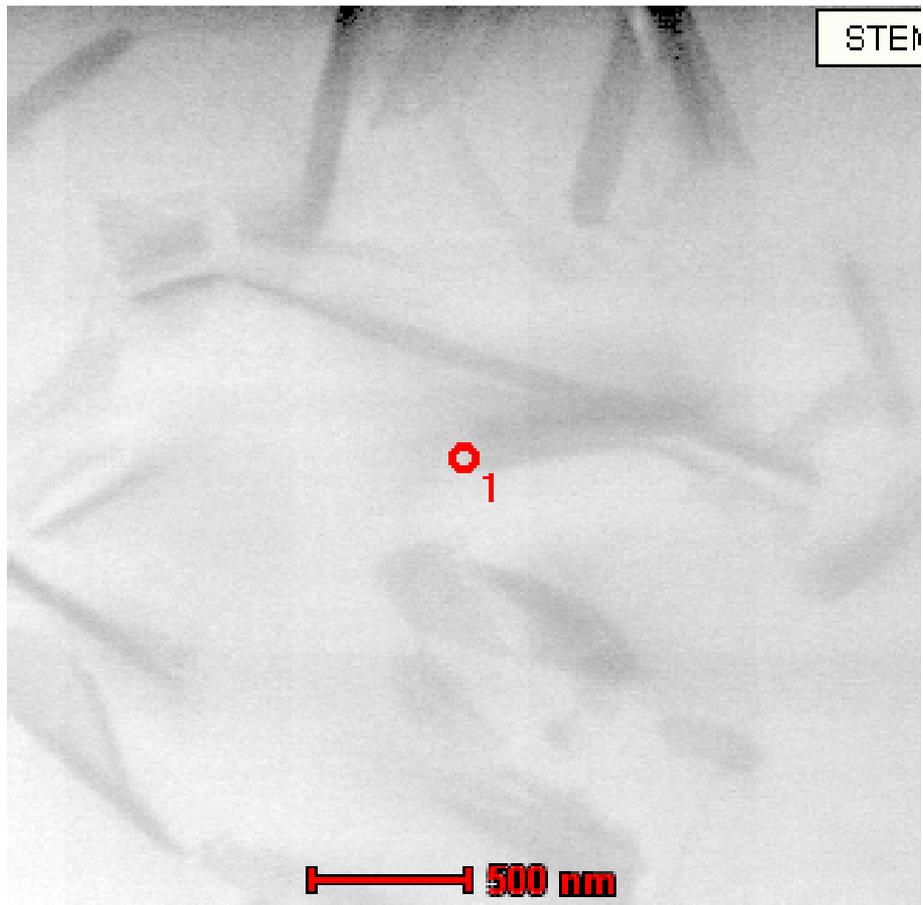
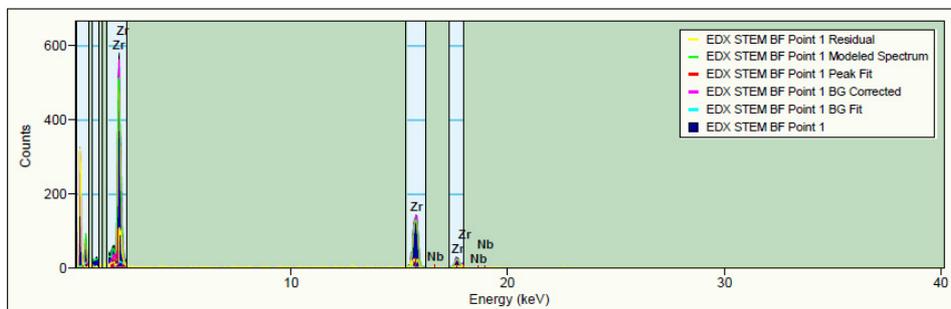


Figura 51. Observação por MET em liga Zr-Nb-Cu mostrando o detalhe dos precipitados existentes no interior do grão.

Os resultados de EDS realizados nos precipitados indicam a presença de Zr e Nb, figura 52, e Zr, Nb e Cu, figura 53. Parl *et al.* [70] observaram a formação de precipitados de Nb- $\beta$  na liga Zr-1,1Nb-0,05Cu, após a realização de tratamentos térmicos para recristalização. Na matriz também foi possível identificar a presença do elemento de liga Cu (figura 54). A presença de oxigênio foi observada nos EDS das figuras 53 e 54 e pode estar associado à oxidação da liga durante o processo de fusão.

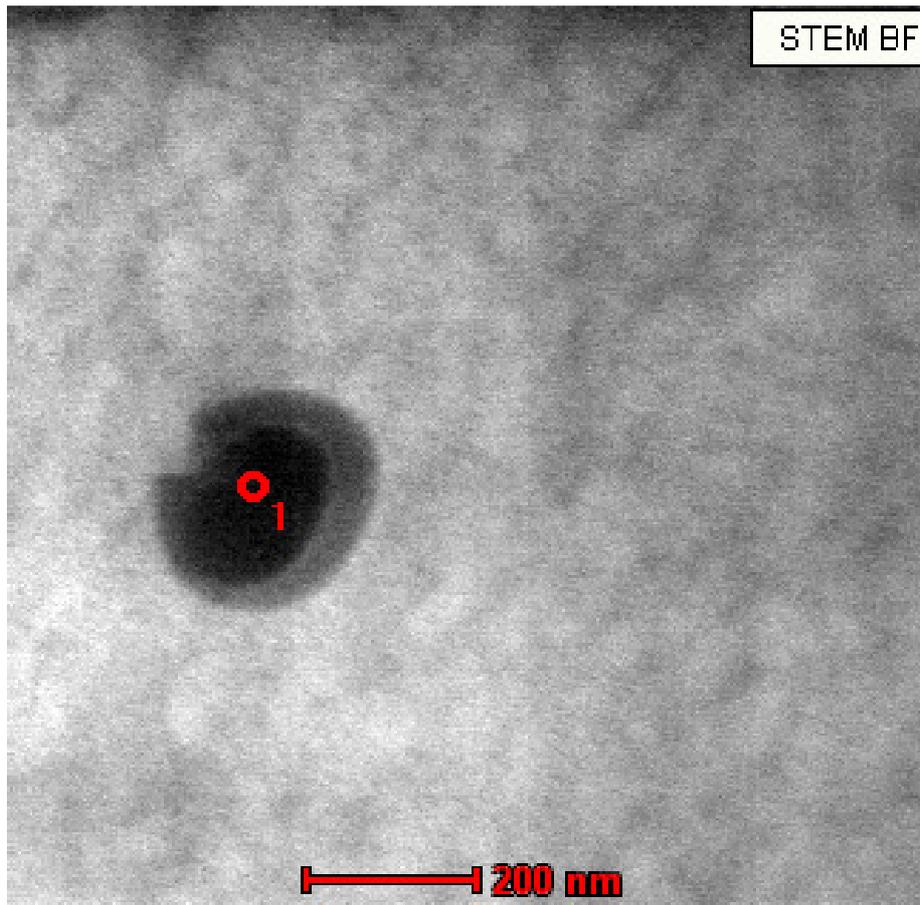


(a)

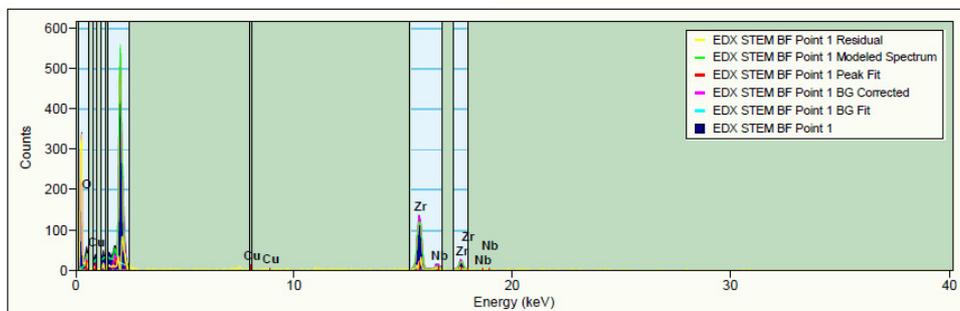


(b)

Figura 52. (a) Observação por MET em liga Zr-Nb-Cu mostrando partículas de segunda fase e (b) EDS indicando que o precipitado é Nb- $\beta$ .

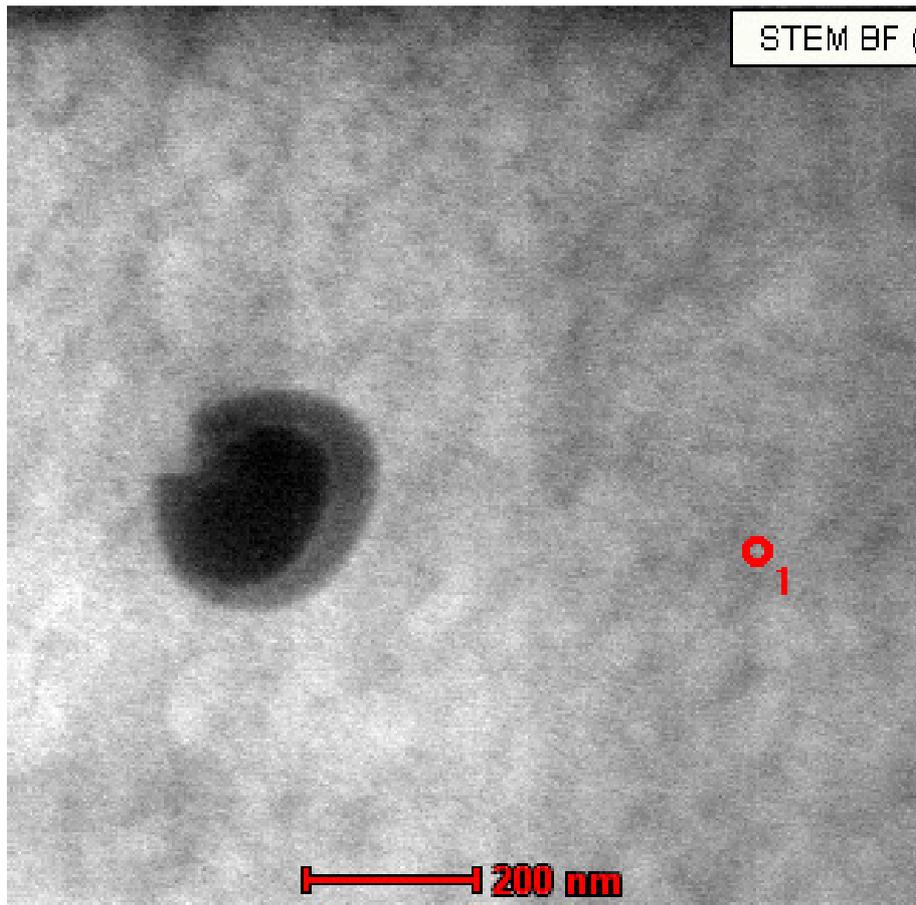


(a)

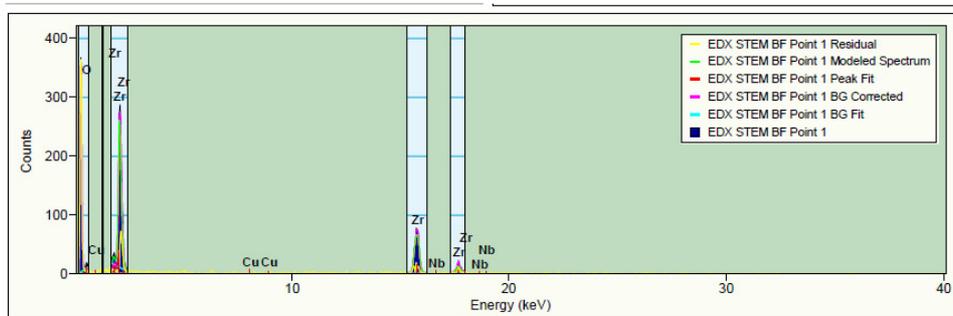


(b)

Figura 53. (a) Observação por MET em liga Zr-Nb-Cu mostrando uma partícula de segunda fase e (b) EDS indicando que o precipitado contém Zr, Nb e Cu.



(a)



(b)

Figura 54. (a) Observação por MET em liga Zr-Nb-Cu mostrando a matriz e (b) EDS indicando que a matriz contém Zr, Nb e Cu.

#### 4.5.3 Liga Zr-Nb-Mn

A microestrutura encontrada para a liga Zr-Nb-Mn (figura 55) é similar à observada para a liga contendo Cu: grãos equiaxiais, de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , e precipitados, de tamanho entre 500 e 1000 nm, no interior e no contorno de grão. No

entanto, nesta liga, os precipitados são um pouco maiores e tendem a ser mais esféricos que os bastões encontrados na liga contendo Cu, conforme mostra a figura 56.

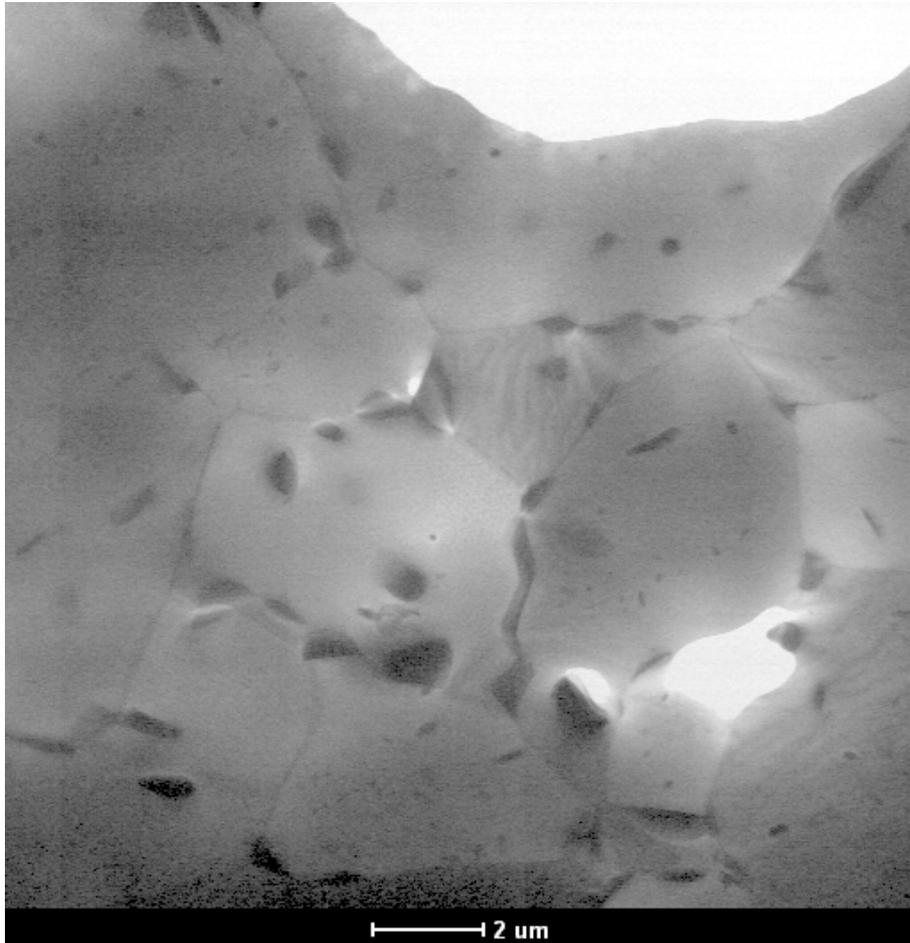


Figura 55. Observação por MET em liga Zr-Nb-Mn mostrando microestrutura de grãos equiaxiais e precipitados no interior e no contorno de grão.

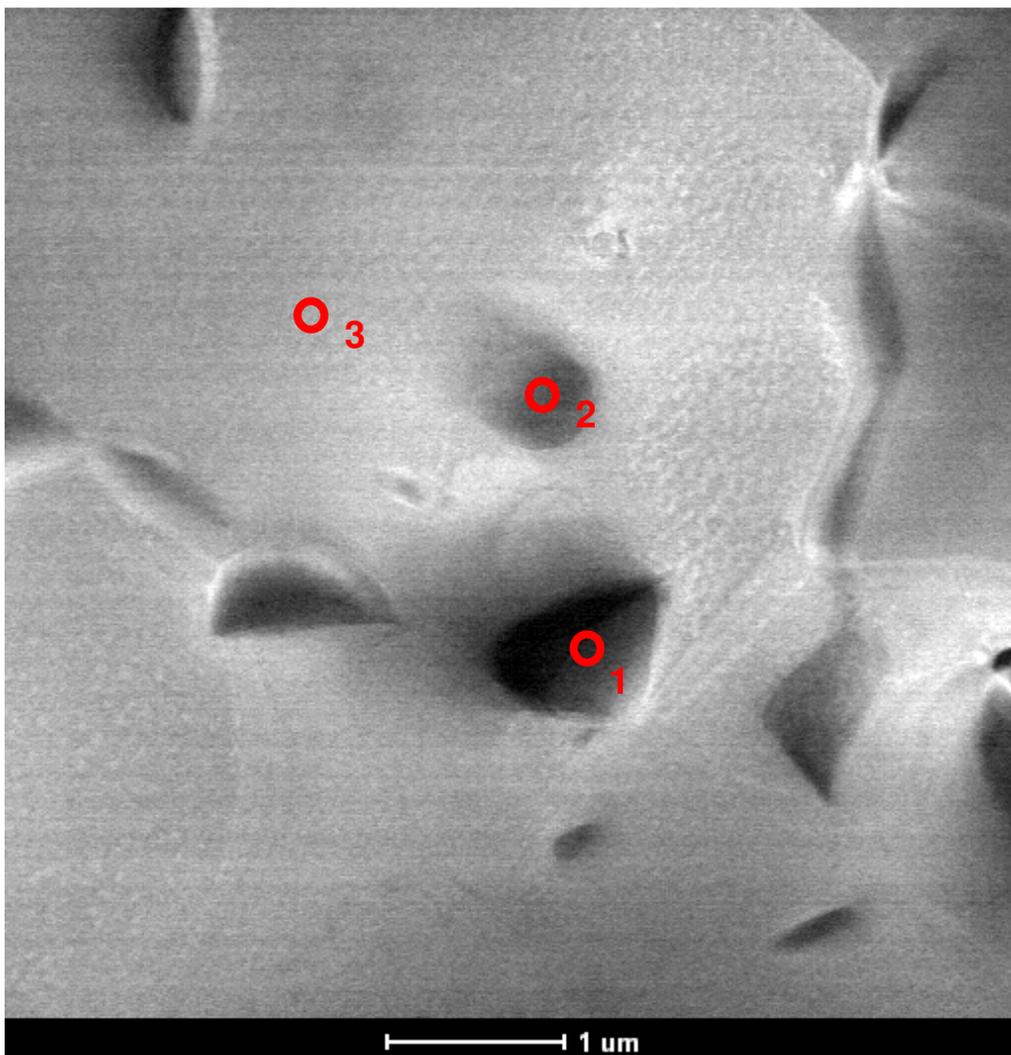
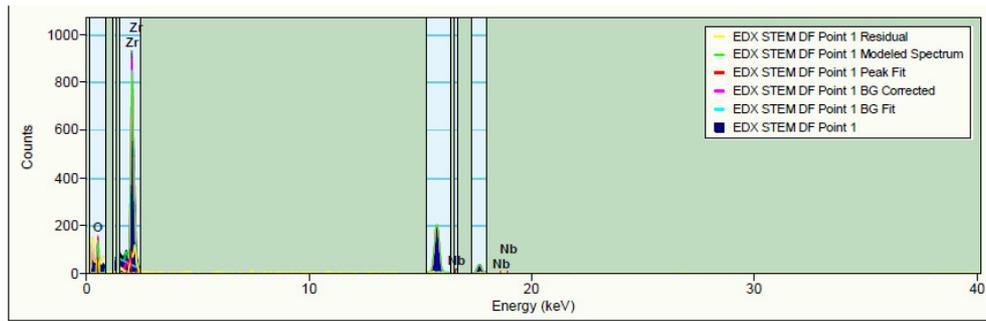
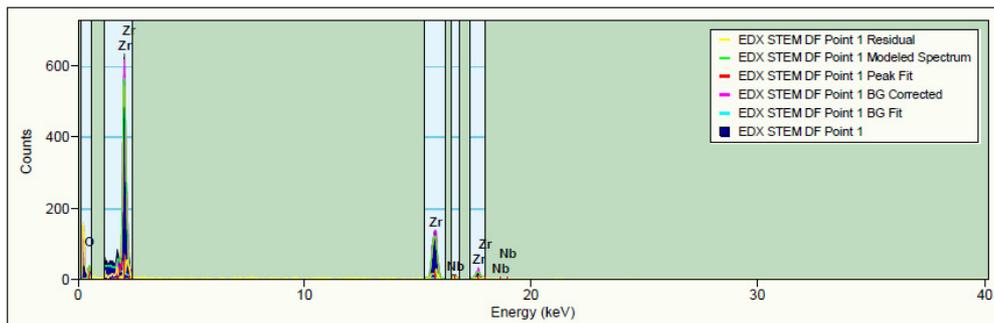


Figura 56. Observação por MET em liga Zr-Nb-Mn mostrando a morfologia dos precipitados.

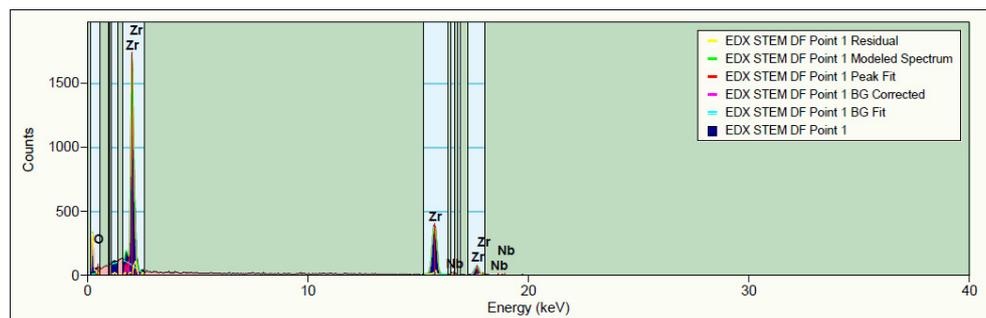
A análise por EDS dos precipitados (figura 57(a) e (b)) mostra que são compostos por Zr e Nb. O oxigênio também está presente e pode ser oriundo da oxidação da liga no momento da fusão ou já estava presente no zircônio esponja. O EDS realizado na matriz (figura 57(c)) não identificou a presença de Mn. Análises complementares devem ser realizadas para verificar a efetividade da adição do elemento de liga.



(a)



(b)



(c)

Figura 57. EDS de regiões existentes na figura 56. (a) precipitado identificado como 1, (b) precipitado identificado como 2 e (c) matriz.

De acordo com o diagrama de fases Zr-Nb, as partículas ricas em Nb observadas na figura 56, podem ser do tipo Nb- $\beta$ . A precipitação de Nb- $\beta$ , sob a forma partículas finas e uniformemente distribuídas, na matriz Zr- $\alpha$  em ligas Zr-Nb já foi observada por diversos autores [22, 65, 71,72].

#### 4.6 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O diagrama E x pH para o zircônio em H<sub>2</sub>O é apresentado na figura 58. Embora seja um material muito reativo, o Zr apresenta boa resistência à corrosão em meio aquoso numa ampla faixa de pHs e temperaturas em função da formação de uma camada extremamente aderente, protetora e termodinamicamente estável de ZrO<sub>2</sub>.

Para o pH 13, medido na solução, e na faixa de potencial analisado, de -2V a 2V, o diagrama aponta a formação de HZrO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Apesar do meio ser diferente do utilizado neste estudo (LiOH), a análise deste diagrama auxiliará no entendimento dos resultados das curvas de polarização.

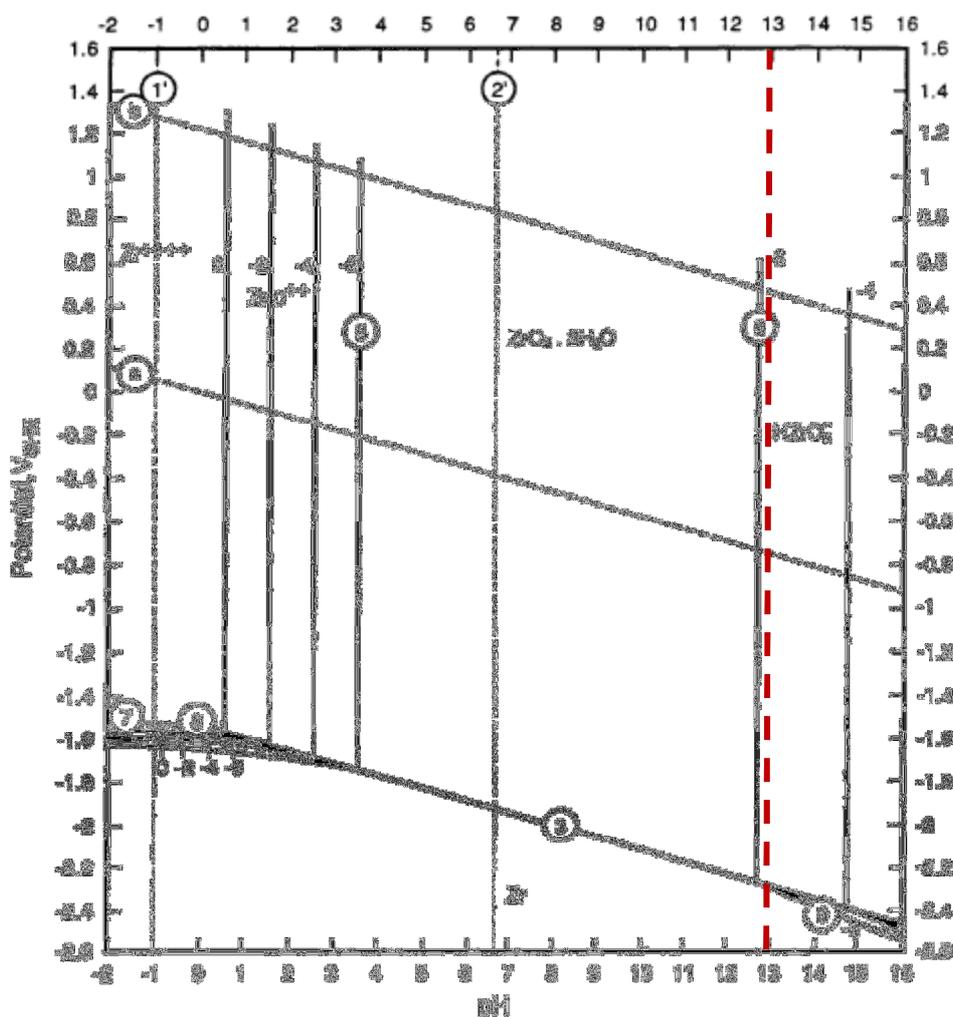


Figura 58. Diagrama E x pH para o Zr em H<sub>2</sub>O a 25 °C. (Adaptado de [73])

A figura 59 apresenta a curva de polarização catódica e anódica em solução de 1 M de LiOH da liga Zr-Nb-Al na condição laminada a frio. Nesta curva é possível identificar os regimes de passivação e transpassivação, bem como a faixa de potencial onde ocorre a geração de hidrogênio. Estes regimes podem ser identificados em todas as amostras e serão ilustrados apenas nesta figura para exemplificação.

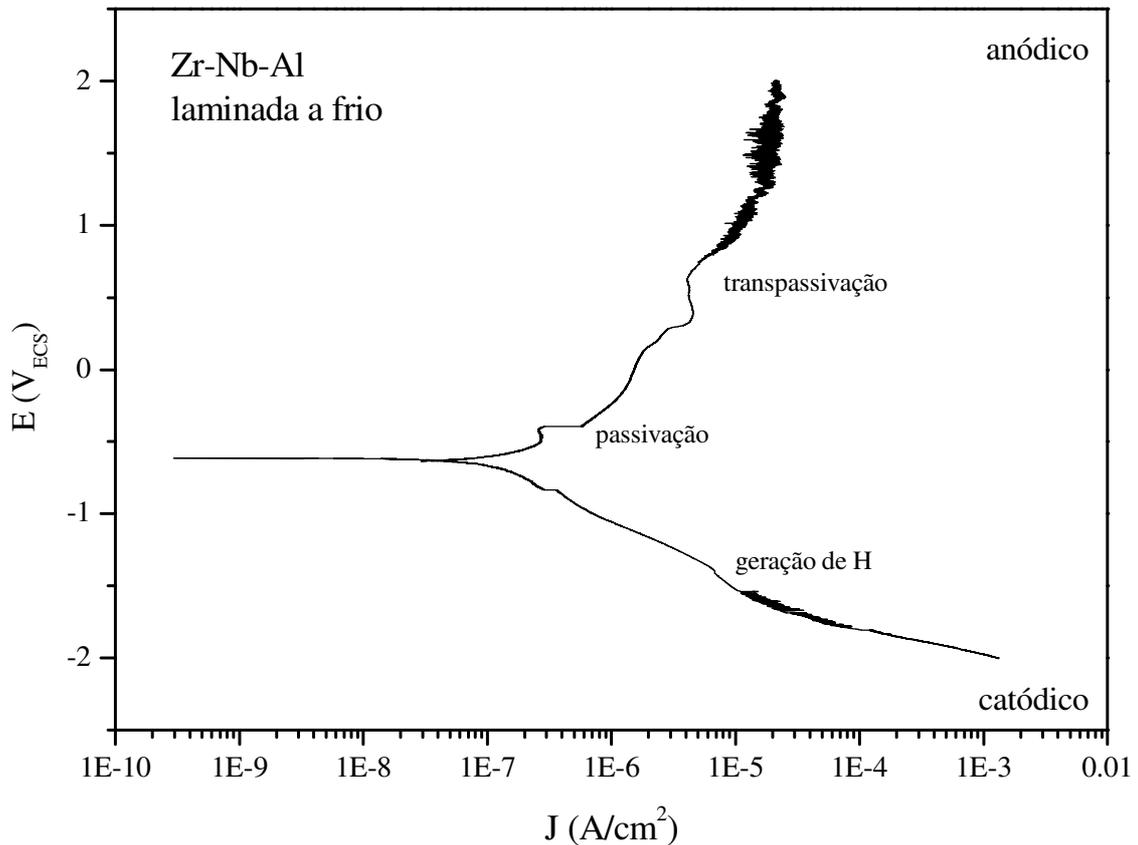


Figura 59. Curva de polarização catódica e anódica para a liga Zr-Nb-Al na condição laminada a frio.

A figura 60 apresenta as curvas de polarização para as três ligas na condição laminada a frio. As curvas de polarização para as ligas com adição de Cu e Mn tem comportamento muito similar, enquanto que a liga com adição de Al apresenta um regime de passivação numa faixa de potencial menor do que para as outras duas ligas. A curva catódica é semelhante para as três ligas laminadas a frio. A liga que apresentou menor corrente de corrosão foi a contendo Cu. O ruído existente na região próxima ao potencial de circuito aberto pode estar associado ao acúmulo de bolhas na superfície da amostra em função da geração de hidrogênio durante a realização da curva catódica.

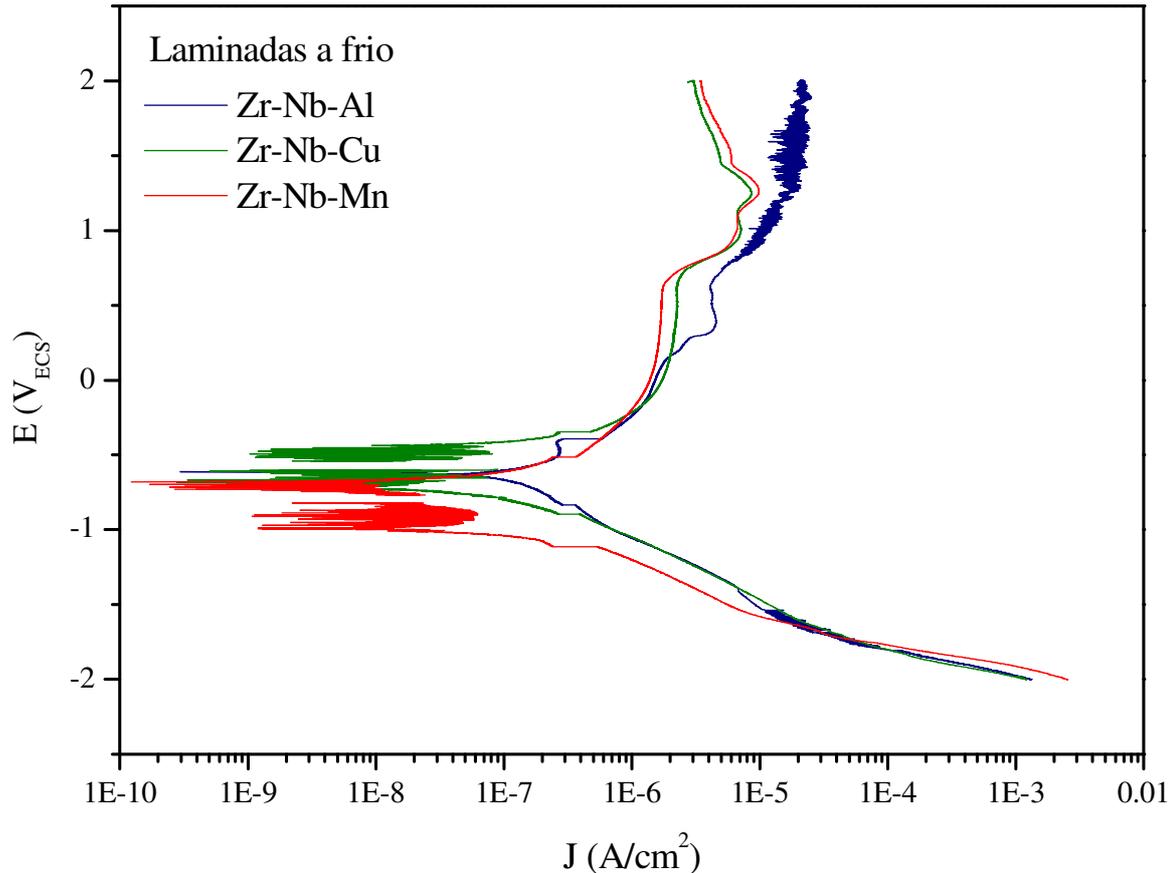


Figura 60. Curva de polarização catódica e anódica para as ligas de zircônio na condição laminada a frio.

Nas as ligas tratadas a 750 °C por 2 h (figura 61), a região catódica tem o mesmo comportamento para as três ligas. Para a curva anódica, vemos uma diferença de comportamento para a liga com adição de Cu, onde foi formado um patamar em 0,7 V. Esse patamar pode estar associado ao ataque da solução de LiOH à base utilizada para fazer o isolamento das bordas da amostra, comprovado com observação visual após ensaio, já que não foi verificada a formação de nenhum filme ou pite que pudesse justificar esse comportamento. Esse mesmo problema também foi detectado na liga contendo Al, mas o ruído gerado foi mais discreto. Além disso, a geração de hidrogênio na curva catódica pode levar à formação de hidreto na superfície da amostra, o que geraria uma alteração no resultado da curva anódica, portanto, recomenda-se que sejam utilizadas amostras diferentes para a avaliação dos dois regimes.

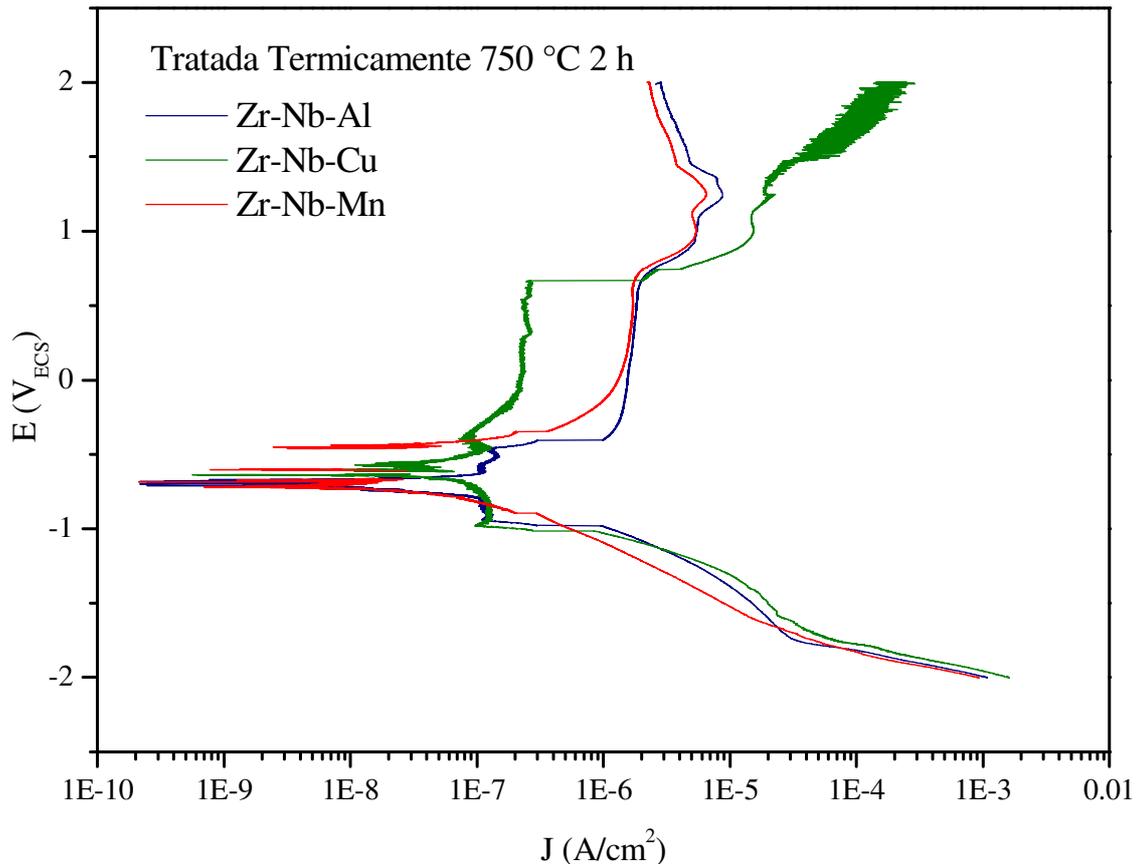


Figura 61. Curva de polarização catódica e anódica para as ligas de zircônio na condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h.

A tabela 14 apresenta os valores da corrente de corrosão e do potencial de circuito aberto obtido para todas as condições estudadas. Considerando que, quanto menor o  $i_{\text{corr}}$ , maior a resistência à corrosão do material, podemos avaliar o desempenho das ligas nas diferentes condições avaliadas.

Das amostras laminadas a frio, a liga Zr-Nb-Cu possui menor  $i_{\text{corr}}$ , enquanto que na condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h, a liga contendo Al obteve melhor desempenho.

Ao avaliar a mesma liga em condições diferentes, vemos que o desempenho em relação à corrosão melhorou nas ligas tratadas termicamente, exceto para a liga contendo Mn, que praticamente manteve o valor do  $i_{\text{corr}}$ .

Em uma análise geral, a liga Zr-Nb-Cu obteve o melhor desempenho em relação à resistência à corrosão.

Tabela 14. Valores de  $i_{\text{corr}}$  e potencial de circuito aberto obtidos através do ensaio de polarização.

<b>Liga</b>	<b>Condição</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (A)</b>	<b><math>E_0</math> (V)</b>	<b>Ref.</b>
Zr-Nb-Al	laminada a frio	$1,20 \times 10^{-7}$	-0,57	-
Zr-Nb-Al	TT 750 °C 2 h	$1,13 \times 10^{-8}$	-0,70	-
Zr-Nb-Cu	laminada a frio	$8,99 \times 10^{-8}$	-0,59	-
Zr-Nb-Cu	TT 750 °C 2 h	$4,97 \times 10^{-8}$	-0,60	-
Zr-Nb-Mn	laminada a frio	$1,24 \times 10^{-7}$	-0,82	-
Zr-Nb-Mn	TT 750 °C 2 h	$1,44 \times 10^{-7}$	-0,59	-
Zr-1Nb	TT 700 °C 2 h	$5,26 \times 10^{-8}$	-0,57	73
ZirBrasil-1	TT 700 °C 2 h	$2,75 \times 10^{-8}$	-0,45	73

As ligas Zr-Nb-Al e Zr-Nb-Cu, na condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h, apresentaram um  $i_{\text{corr}}$  similar ao obtido por Martins [69] ao estudar a liga ZirBrasil-1 no mesmo meio e na condição de tratamento térmico.

Em relação à diferença da resistência à corrosão das amostras laminadas a frio para as tratadas termicamente, Ananda *et al.* [74], observou que houve um aumento na resistência à corrosão em H<sub>2</sub>O na liga Zircaloy-4 com o aumento na temperatura de tratamento térmico. Esse comportamento foi atribuído a dois efeitos principais:

- o tamanho das partículas de segunda fase existentes na liga: quanto maior a temperatura do tratamento térmico, maior o tamanho das partículas, maior a resistência à corrosão já que existiria menor área superficial para a oxidação do composto intermetálico e;
- a morfologia do óxido formado: o aumento da temperatura de tratamento térmico reduziu a fração volumétrica de óxidos com grãos equiaxiais, o que reduz a taxa de corrosão.

Em contrapartida, Yao *et al.* [75] obteve resultados diferentes ao avaliar a corrosão na mesma liga, numa solução aquosa contendo LiOH. Ao aumentar a temperatura de recozimento, a resistência à corrosão foi reduzida.

Estudos adicionais para verificar se estas observações se aplicam ao observado nas ligas estudadas devem ser conduzidos para avaliar a formação de óxido no meio e na faixa de potencial estudados.

#### 4.7 CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

A cinética de absorção foi avaliada para todas as condições propostas. Um dos aprendizados em relação à execução de testes de cinética de absorção de hidrogênio para ligas que absorvem hidrogênio em teores baixos (cerca de 2%) é que a massa para a realização do ensaio não deve estar próxima ao limite mínimo recomendado pelo equipamento (neste caso, 0,20 g) pois o ruído associado à medição aumenta consideravelmente. Esse efeito pode ser visto claramente quando comparamos o formato das curvas apresentadas na figura 62, onde utilizamos massas em torno de 0,25 g, com as curvas da figura 64, onde utilizamos massas em torno de 0,40 g.

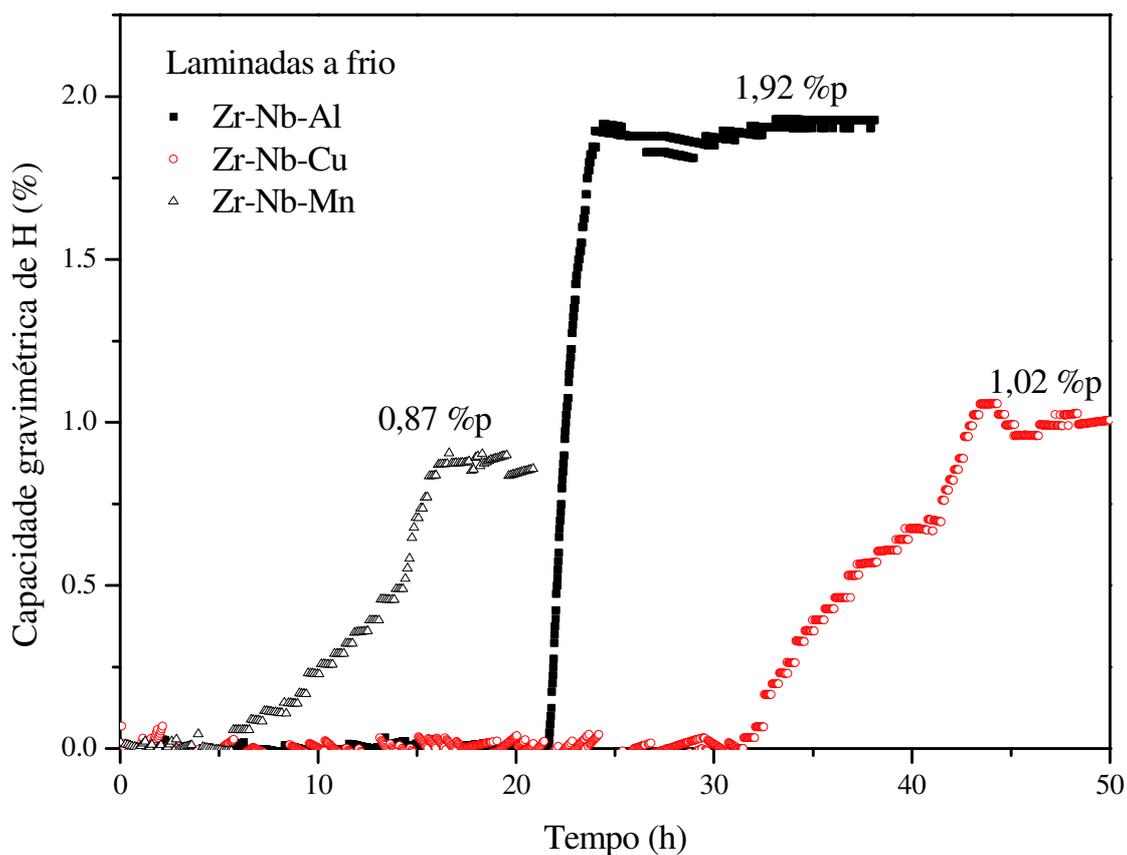


Figura 62. Curvas de cinética de absorção nas ligas a 320 °C sob 10 bar de H<sub>2</sub> laminadas a frio.

Para as amostras laminadas a frio, a liga contendo Al absorveu uma quantidade próxima à solubilidade terminal do H no Zr (1,92 %p H) levando à transformação completa da amostra em hidreto e o seu colapso, conforme mostra a figura 63(a). Para

as demais ligas e condições, as amostras permaneceram íntegras (com seu formato original), exemplificado na figura 63(b). Em relação ao tempo para o início da absorção, a liga contendo Cu só iniciou o processo de absorção após 31 h. A liga contendo Mn começou a absorção após 5 horas de ensaio, no entanto, foi a que menos absorveu hidrogênio.



(a)



(b)

Figura 63. (a) liga Zr-Nb-Al laminada a frio, após ensaio de cinética de absorção de H e (b) liga Zr-Nb-Mn laminada a frio, após ensaio de cinética de absorção de H.

Em relação à cinética de absorção para a condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h, figura 64, a maior absorção foi obtida para a liga Zr-Nb-Mn e a menor, para a liga contendo Al. Em relação ao tempo de início de absorção, as ligas Zr-Nb-Al e

Zr-Nb-Mn apresentaram valores muito próximos (em torno de 10 h), enquanto que a liga contendo Cu, repetiu o bom desempenho da condição laminada a frio e iniciou o processo de absorção após 32 h.

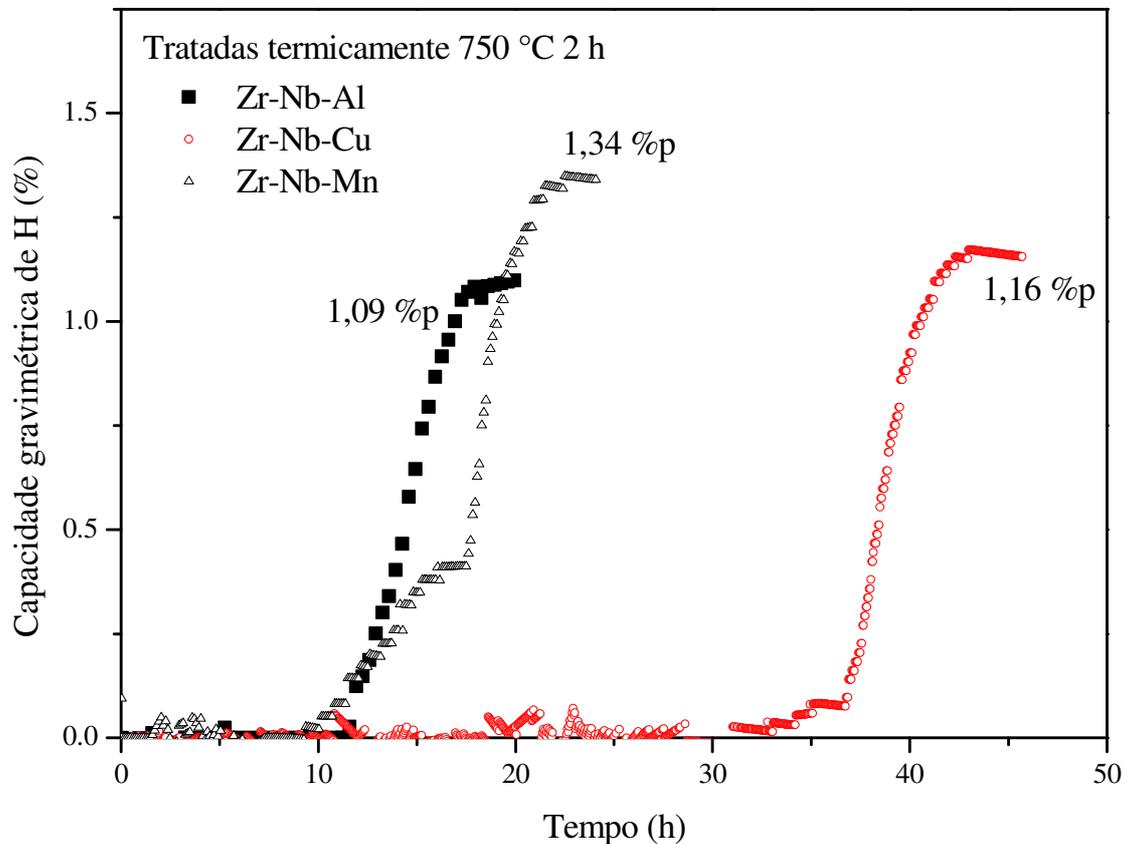


Figura 64. Curvas de cinética de absorção a 320 °C sob 10 bar de H<sub>2</sub> nas ligas tratadas termicamente a 750 °C por 2 h.

Nas ligas tratadas termicamente a 750 °C por 4 h, figura 65, o tempo para início da absorção foi similar para as três ligas (entre 12 e 15 h), sendo que o menor resultado de absorção foi o da liga Zr-Nb-Cu, 0,59 %p H.

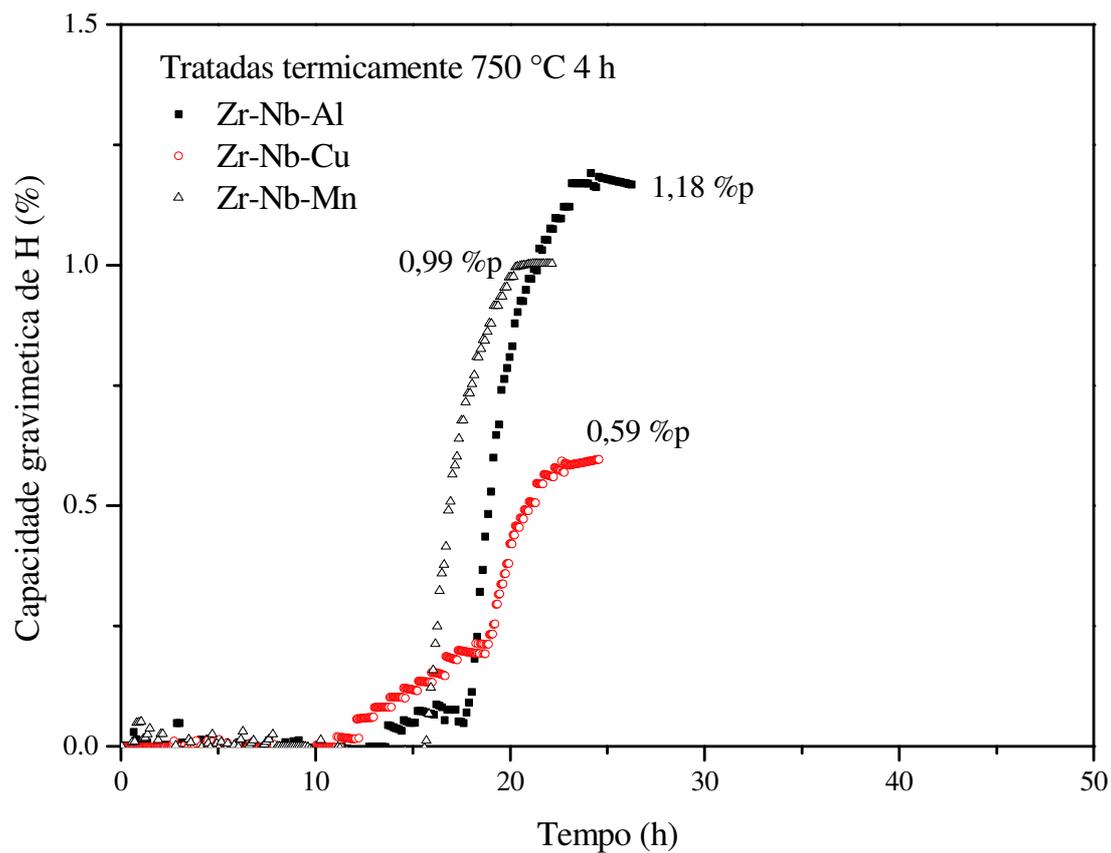


Figura 65. Curvas de cinética de absorção a 320 °C sob 10 bar de H<sub>2</sub> nas ligas tratadas termicamente a 750 °C por 4 h.

A tabela 15 apresenta os resultados dos ensaios de cinética de absorção agrupados por liga. De um modo geral, o melhor desempenho pode ser atribuído à liga Zr-Nb-Cu que apresentou maior tempo para início da absorção de hidrogênio. A liga Zr-Nb-Al obteve o pior desempenho em função do %p H absorvido no menor tempo, além de ter colapsado da condição laminada a frio.

Tabela 15. Valores da cinética de absorção para as ligas estudadas.

<b>liga</b>	<b>condição</b>	<b>tempo para início da absorção (h)</b>	<b>H (%p)</b>
Zr-Nb-Al	laminada a frio	21,7	1,92
Zr-Nb-Al	TT 750 °C 2 h	11,3	1,09
Zr-Nb-Al	TT 750 °C 4 h	13,7	1,18
Zr-Nb-Cu	laminada a frio	31,5	1,02
Zr-Nb-Cu	TT 750 °C 2 h	31,9	1,16
Zr-Nb-Cu	TT 750 °C 4 h	12,1	0,59
Zr-Nb-Mn	laminada a frio	5,8	0,87
Zr-Nb-Mn	TT 750 °C 2 h	9,6	1,34
Zr-Nb-Mn	TT 750 °C 4 h	15,7	0,99

Algumas considerações podem ser feitas em relação aos resultados dos ensaios de cinética de absorção:

Os resultados apontam que a interação do hidrogênio com a microestrutura depende fortemente da natureza dos defeitos existentes na condição analisada.

Na condição laminada, temos uma microestrutura de grãos alongados e com uma grande quantidade de discordâncias. Para esta microestrutura, a absorção foi baixa para as ligas contendo Cu e Mn. Contraditoriamente, na liga contendo Al a absorção foi alta, levando a amostra ao colapso.

Em geral, a energia de ligação do hidrogênio com as discordâncias é forte o que leva ao aprisionamento efetivo do hidrogênio e, em contrapartida, o aumento da solubilidade sólida do mesmo na liga, retardando a formação do hidreto. Entretanto, se arranjos do tipo subgrãos ou arranjos celulares de discordâncias típicos de um estágio de encruamento severo estiverem presentes, como é o caso destas ligas, é possível que estes arranjos celulares atuem como curto circuitos para a difusão, facilitando, portanto, a formação dos hidretos, como visto para a liga contendo Al. Uma extensa revisão sobre esta teoria foi feita por Kirchheim. [76]

Outra possível razão para a elevada absorção de hidrogênio na liga Zr-Nb-Al é a formação de trincas em função da distorção na rede de Zr causada pelo Al, o que favoreceria a difusão do hidrogênio e a consequente formação de hidreto.

Para as ligas tratadas termicamente a 750 °C por 2 h, a microestrutura é composta de grãos recristalizados de Zr- $\alpha$ , com a presença de poucos precipitados e menos defeitos, aumentando a solubilidade e, conseqüentemente, a quantidade de hidrogênio absorvida.

O tratamento térmico de 4 h gera um provável aumento na precipitação que funciona como uma barreira para a difusão. A ação combinada da precipitação e a recristalização reduziu a absorção de hidrogênio pelas amostras. Isso sugere que os precipitados agiram como pontos inibidores da formação de hidretos, reduzindo assim, a solubilidade do hidrogênio nas ligas. Já a cinética de absorção do hidrogênio passa a ser invariante com a composição química, sendo este efeito mais marcante para a liga com adição de Cu pois é observada uma maior redução no tempo de início da absorção.

Comportamento similar foi observado por Azambuja [77] ao estudar a solubilidade de hidrogênio de ligas a base de Pd em diversas condições de tratamento termomecânico.

Embora a cinética de absorção não permita inferir sobre a difusão do hidrogênio propriamente dita, já que não é possível separar a parcela correspondente à difusão e a parcela referente à formação de hidreto, este teste é de grande importância para avaliação do comportamento de materiais em ambientes degradantes, uma vez que nem sempre é possível avaliar a difusão de materiais em casos onde a permeação de hidrogênio não ocorre, como nos testes de permeação gasosa realizados por Silva [71] na liga Zr-1Nb.

#### 4.8 FORMAÇÃO DE HIDRETOS

As figuras 66, 67 e 68 apresentam, respectivamente, as imagens de microscopia ótica da seção transversal das ligas Zr-Nb-Al, Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn laminadas a frio após a hidrogenação gasosa. A variação da espessura da amostra foi realizada propositalmente como forma de posterior diferenciação das condições de tratamento já que todas foram hidrogenadas juntas.



Figura 66. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Al laminada a frio.

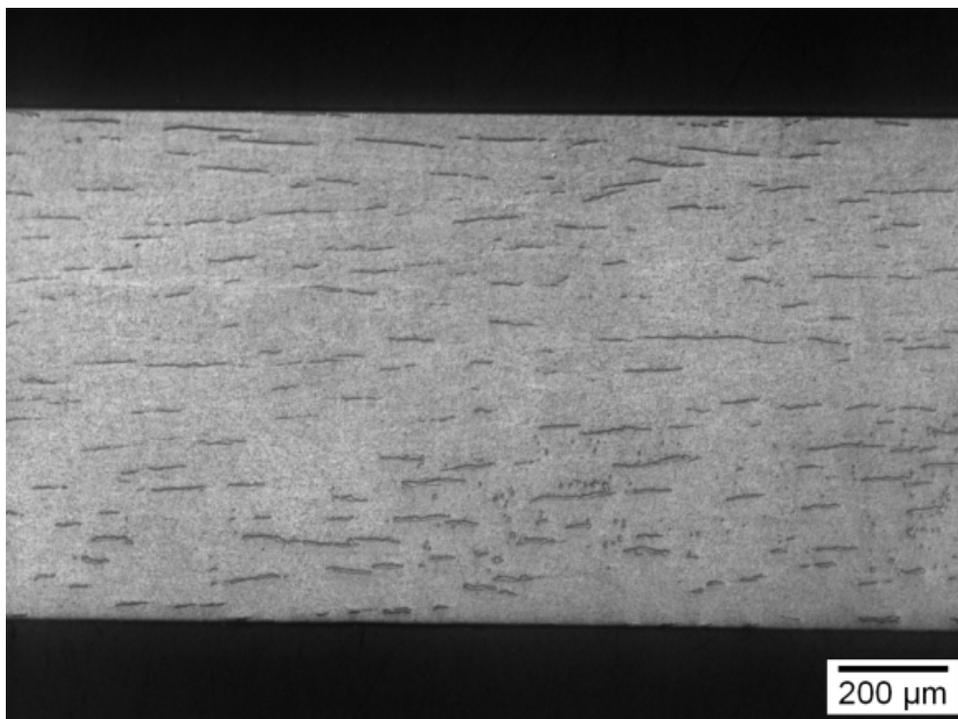


Figura 67. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Cu laminada a frio.



Figura 68. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Mn laminada a frio.

Para a condição laminada a frio, todas as ligas apresentaram hidretos alongados sendo que os hidretos presentes nas amostras com adição de Al estão em maior quantidade e menor tamanho quando comparado ao hidreto formado na amostra com adição de Cu. A quantidade de hidretos na amostra contendo Mn é menor, o que é condizente com o valor de hidrogênio absorvido neste material.

As micrografias da seção transversal das ligas Zr-Nb-Al, Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn tratadas termicamente a 750 °C por 2 h, são apresentadas nas figuras 69, 70 e 71.

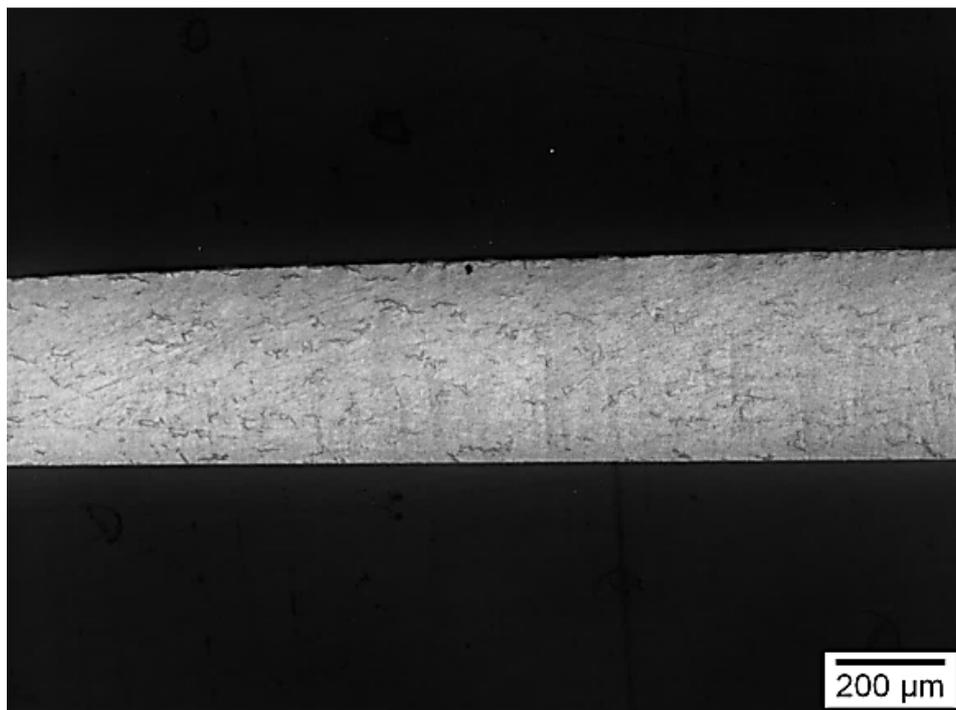


Figura 69. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Al tratada termicamente a 750 °C por 2 h.

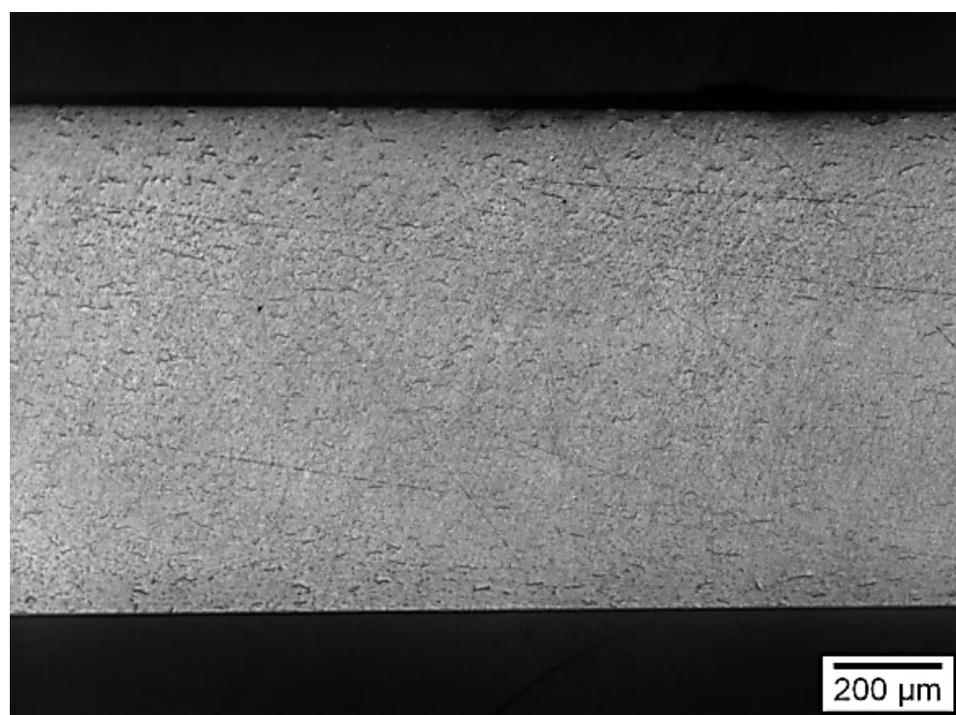


Figura 70. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Cu tratada termicamente a 750 °C por 2 h.

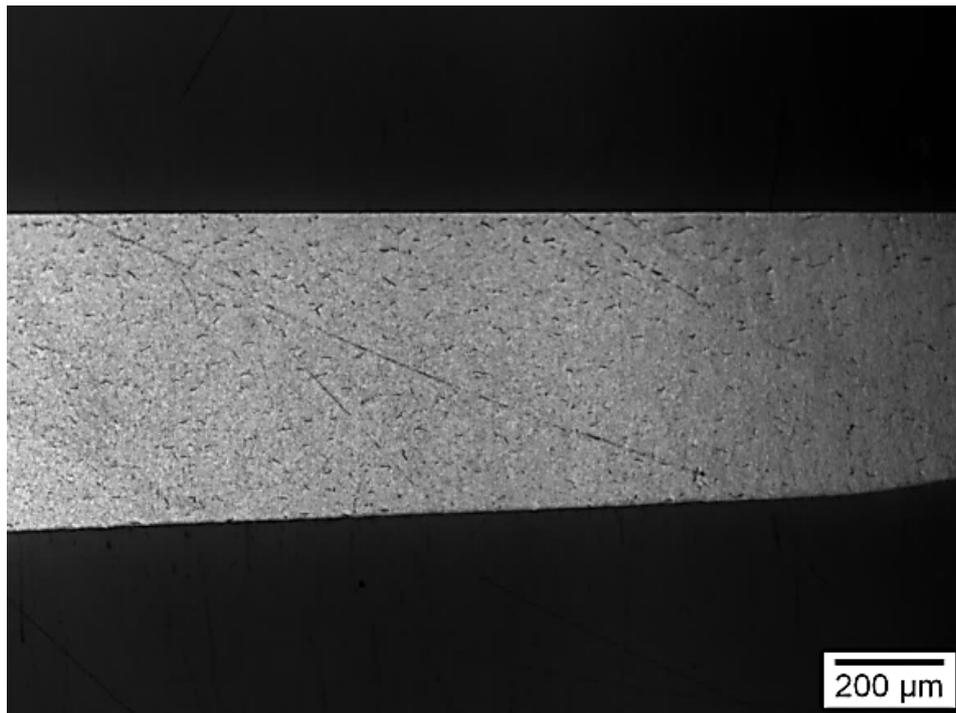


Figura 71. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Mn tratada termicamente a 750 °C por 2 h.

As amostras tratadas termicamente por 2 h apresentaram hidretos mais curtos, e mais concentrados nas extremidades da amostra, quando comparados com a condição laminada a frio.

As micrografias da seção transversal das ligas Zr-Nb-Al, Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn tratadas termicamente a 750 °C por 4 h são apresentadas nas figuras 72 a 75. Em todas as condições analisadas podemos observar a presença de hidretos alinhados e distribuídos ao longo de toda a espessura das amostras. A amostra tratada termicamente por 4 horas apresentou duas trincas longitudinais após a hidrogenação, conforme ilustrado na figura 73, originadas pela migração de hidretos.

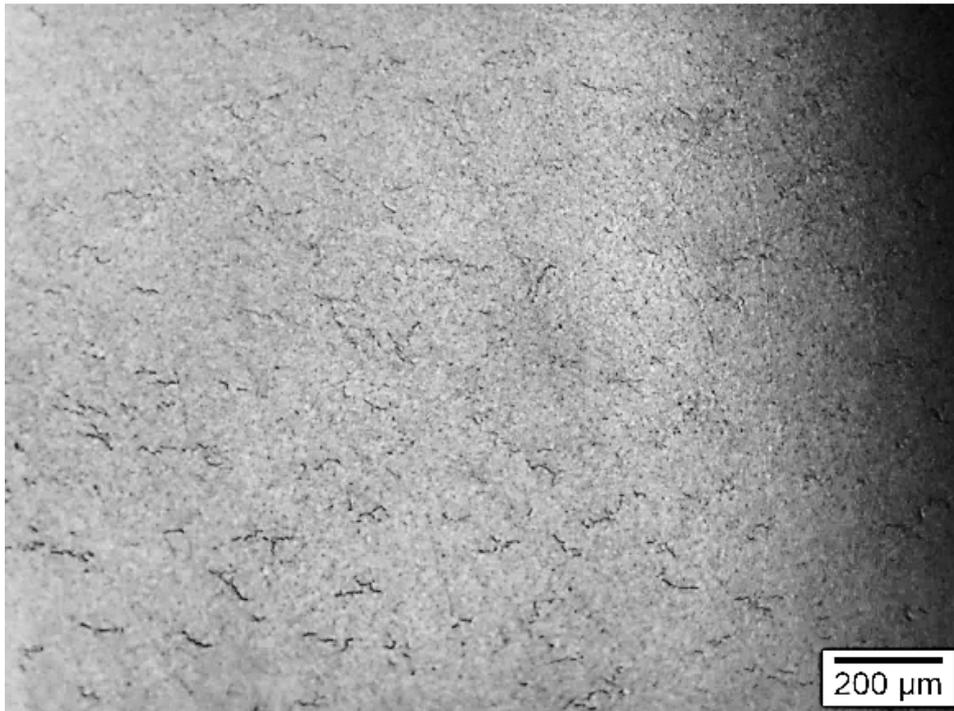


Figura 72. Morfologia e distribuição de hidretos na liga Zr-Nb-Al tratada termicamente a 750 °C por 4 h.

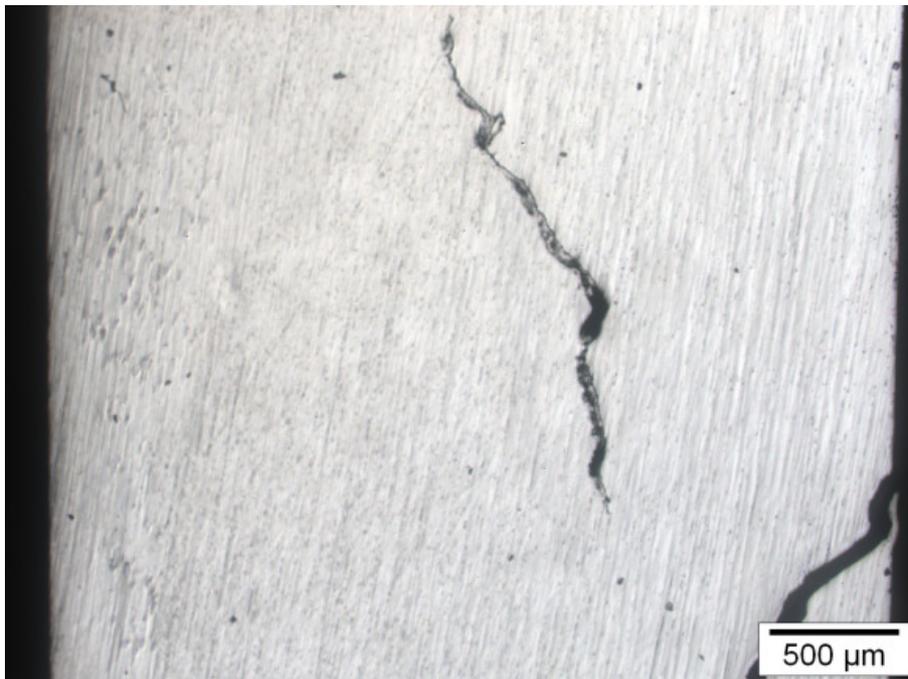


Figura 73. Trincas oriundas da hidrogenação gasosa da liga Zr-Nb-Al na condição tratada termicamente a 750 °C por 4 h.

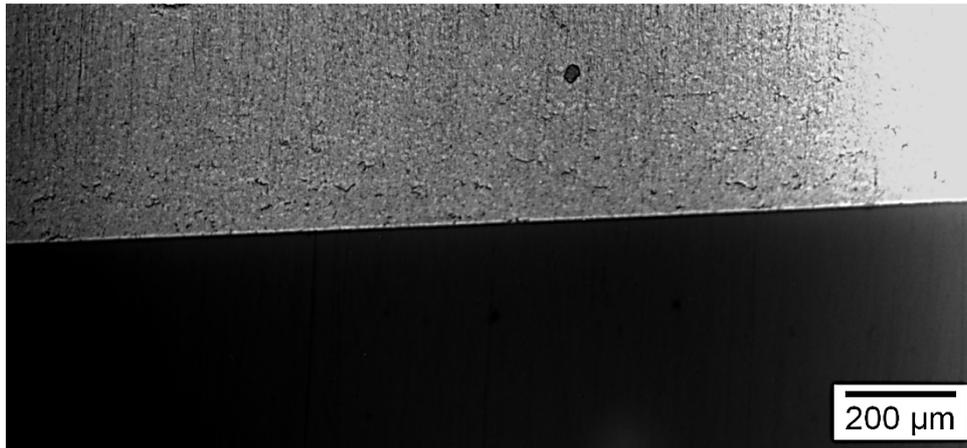


Figura 74. Trincas oriundas da hidrogenação gasosa da liga Zr-Nb-Cu na condição tratada termicamente a 750 °C por 4 h.

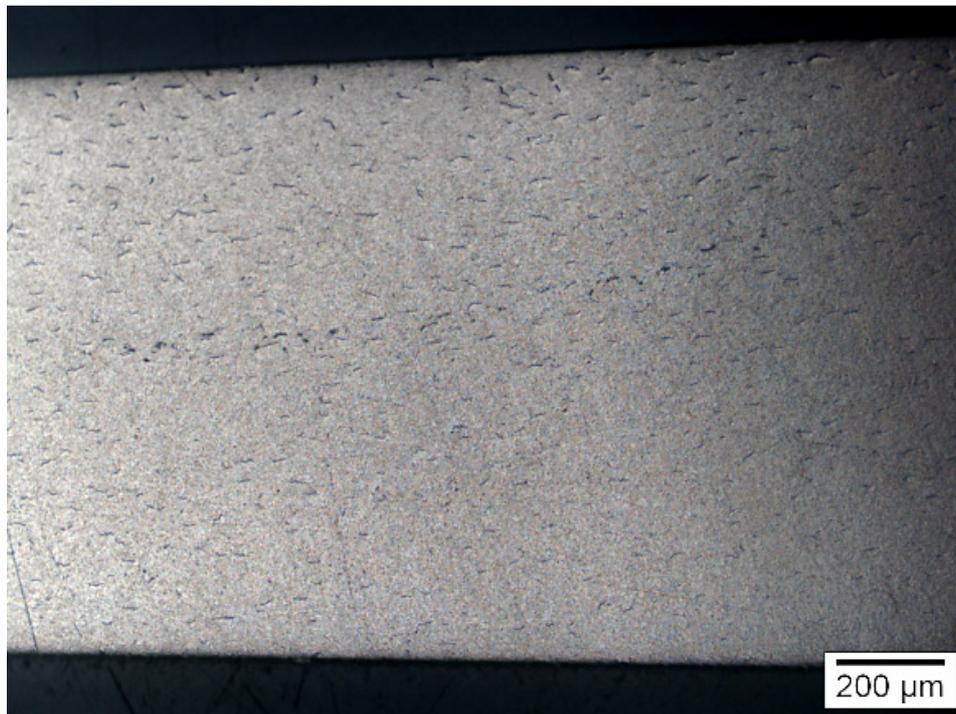


Figura 75. Trincas oriundas da hidrogenação gasosa da liga Zr-Nb-Mn na condição tratada termicamente a 750 °C por 4 h.

Em relação à formação de hidretos e o aspecto morfológico desta fase, tem-se que em todas as condições hidrogenadas por 48 h, as amostras absorveram a capacidade total de hidrogênio, tal como mostra as curvas de cinética de absorção.

O grau de fragilização da liga pela formação de hidretos depende da concentração do hidrogênio, da fração volumétrica de hidreto, seu tamanho, distribuição e orientação. Em relação à morfologia, distribuição e quantidade de hidretos, a liga com adição de Mn obteve o melhor desempenho e em relação à condição de processamento, é observado que as ligas laminadas a frio apresentaram hidretos alongados e orientados numa direção enquanto que as amostras tratadas termicamente apresentaram hidretos menores porém ocorreu perda da orientação preferencial.

Os resultados obtidos pelas ligas estudadas, principalmente as com adição de Cu e Mn apresentaram desempenho superior em relação à quantidade e morfologia dos hidretos obtidos em ligas com adição de Mo, estudadas por Martins [69], uma vez que possui menor quantidade de hidretos e os mesmos são mais curtos. A mesma configuração de hidretos também é observada em ligas Zr-1Nb hidrogenadas nas mesmas condições [22,71].

A análise visual da formação de hidretos é indicativa, mas não pode ser totalmente conclusiva visto que a distribuição e o tamanho desta fase é muito dependente da preparação metalográfica das amostras.

## 4.9 CARACTERIZAÇÃO POR DRX DAS AMOSTRAS HIDROGENADAS

### 4.9.1 Liga Zr-Nb-Al

A figura 76 apresenta a comparação entre o DRX da liga Zr-Nb-Al laminada a frio antes e após a hidrogenação. Na condição sem H, o difratograma indica a existência de uma matriz de Zr- $\alpha$ . Após a hidrogenação por 48 h, observamos a formação de hidreto (ZrH) e no ensaio de cinética de absorção, toda a amostra foi transformada em ZrH, o que explica o motivo pelo qual a amostra colapsou durante o ensaio.

A figura 62 mostra que a absorção máxima ocorreu em torno de 33 h, tempo menor que as 48 h de hidrogenação e a amostra hidrogenada nesta condição apresentou apenas a formação parcial de hidreto. A absorção parcial de hidreto para este caso pode estar associado à posição da amostra dentro da autoclave onde foi realizada a hidrogenação gasosa. Como a mesma foi colocado junto com outras amostras, é

possível que a mesma tenha mantido uma ou mais faces em contato com a parede do porta amostra ou mesmo de outra liga, reduzindo assim, a quantidade de hidrogênio absorvida.

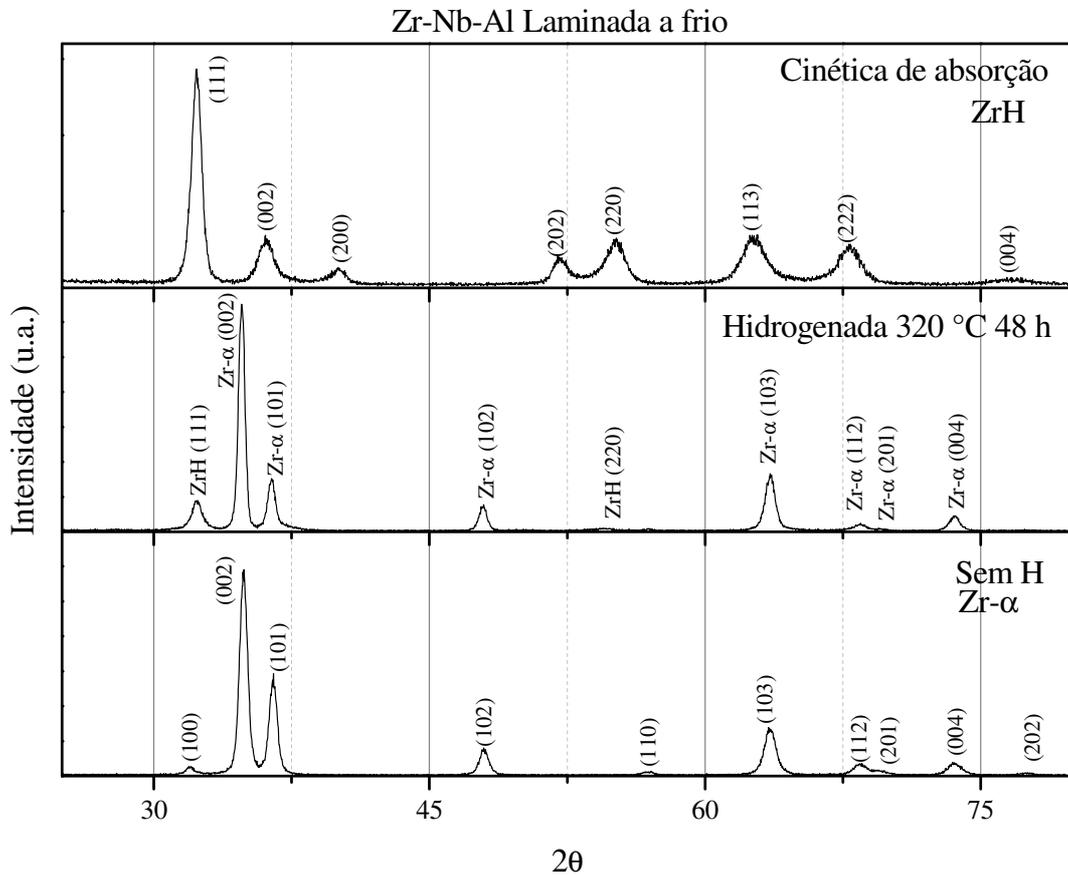


Figura 76. Difratoograma da liga Zr-Nb-Al laminada a frio antes e após a hidrogenação.

Para a condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h, figura 77, ocorreu a manutenção da matriz Zr- $\alpha$  e a formação parcial de ZrH após a hidrogenação. Na hidrogenação por 48 h foi identificado um pico correspondente à formação de ZrH<sub>2</sub>.

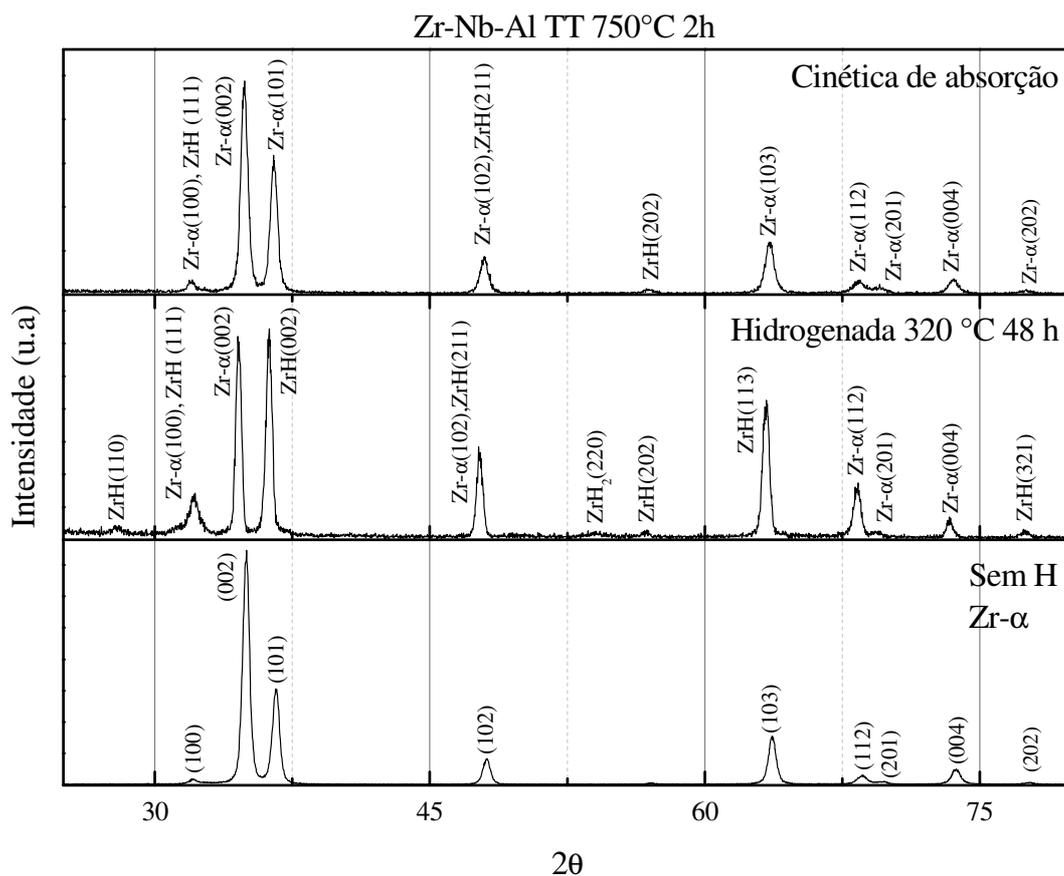


Figura 77. Difratoograma da liga Zr-Nb-Al tratada termicamente a 750 °C por 2 h antes e após a hidrogenação.

Para a condição de tratamento térmico por 4 h, figura 78, foi mantida a matriz Zr- $\alpha$  e ocorreu a formação parcial de ZrH após a hidrogenação. Na hidrogenação por 48 h foi identificado um pico correspondente à formação de ZrH<sub>2</sub>.

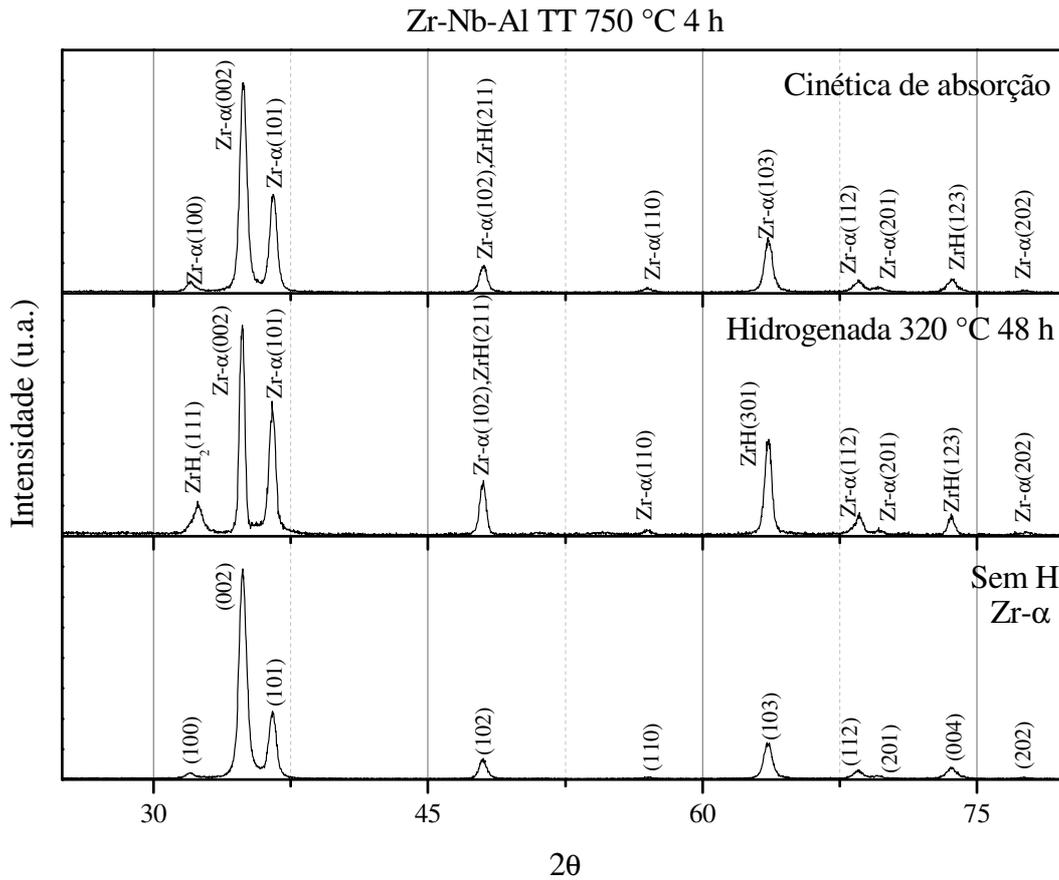


Figura 78. Difratoograma da liga Zr-Nb-Al tratada termicamente a 750 °C por 4 h antes e após a hidrogenação.

#### 4.9.2 Liga Zr-Nb-Cu

A figura 79 apresenta o difratograma da liga Zr-Nb-Cu laminada a frio antes e após a hidrogenação. Antes da hidrogenação pode ser observada a existência de uma matriz de Zr- $\alpha$ . Após a hidrogenação por 48 h, ocorreu formação dos hidretos ZrH e ZrH<sub>2</sub> e no ensaio de cinética de absorção foi observada apenas a formação de ZrH. O hidreto ZrH<sub>2</sub> não foi observado no ensaio de cinética de absorção pois o mesmo foi interrompido antes de completadas as 48 h.

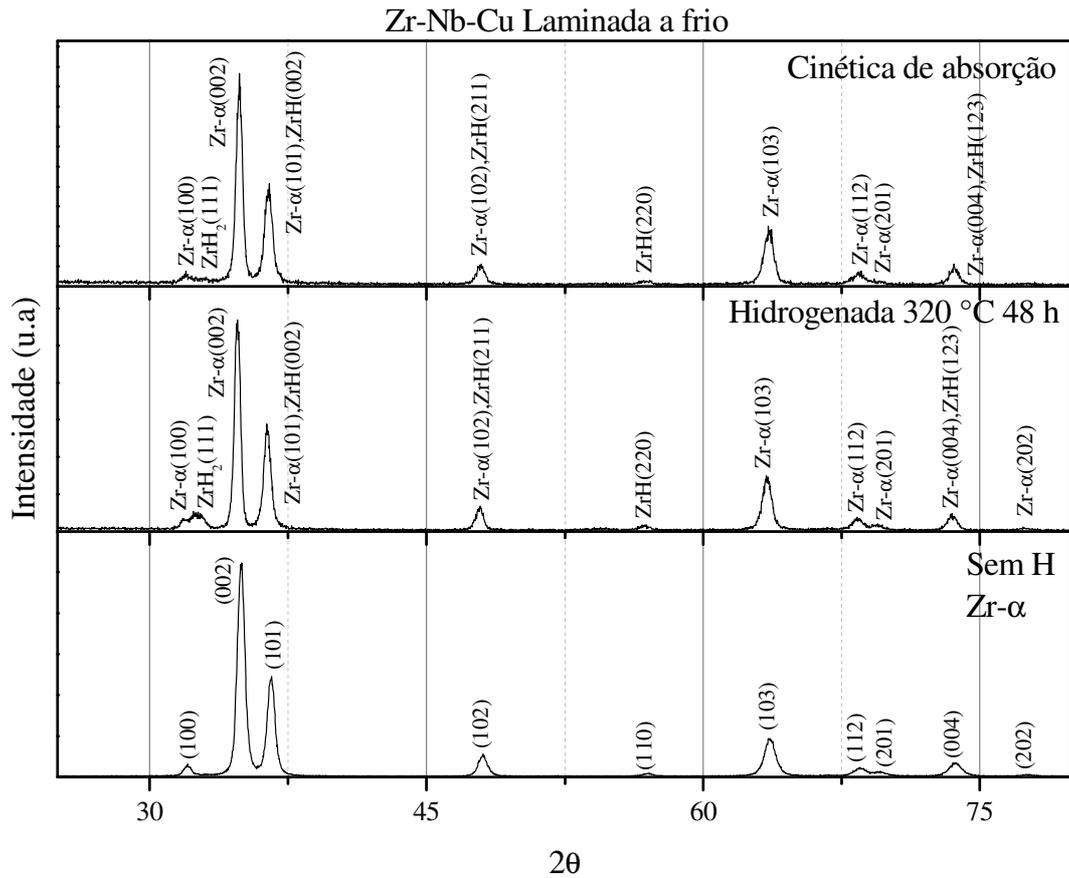


Figura 79. Difratoograma da liga Zr-Nb-Cu laminada a frio antes e após a hidrogenação.

Para a condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h, figura 80, ocorreu a manutenção da matriz Zr- $\alpha$  e a formação parcial de ZrH após a hidrogenação.

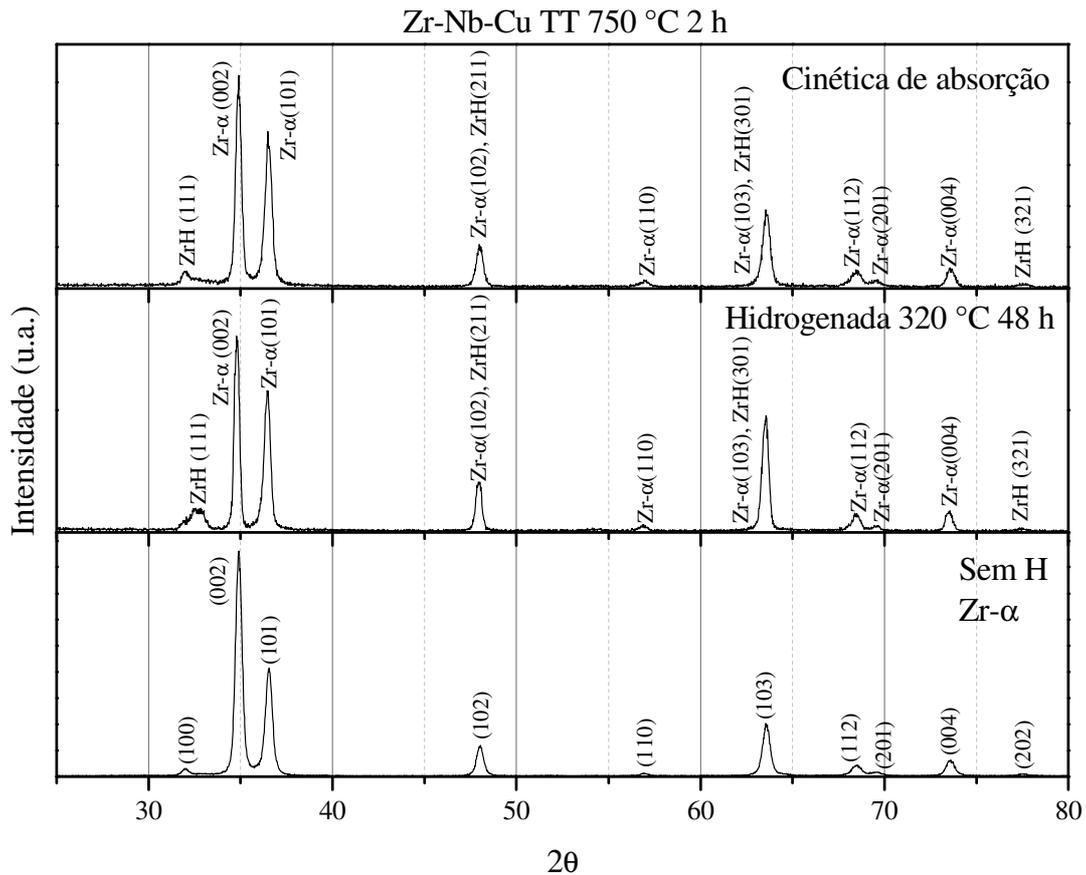


Figura 80. Difratograma da liga Zr-Nb-Cu tratada termicamente a 750 °C por 2 h antes e após a hidrogenação.

Para a condição de tratamento térmico por 4 h, figura 81, foi mantida a matriz Zr- $\alpha$  e ocorreu a formação parcial de ZrH após a hidrogenação. No ensaio de cinética de absorção foi identificado um pico correspondente à formação de ZrH<sub>2</sub>.

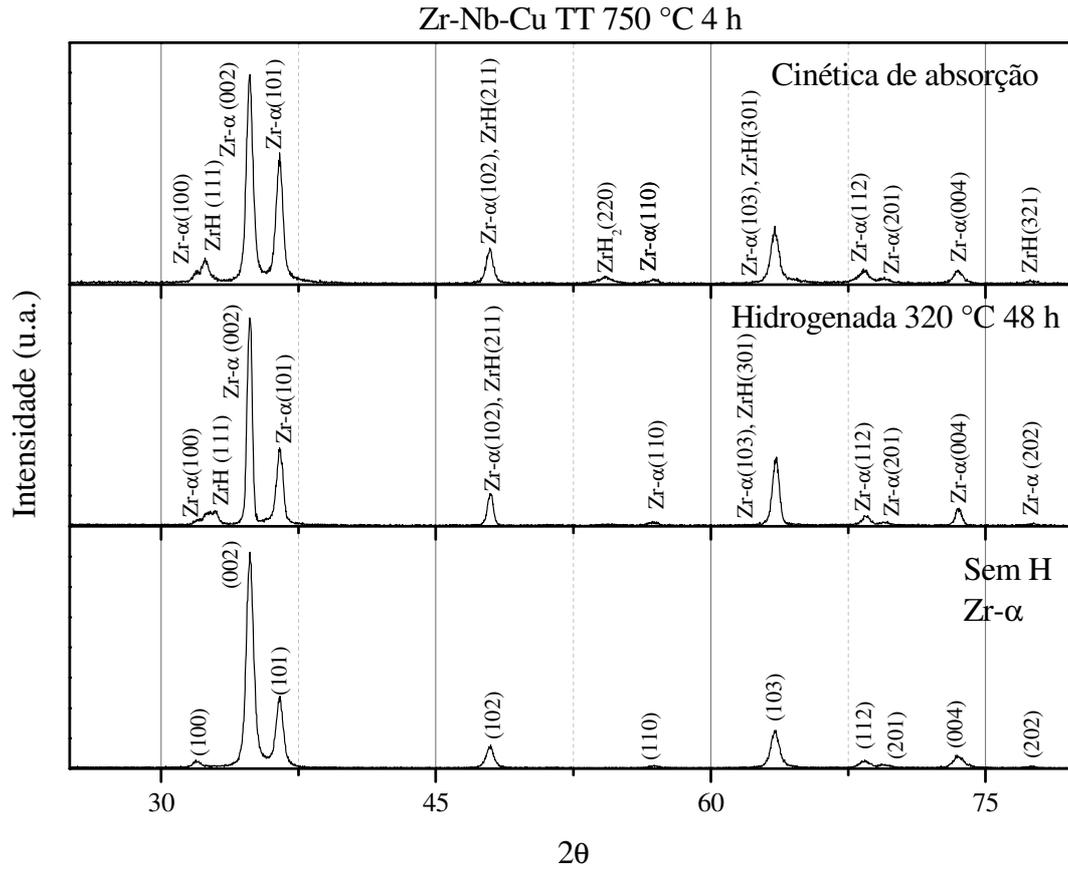


Figura 81. Difratoograma da liga Zr-Nb-Cu tratada termicamente a 750 °C por 4 h antes e após a hidrogenação.

#### 4.9.3 Liga Zr-Nb-Mn

A figura 82 apresenta o difratograma da liga Zr-Nb-Mn laminada a frio antes e após a hidrogenação. Antes da hidrogenação pode ser observada a existência de uma matriz de Zr- $\alpha$ . Após a hidrogenação, ocorreu formação do hidreto ZrH.

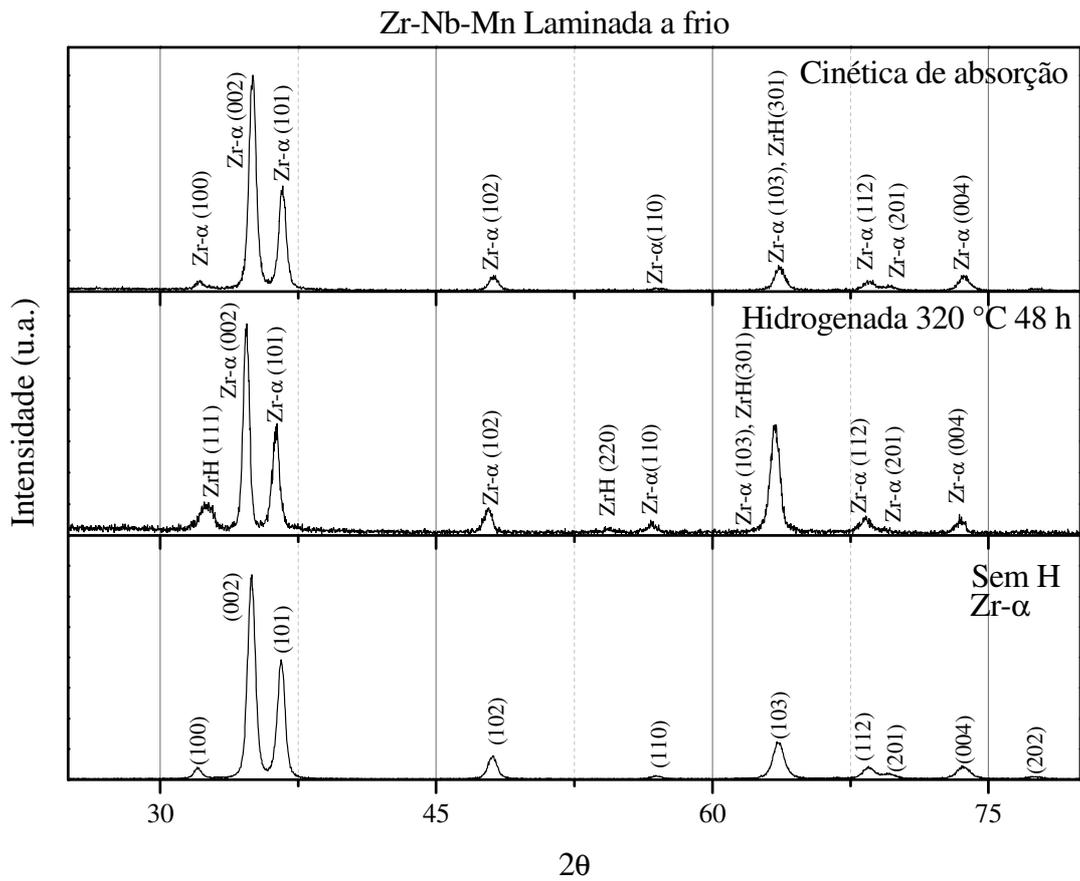


Figura 82. Difratograma da liga Zr-Nb-Mn laminada a frio antes e após a hidrogenação.

Para a condição de tratamento térmico por 2 h, figura 83, a matriz Zr- $\alpha$  foi parcialmente transformada em ZrH após a hidrogenação. No ensaio de hidrogenação por 48 h também foi identificada a existência de ZrH<sub>2</sub>.

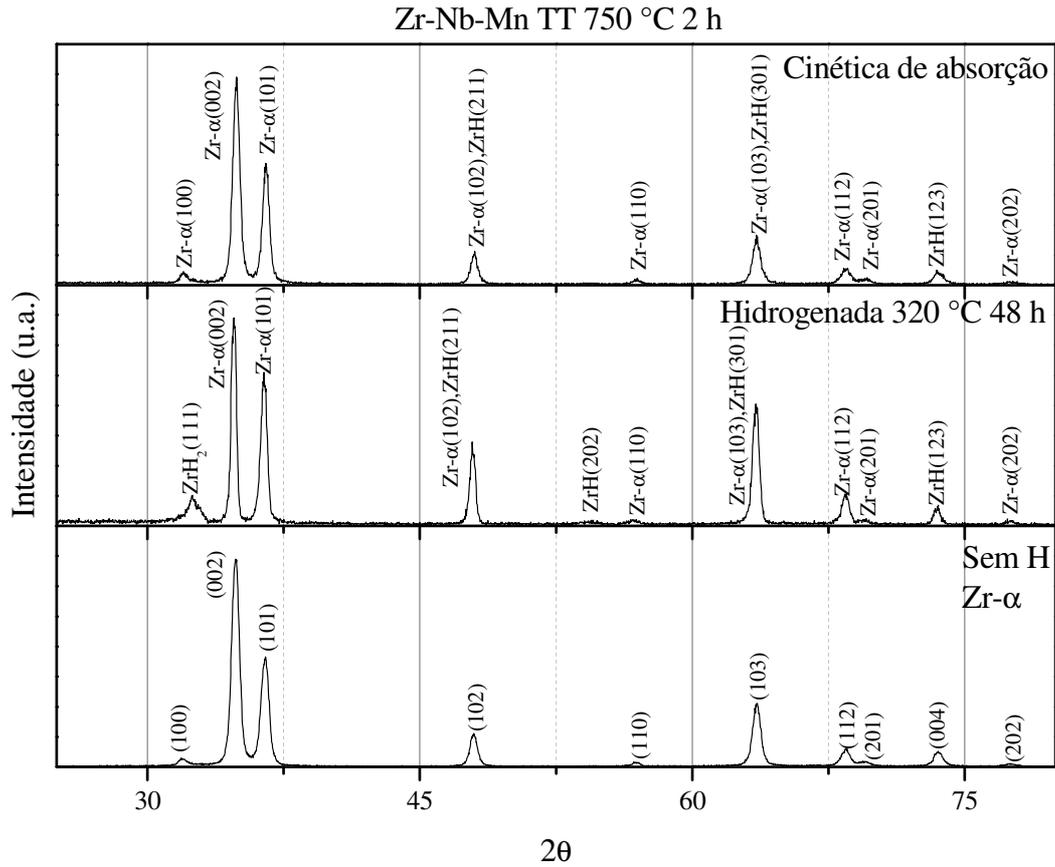


Figura 83. Difratoograma da liga Zr-Nb-Mn tratada termicamente a 750 °C por 2 h antes e após a hidrogenação.

A figura 84 apresenta os difratogramas referentes à condição tratada termicamente a 750 °C por 4 h. Após a hidrogenação ocorreu a formação parcial de ZrH. Na hidrogenação por 48 h foi identificado um pico correspondente à formação de ZrH<sub>2</sub>.

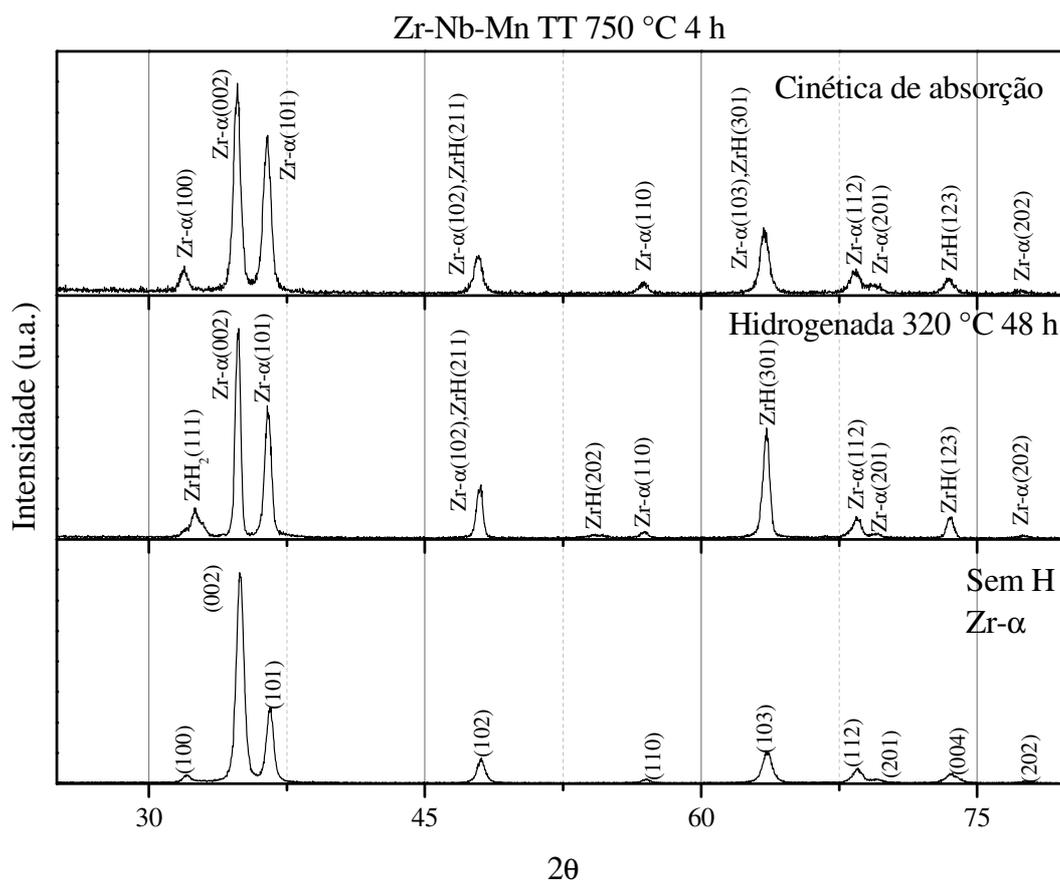


Figura 84. Difratoograma da liga Zr-Nb-Mn tratada termicamente a 750 °C por 4 h antes e após a hidrogenação.

A formação de hidreto foi observada em todas as ligas tanto no ensaio de cinética de absorção quanto para a hidrogenação realizada por 48 h. Em todas as amostras o ZrH foi formado, sendo que em algumas ligas também foi observada a presença e ZrH<sub>2</sub>. A formação de hidretos foi mais evidente nos ensaios de hidrogenação por 48 h, o que era esperado, uma vez que o tempo médio do ensaio de cinética de absorção foi de 30 horas. Estes resultados corroboram com o observado nas curvas de absorção e nas microscopias óticas.

#### 4.10 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As análises de calorimetria diferencial de varredura permitiram determinar a faixa de temperatura onde ocorre a dissociação dos hidretos formados durante o processo de hidrogenação. A reação de dissolução dos hidretos é endotérmica, ou seja, a amostra absorve calor para que a dissociação ocorra. O uso do DSC para a determinação

das temperaturas de dissolução dos hidretos foi amplamente discutido por McMinn *et al.* [78]

A figura 85 apresenta as curvas obtidas para todas as ligas hydrogenadas na condição laminada a frio. Para que todos os picos pudessem ser claramente observados, foi realizado um ajuste na escala do gráfico. Para as ligas Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn, a dessorção ocorreu em faixas de temperaturas similares, entre 350 e 390 °C, ambos apresentando dois picos endotérmicos.

Para a liga Zr-Nb-Al, a temperatura de dissociação do hidreto ocorreu em temperaturas mais altas, entre 650 e 800 °C. Este resultado já era esperado uma vez que esta liga encontrava-se na forma de pequenos fragmentos e não foi possível realizar a retirada mecânica dos óxidos formados em sua superfície, o que levou ao aumento da temperatura de liberação do hidrogênio. Esse mesmo efeito foi observado por Wongsawaeng e Jaiyen [79] ao comparar a cinética de dessorção de hidrogênio da liga Zircaloy-4 com e sem a existência de uma camada de óxido na superfície da amostra.

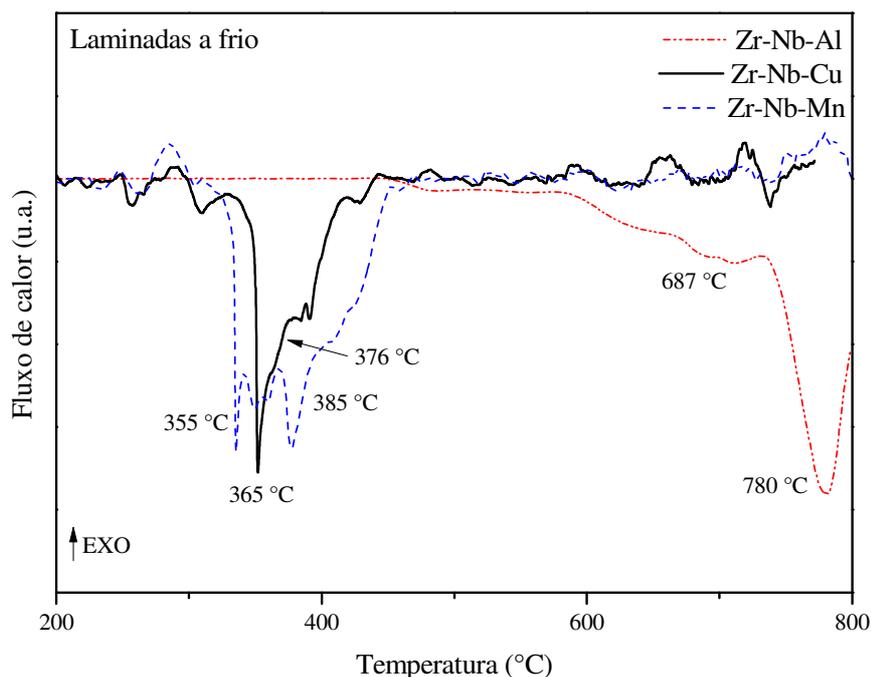


Figura 85. Curvas de DSC das ligas laminadas a frio após a hidrogenação.

A figura 86 apresenta as curvas de DSC para a condição tratada termicamente a 750 °C por 2 h. A faixa de temperaturas onde ocorreu a liberação do hidrogênio foi entre 320 e 430 °C. As temperaturas praticamente se mantiveram para as ligas Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn e, para a liga Zr-Nb-Al foi observada a dissociação dos hidretos em

temperaturas entre 420 e 430 °C. A deconvolução dos picos para a liga Zr-Nb-Cu não pode ser feita de maneira precisa pelo software Origin, sendo assim, apenas a temperatura do primeiro pico de desorção foi apresentada no gráfico.

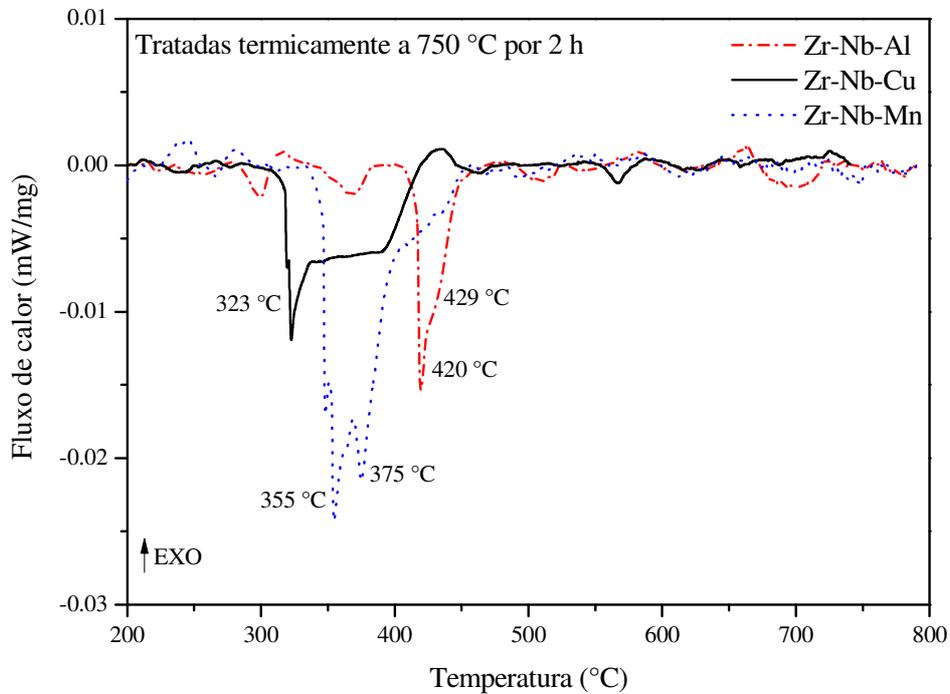


Figura 86. Curvas de DSC das ligas tratadas termicamente a 750 °C por 2 h após a hidrogenação.

As temperaturas de dissociação dos hidretos para as ligas tratadas termicamente a 750 °C por 4 h, figura 87, mantiveram a faixa de temperatura dos ensaios anteriores, entre 350 °C e 400 °C. As ligas Zr-Nb-Cu Zr-Nb-Mn apresentaram dois picos endotérmicos, enquanto que na liga Zr-Nb-Al apenas um pico pode ser definido.

Segundo Silva [71], o aparecimento de dois picos de liberação de hidrogênio está associado com a existência de dois sítios aprisionadores de hidrogênio na microestrutura: os hidretos de zircônio (primeiro pico) e os precipitados (segundo pico) observados por MET.

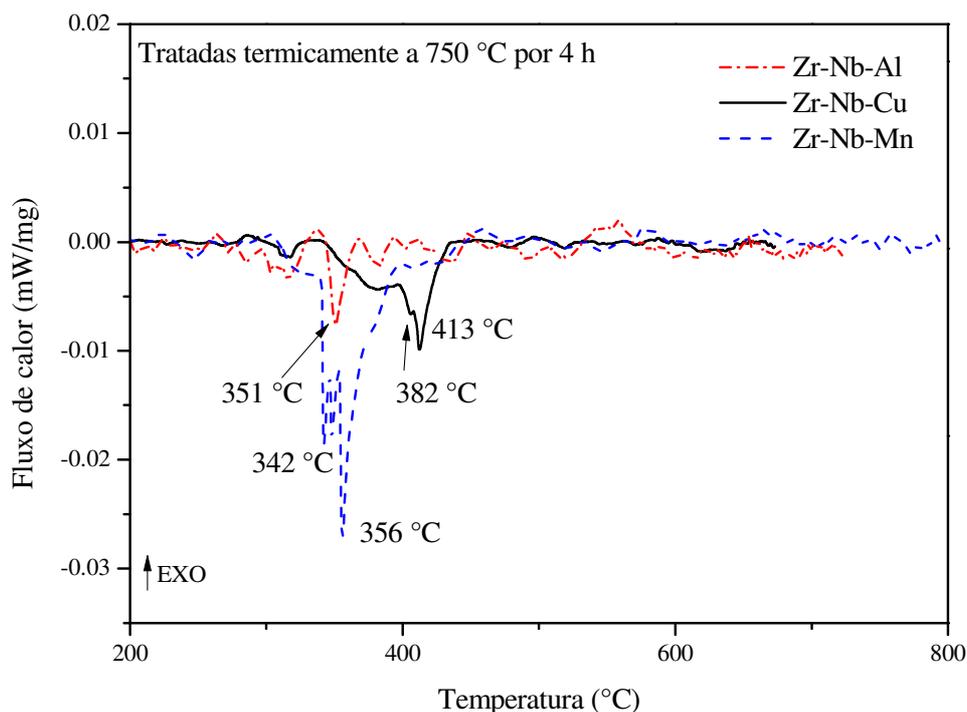


Figura 87. Curvas de DSC das ligas tratadas termicamente a 750 °C por 4h após a hidrogenação.

A tabela 16 apresenta os resultados consolidados de DSC onde é possível observar que as reações de dissociação dos hidretos ocorrem numa faixa de temperatura entre 350 e 450 °C para as ligas e diferentes condições analisadas. Essas temperaturas estão de acordo com o previsto na literatura [69,71] para ligas hidrogenadas em condições similares.

Tabela 16. Temperaturas de dissociação de hidreto para as ligas estudadas.

liga	condição	T1 (°C)	T2 (°C)
Zr-Nb-Al	laminada a frio	687	780
Zr-Nb-Al	TT 750 °C 2 h	420	429
Zr-Nb-Al	TT 750 °C 4 h	351	-
Zr-Nb-Cu	laminada a frio	365	376
Zr-Nb-Cu	TT 750 °C 2 h	323	-
Zr-Nb-Cu	TT 750 °C 4 h	382	413
Zr-Nb-Mn	laminada a frio	355	385
Zr-Nb-Mn	TT 750 °C 2 h	355	375
Zr-Nb-Mn	TT 750 °C 4 h	342	356

## 5 CONCLUSÕES

As principais conclusões sobre a interação do hidrogênio com a microestrutura das ligas Zr-NbAl, Zr-Nb-Cu e Zr-Nb-Mn nas condições laminada a frio e tratada termicamente a 750 °C por 2 e 4h são:

1. Foi observada a precipitação de compostos intermetálicos nas amostras tratadas termicamente, embora a simulação computacional através do software ThermoCalc não previu tal formação. Isso se deve à segregação de elementos de liga que proporcionam a formação dos precipitados. A precipitação também não pode ser observada pelo DRX em função da baixa fração volumétrica de precipitados.
2. A cinética de absorção de hidrogênio indica que a liga contendo Al absorve a maior quantidade de hidrogênio quando encruada. Para a condição tratada termicamente a 750 °C por 4 h, o tempo para início da absorção passa a ser invariante para as três ligas.
3. Os resultados de DSC mostram que a decomposição dos hidretos ocorre em faixas de temperatura muito próximas, entre 350 e 450 °C, independente da condição estudada.
4. Comparado às ligas ZirBrasil-1 e Zr-1Nb, as ligas contendo adições de Cu e Mn alcançaram resultados similares em relação à corrosão, hidrogenação gasosa e temperaturas de dissociação de hidretos.
5. O conjunto de resultados permite concluir que a liga mais indicada para dar continuidade ao estudo de desenvolvimento de uma nova liga para aplicação nuclear é a Zr-0,8Nb-0,2Cu, que apresentou maior resistência à corrosão e levou mais tempo para o início da absorção de hidrogênio. A liga Zr-0,8Nb-0,2Al é considerada inadequada para esta aplicação, uma vez que apresentou quebras durante o processo de laminação e colapsou no ensaio de cinética de absorção de hidrogênio.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar a investigação dos precipitados por MET e realizar avaliação das ligas na condição hidrogenada.
- Realizar ensaios de permeação gasosa para determinar os coeficientes de difusão, complementando assim a caracterização das ligas.
- Desenvolver a liga Zr-Nb-Cu em maior volume e testar outras rotas de processamento termomecânico e caracterizar as propriedades mecânicas da liga.
- Realizar análise de textura cristalográfica x processamento mecânico e sua influência na formação de hidretos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Panorama da Energia Nuclear no Mundo - Edição Novembro 2011. Eletrobrás. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/LinkClick.aspx?fileticket=GxTb5TAen5E%3D&tabid=297>>. Acesso em: mar. 2012.
- [2] Nuclear Power Today. World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/why/nuctoday.html>>. Acesso em: mar. 2012.
- [3] FERNANDES, D. Brasil é 10º maior consumidor mundial de energia elétrica. BBC Brasil, Paris, 31 mar. 2012. Disponível em: <[http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2012/03/120331\\_brasil\\_ranking\\_consumo\\_energia\\_df\\_rw.shtml](http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2012/03/120331_brasil_ranking_consumo_energia_df_rw.shtml)>. Acesso em: abr. 2012.
- [4] Empresa de Pesquisa Energética (EPE/MME). Plano Nacional de Energia 2030, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/PNE/20080111\\_1.pdf](http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf)>. Acesso em: abr. 2012.
- [5] Construção de Angra 3 é debatida por especialistas. O Globo, Rio de Janeiro, 17 jun. 2012. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/blogs/amanhanoglobo/posts/2012/06/17/construcao-de-angra-3-debatida-por-especialistas-450943.asp>>. Acesso em: jun. 2012.
- [6] Central Nuclear de Angra dos Reis. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/AEmpresa/CentralNuclear.aspx>>. Acesso em: maio 2012.
- [7] Energia Nuclear. Indústrias Nucleares do Brasil. Disponível em: <[http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao\\_id=78&campo=63](http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao_id=78&campo=63)>. Acesso em: ago. 2011.
- [8] ARANHA, F. e DANTAS, V., 2010, “Energia nuclear vive novo ciclo de crescimento”, *Revista Brasil Nuclear*, n° 37 (Dez).

[9] World Energy Outlook 2011. International Energy Agency, 9 nov. 2011. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org/>>. Acesso em: jan. 2012.

[10] World Nuclear Power Reactors & Uranium Requirements. World Nuclear Association, nov. 2011. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/reactors.html>>. Acesso em: mar. 2012.

[11] Projeção da demanda de energia elétrica para os próximos 10 anos. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro, dez. 2011. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/mercado>>. Acesso em jan. 2012.

[12] Nuclear Power in Brazil. World Nuclear Association, maio 2012. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/inf95.html>>. Acesso em: ago. 2012.

[13] A energia nuclear no Brasil. Nuclear Tecnologia e Consultoria. Disponível em: <<http://www.nuctec.com.br/educacional/enbrasil.html>>. Acesso em: mar. 2012.

[14] What is a nuclear reactor?. What is nuclear? Disponível em: <<http://www.whatisnuclear.com/articles/nucreactor.html>>. Acesso em: mar. 2012.

[15] AZAMBUJA, M. M., 2005, *Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares*, 2005, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

[16] Nuclear Fuel Fabrication. World Nuclear Association, set. 2011. Disponível em: <[http://www.world-nuclear.org/info/nuclear\\_fuel\\_fabrication-inf127.html](http://www.world-nuclear.org/info/nuclear_fuel_fabrication-inf127.html)>. Acesso em: jan. 2012.

[17] DA SILVA, M. B. F. Zircônio. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=65>>. Acesso em out. 2013.

[18] BANERJEE, S. e MUKHOPADHYAY, P., 2007, *Phase Transformations: Examples from titanium and zirconium alloys*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier.

- [19] LELIÈVRE, G.; FRUCHART, D.; CONVERT, P.; LEFÈVRE-JOUD, F., 2002, “Characterization by neutron diffraction in high temperature pressurised water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of zircaloy-4”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 347, n. 1-2 (Fev), pp. 288-294.
- [20] ASM International Handbook Committee,1992, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 1 ed. EUA, ASM International.
- [21] DA SILVA, C. S.. Nióbio. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=65>>. Acesso em out. 2013.
- [22] GABRIEL, C. W., 2011, *Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- [23] ATALO, M., WEINERT, M. E WATSON, R. E., 1998, “Stability of Zr-Al alloys”, *Physical Review B*, v. 57, n. 4 (Jan), pp. 2009-2012.
- [24] ASM International Handbook Committee,1992. *Alloy Phase Diagrams*.1 ed. EUA, ASM International.
- [25] RIBEIRO, J. A. S. Cobre. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=65>>. Acesso em out. 2013.
- [26] COSTA, M. R. M. e FIGUEIREDO, R. C. Manganês. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=65>>. Acesso em out. 2013.

- [27] BERTOLINO, G., 2001, *Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrogeno*, 2001. Tese de D.Sc., Universidad Nacional de Cuyo, Bariloche, Argentina.
- [28] VERLINDEN, B., DRIVER, J., SAMAJDAR, I. e DOHERTY, R., 2007, *Thermo-mechanical processing of Metallic Materials*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier.
- [29] MURTY, K. L.; CHARIT, I., 2006, “Texture development and anisotropic deformation of zircaloys”, *Progress in nuclear energy*, n. 4 (Mai), v. 48, pp. 325-359.
- [30] LELIEVRE, G., 1998, *Etude du Rôle des Précipités Intermetalliques dans L’Absorption D’Hydrogène lors de la Corrosion Aqueuse D’ Alliages de Zirconium*, Ph.D. dissertation, Information Scientifique et Technique du CNRS, Université Joseph Fourier, Grenoble, França.
- [31] SEN, D.; MAZUMDER, S.; TEWARI, R.; DE, P.K.; AMENITSCH, H.; BERNSTORFF, S., 2000, “Investigation on Precipitation in Zircaloy-2 Fuel Cladding Tube”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 308, n. 1-2 (Ago), pp. 250-258.
- [32] LOBO, R. M., ANDRADE, A. H. P., 2010, “Novas ligas de zircônio para aplicação nuclear”, In: *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat*, v. 19, pp. 5516-5523, Campos do Jordão, Nov.
- [33] NIKULINA, A. V., MARKELOV, V. A., PEREGUD, M. M., BIBILASHVILI, Y. K., KOTREKHOV, V. A., LOSITSKY, A. F., KUZMENKO, N. V., SHEVNIN, Y. P., SHAMARDIN, V. K., KOBLYANSKY, G. P., AND NOVOSELOV, A. E., 1996, “Zirconium Alloy E635 as a Material for Fuel Rod Cladding and Other Components of VVER and RBMK Cores”. In: *Proceedings of International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, v. 11, pp. 785-804, Alemanha, Nov.

- [34] SABOL, G. R., COMSTOCK, R. J., WEINER, R. A., LAROUERE, E., STANUTZ, R. N., 1994, "In-Reactor Corrosion Performance of ZIRLO and Zircaloy-4", In: *Proceedings of International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, v.10, pp. 724-744, Baltimore, Dez.
- [35] BICKEL, G.A., GRIFFITHS, M., 2008, "Manufacturing variability and deformation for Zr-2.5Nb pressure tubes", *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, n. 1-2 (Dez), pp. 9-13.
- [36] SAIBABA, N., 2008, "Fabrication of seamless calandria tubes by cold pilgering route using 3-pass and 2-pass schedules", *Journal of Nuclear Materials*, n.1-2 (dez), v. 383, pp. 63-70.
- [37] NAM, C., LIN, J., LI, H.; SZPUNAR, J.A., HOLT, R., 2006, "Effects of tube fabrication variables on the oxidation of experimental Zr-2.5Nb tubes", *Journal of Nuclear Materials*, v. 353, n. 1-2 (Jul), pp. 135-145.
- [38] MANI KRISHNA, K.V., SAHOO, S.K., SAMAJDAR, I., NEOGY, S., TEWARI, R., SRIVASTAVA, D., DEY, G.K., DAS G. H., SAIBABA, N., BANARJEE, S., 2008, "Microstructural and textural developments during Zircaloy-4 fuel tube fabrication", *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, n. 1-2 (Dez), pp. 78-85.
- [39] HIWARKAR, V.D., SAHOO, S.K., SAMAJDAR, I., NARASIMHAN, K., KRISHNA, K.V., DEY, G.K., SRIVASTAVA, D., TEWARI, R., BANERJEE, S., 2009, "Annealing of cold worked two-phase Zr-2.5Nb – Associated microstructural developments", *Journal of Nuclear Materials*, v. 384, n. 1 (Jan), pp. 30-37.
- [40] TEWARI, R., SRIVASTAVA, D., DEY, G.K., CHAKRAVARTY, J.K.E., BANERJEE, S., 2008, "Microstructural evolution in zirconium based alloys", *Journal of Nuclear Material*, v. 383, n. 1-2 (Dez), pp. 153-171.

- [41] LEBENSOHN, R.A., GONZÁLEZ, M.I., TOMÉ, C.N., POCHETTINO, A.A., 1996, “Measurements and prediction of texture development during a rolling sequence of Zircaloy-4 tubes”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 229, (Abr), pp. 57-64.
- [42] CHEADLE, B. A., ELLS, C. E., EVANS, W., 1967, “The Development of Texture in Zirconium Alloy Tubes”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 23, n. 2 (Ago), pp. 199-208.
- [43] DANUYS, M., DUNDULIS, R., GRYBENAS, A., KRASAUSKAS, P., 2008, “Hydrogen influence on mechanical and fracture mechanics characteristics of zirconium Zr-2.5Nb alloy at ambient and elevated temperatures”, *Nuclear Engineering and Design*, v. 238, n. 10 (Out), pp. 2536-2545.
- [44] ADAMSON, R., GARZAROLLI, F., COX, B., STRASSER, A., RUDLING, P., 2007, *Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys*. In: ADAMSON, R (Rev.). In: ZIRATr Special Topic Report Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, Advanced Nuclear Technology International, Suécia.
- [45] ANANDA, H.; HERB, B. J.; NOMOTO, K.; HAGI, S.; GRAHAM, R. A.; KURODA, T., 1996, “Effect of Annealing Temperature on Corrosion Behavior and ZrO<sub>2</sub> Microstructure of Zircaloy-4 Cladding Tube”. In: *Proceedings of International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, v. 11, pp. 74-93, Alemanha, Nov.
- [46] GODLEWSKI, J., 1994, “How the Tetragonal Zircônia is Stabilized in the Oxide Scale that is Formed on a Zirconium Alloy Corroded at 400 °C in Steam”. In: *Proceedings of International Symposium Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, v. 10, pp. 663-686, Baltimore, Dez.
- [47] GENTIL, V., 2003, *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- [48] CHAPOT, J.L.C.; SUANO, R.; COUTO, N. do; PERROTTA, J.A.; SILVA, J.E.R. da; TERREMOTO, L.A.A.; CASTANHEIRA. M., 2002, “Fuel failure in water

- reactors: Causes and mitigation”, In: *Proceedings of Technical Meeting: Technical Meeting*, International Atomic Energy Agency, pp. 92-116, Bratislava, Jun.
- [49] ADAMSON, R., COX, B., DAVIES, J., GARZAROLLI, F., RUDLING, P., VAIDYANATHAN, S., 2006, *Pellet-cladding interaction*. In: IZNA-6 Special Topic Report, Advanced Nuclear Technology International, Suécia.
- [50] PEEHS, M., GARZAROLLI, F., HAHN, R., STEINBERG, E, 1979, “Diskussion möglicher mechanismen von PCI-Defekten“, *Journal of Nuclear Materials*, v. 87, n. 2-3 (Dez), pp. 274-282.
- [51] SAUX, K. LE, BESSON, J., CARASSOU, S., POUSSARD, C. E AVERTY, X., 2010, “Behavior and failure of uniformly Zircaloy-4 fuel claddings between 25 °C and 480 °C under various stress states, including RIA loading conditions”, *Engineering Failure Analysis*, v. 17, n. 3 (Abr), pp. 683-700.
- [52] MIRANDA, P. E. V., “Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Austeníticos”, In: *Gases em Metais e Ligas: Fundamentos da Aplicação na Engenharia, Didática e Científica*, pp. 291-294, 1994.
- [53] DUPIM, I.S., 2010, *Hidretação do Zircaloy-4 para a obtenção de pó de Zr*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil.
- [54] FUKAI, Y., 2005, “The metal-hydrogen system: Basic Bulk Properties”. In: Springer Series in Materials Science, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha.
- [55] CHU, H.C., WU, S.K., CHIEN, K.F., KUO, R.C., 2007, “Effects of Radial Hydrides on the Axial and Hoop Mechanical Properties of Zircaloy-4 Cladding”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 362, n. 1 (Mai), pp. 93-103.
- [56] MARSHALL, R.P., 1967, “Control of Hydride Orientation in Zircaloy by Fabrication Practice”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 24, n. 1 (out), pp. 49-59.

- [57] HUANG, F. H., MILLS, W. J., 1991, “Delayed hydride cracking behavior for Zircaloy-2 tubing”, *Metallurgical Transactions*, v. 22A, n. 9 (set), pp. 2049-2060.
- [58] SIMPSON, C.J., ELLS, C.E., 1974, “Delayed Hydrogen Embrittlement of Zr-2,5%Nb”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 52, n. 2 (Out), pp. 289-299.
- [59] GONZALEZ, C.S., 2006, *Efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas e microestruturais dos aços inoxidáveis austeníticos utilizados na indústria petrolífera*, Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [60] VIZCAÍNO, P., BANCHIK, A.D., ABRIATA, J.P., 2002, “Solubility of Hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 304, n. 2-3 (Ago), pp. 96-106.
- [61] LEFEBVRE, F., LEMAIGNAN, C., 1990, “Analysis with heavy ions of the amorphisation under irradiation of Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> precipitates in Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 171, n. 2-3 (Mai), p. 223-229.
- [62] GRIFFITHS, M., GILBERT, R.W., CARPENTER, G.L.C., 1987, “Phase Instability, Decomposition and Redistribution of Intermetallic Precipitates in Zircaloy-2 and -4 During Neutron Irradiation”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 150, n. 1 (Set), pp. 53-66.
- [63] SEARS, V. F., 2003, “Special Feature section of neutron scattering lengths and cross sections of the elements and their isotopes”, *Neutron News*, v. 3, n. 3 (Jan), pp. 29-37. Disponível em: <<http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>>. Acesso em: out. 2012.
- [64] VILLARS, P. 1997, *Pearson's handbook Desk Edition – Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. 1 ed. Ohio, ASM International.

- [65] ITO, M., KO, K., MUTA, H., UNO, M. YAMANAKA, S., 2007, “Effect of Nb addition on the terminal solid solubility of hydrogen for Zr and Zircloy-4”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 446-447, (Out), pp. 451-454.
- [66] DUANA, Y.H., HUANGA, B., SUNA, Y., PENGGA, M.J., ZHOUA, S.G., 2014, “Stability, elastic properties and electronic structures of the stable Zr–Al intermetallic compounds: A first-principles investigation”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 590, (Mar), pp. 50–60.
- [67] LAIK, A., BHANUMURTHY, K., KALE, G.B., 2004, “Intermetallics in the Zr–Al diffusion zone”, *Intermetallics*, v. 12, (Mar), pp. 69–74.
- [68] SCHULSON, E.M., STEWART, M.J., 1976, “The forming of Zr<sub>3</sub>Al-base alloys”, *Metallurgical Transactions B*, vol. 7, n. 3 (Set), pp. 363-368.
- [69] MARTINS, C. D., 2013, *Síntese e caracterização de ligas a base de Zr-Nb para uso em reatores nucleares*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [70] PARK, J.Y., CHOI, B.K., YOO, S.J., JEONG, Y.W., 2006, “Corrosion behavior and oxide properties of Zr–1.1 wt% Nb–0.05 wt% Cu alloy” *Journal of Nuclear Materials*, v. 359, n. 1-2 (Dez), pp. 59–68.
- [71] SILVA, K. R. F. da., 2009, *Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares: Estudo das propriedades mecânicas e difusão*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [72] COMSTOCK, R.J., SCHOENBERGER, G., SABOL, G.P., 1996, “Influence of Processing Variables and Alloy Chemistry on the Corrosion Behavior of Zirloy Nuclear Fuel Cladding”, In: *Proceedings of International Symposium Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, v. 11, pp.710-725, Alemanha, Nov.

- [73] CRAGNOLINO, G. A., 1999, *Zirconium Alloys. Assessment of Performance Issues Related to Alternative Engineered Barrier System Materials and Design Options*. Nuclear Regulatory Commission Contract CNWRA 99-003, Texas.
- [74] ANADA, H., HERB, B.J., NOMOTO, K., HAGI, S., GRAHAM, R.A., KURODA, T., 1996, “Effect of Annealing Temperature on Corrosion Behavior and ZrO<sub>2</sub> Microstructure of Zircaloy-4 Cladding Tube”, In: *Proceedings of International Symposium Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, v. 11, pp. 74-93, Alemanha, Nov.
- [75] YAO, M.Y., SHEN, Y.F., LI, Q., PENG, J.C., ZHOU, B.X., ZHANG, J.L., 2013, “The effect of final annealing after b-quenching on the corrosion resistance of Zircaloy-4 in lithiated water with 0.04 M LiOH”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 435, n. 1-3 (Abr), pp. 63-70.
- [76] KIRCHHEIM, R., 1998, “Hydrogen Solubility and Difusivity in Defective and Amorphous Metals”, *Progress in Materials Science*, vol. 32, n. 4, pp. 261-325.
- [77] AZAMBUJA, V.M., 2006, *Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas à Base de Paládio*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [78] MCMINN, A., DARBY, E.C., SCHOFIELD, J. S., 2000, “The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys”, In: *Proceedings of International Symposium Zirconium in the Nuclear Industry: Zirconium in the Nuclear Industry*, pp. 173-195, Canadá, Jan.
- [79] WONGSAWAENG, D., JAIYEN, S., 2010, “High-temperature absolute hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride under clean and oxidized surface conditions”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 403, n. 1-3 (Ago), pp. 19-24.