

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO USADAS EM REATORES NUCLEARES:ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECANICAS E DIFUSÃO

Karla Roberta Freitas da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pósgraduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro Outubro de 2009

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO USADAS EM REATORES NUCLEARES:ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECANICAS E DIFUSÃO

Karla Roberta Freitas da Silva

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE 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. Luiz Paulo Mendonça Brandão, Ph.D.

Eng. André Freitas Ribeiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL OUTUBRO DE 2009

SILVA, KARLA ROBERTA FREITAS

Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares/Karla Roberta Freitas da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, [2009].

VIII, 79 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 75-79.

 Hidrogênio. 2. Ligas de Zircônio. I. Santos, Dilson Silva dos.
 II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

Ao meu orientador Dílson S. dos Santos pela paciência, dedicação e amizade. iii

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amor e apoio incondicional. Em especial, meus pais Roberto e Vera, minha irmã Karina e meu primo/irmão Kleiton.

Ao Professor Dilson, meio orientador/meio pai, pela paciência e por acreditar no meu potencial, abrindo grandes oportunidades durante esses quatro anos de convivência e proporcionando aprendizado e experiências que levarei por toda a minha vida.

Ao Pesquisador André Freitas Ribeiro, pelas dicas sempre pertinentes e bom humor inigualável.

Aos meus amigos pessoais de longa data, por tornarem meus dias mais completos pela amizade irrestrita.

Aos amigos da PROPMEC, por tornarem o trabalho no laboratório mais prazeroso e compartilharem comigo inúmeros momentos tanto de angústia quanto de alegria.

Aos técnicos do PEMM pela ajuda na preparação das amostras e realização de ensaios, especialmente Oswaldo, Nelson, João, Robson, Marcelo e Felipe.

À Roberta, técnica do CEPEL, pela boa vontade no ensino da preparação das amostras para o MET.

Aos pesquisadores do Laboratório de Física Aplicada do CDTN, em Belo Horizonte, por me acolherem para realização do *sputtering* nas amostras.

Aos professores do PEMM, responsáveis pela minha formação. Em especial, o Professor Luiz Henrique, sempre disposto a ajudar.

À CAPES, pela bolsa de Mestrado concedida durante os dois anos da pesquisa.

À INB, pelo suporte financeiro a este trabalho.

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

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO USADAS EM REATORES NUCLEARES: ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECANICAS E DIFUSÃO

Karla Roberta Freitas da Silva

Outubro/2009

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ligas ricas em zircônio usadas na indústria nuclear podem sofrer fragilização por hidrogênio nas condições de operação do reator. Neste trabalho, os efeitos do hidrogênio em duas ligas de zircônio modificadas ao nióbio foram estudados. As ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe foram hidrogenadas e submetidas a ensaios de tração para avaliação das propriedades mecânicas das ligas como recebidas e carregadas com hidrogênio na temperatura típica de operação de reatores nucleares.

Houve degradação das propriedades mecânicas nas duas ligas estudadas após hidrogenação devido à formação de hidretos. Os hidretos foram observados por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura e discutiu-se sua influência no mecanismo de fratura. Testes de permeação de hidrogênio foram realizados e o coeficiente de difusão do hidrogênio na liga Zr-1Nb a 300°C foi calculado (D = $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$). Apresentou-se a influência da microestrutura na difusividade do hidrogênio assim como o mecanismo de formação de hidreto.

A análise dos precipitados na liga Zr-1Nb como recebida foi feita por MET. A energia de ligação do hidrogênio nesta liga foi calculada para dois diferentes sítios aprisionadores: os hidretos de zircônio (E = 24.5 ± 1.7 kJ/mol) e os precipitados β (E = 18.2 ± 1.7 kJ/mol).

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

HYDROGEN INTERACTION WITH THE MICROSTRUCTURE OF ZIRCONIUM ALLOYS USED IN NUCLEAR REACTORS:STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES AND DIFFUSION

Karla Roberta Freitas da Silva

October/2009

Advisor: Dílson Silva dos Santos

Department: Material and Metallurgical Engineering

Rich-Zirconium alloys used in the nuclear industry are susceptible to hydrogen embrittlement under reactor operating conditions. In this work, the effects of hydrogen on two Nb-modified zirconium alloys used in the nuclear industry were studied. The Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe alloys were hydrogen charged and submitted to tensile tests to evaluate the change in the mechanical properties after hydrogen charging at the typical operating temperature of nuclear reactors.

The degradation of the mechanical properties was observed after hydrogen charging in both alloys due to hydride formation. The hydrides were observed by optical microscopy (OM) and scanning electronic microscopy (SEM) and its influence on the fracture mechanism was discussed. Hydrogen gas permeation tests were performed and the hydrogen diffusivity value in the Zr-1Nb alloy at 300°C was calculated (D = $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$). The influence of the microstructure on hydrogen diffusivity in each alloy was discussed and a mechanism of hydride formation was presented.

The analysis of the precipitates in the Zr-1Nb as-received alloy was performed by transmission electronic microscopy (TEM). The hydrogen binding energy for two different trap sites was calculated: the zirconium hydrides (E = 24.5 ± 1.7 kJ/mol) and the β precipitates (E = 18.2 ± 1.7 kJ/mol).

vi

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
2.1 Zircônio2
2.1.1 Fonte de Zircônio 2
2.1.2 Zircônio e o Háfnio3
2.1.3 Reação do zircônio com gases 6
2.2 Tecnologia Nuclear
2.2.1 Geração de Energia Nuclear8
2.2.2 Reatores Nucleares
2.2.3 Elemento Combustível 10
2.2.4 Zircônio na indústria nuclear12
2.2.5 Causas de falha dos elementos combustíveis17
2.3 Sistema H-Metal
2.3.1 Mecanismo de absorção de hidrogênio21
2.3.2 Localização do hidrogênio em metais e ligas22
2.4 Sistema Zircônio-Hidrogênio24
2.4.1 Hidretos de zircônio25
2.4.2 Fragilização por hidrogênio27
2.4.3 Fragilização por hidrogênio do Zircaloy28
2.5 Caracterização de ligas hidrogenadas

3. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Material
3.2 Técnicas Experimentais41
3.2.1 Hidrogenação Gasosa41
3.2.2 Ensaio de Tração Uniaxial43
3.2.3 Análise Microestrutural43
3.2.4 Dessorção à Temperatura Programada44
3.2.5 Testes de Permeação de Hidrogênio por via gasosa45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO
4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão48
4.2 Ensaios de Tração50
4.3 Observação Microestrutural
4.3.1 Análise Fractográfica52
4.3.2 Formação de Hidreto59
4.4 Permeação do Hidrogênio por Via Gasosa64
4.5 Dessorção à Temperatura Programada69
5. CONCLUSÕES72
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Introdução

Zircaloys são ligas à base de zircônio largamente utilizadas no núcleo dos reatores nucleares, principalmente devido à sua elevada resistência à corrosão, baixa capacidade de absorção de nêutrons e às boas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Devido às condições críticas de operação do reator, tais como alta pressão (160 atm) e alta temperatura (320°C), essas ligas passam por um processo de corrosão e o hidrogênio liberado nessa reação pode ser absorvido pelo tubo, comprometendo suas propriedades mecânicas devido a formação de hidreto.

Além das usinas nucleares de Angra I e Angra II atualmente em operação no Brasil, a retomada na construção da usina de Angra III 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 *Zircaloy*.

Atualmente todas as ligas de *Zircaloy* são importadas e um projeto mais amplo, denominado Zir Brasil, está sendo desenvolvido em parceria com pesquisadores da COPPE, do IME e da INB (Indústrias Nucleares do Brasil), empresa que fornece as ligas para estudo. O objetivo é viabilizar a fabricação das mesmas no Brasil em escala industrial.

Essas ligas ricas em zircônio são usadas dentro do reator nuclear no formato de varetas nas quais são armazenadas as pastilhas cilíndricas de dióxido de urânio enriquecidas com U²³⁵, responsáveis pela fissão nuclear. O conjunto de varetas, grades espaçadoras, barras de controle e bocais formam o elemento combustível.

O presente estudo se insere nesse projeto e o objetivo deste trabalho é estudar a interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas comercialmente e de composição química Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.

Para tal, amostras dessas ligas foram hidrogenadas por carregamento gasoso e submetidas a ensaios de tração uniaxial. Estudou-se a morfologia e distribuição dos hidretos formados assim como sua influência nas propriedades mecânicas finais dos tubos por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. De modo a analisar o aprisionamento de hidrogênio nas ligas, realizaram-se testes de dessorção a temperatura programada. A fim de avançar na compreensão do mecanismo de difusão do hidrogênio nas ligas, testes de permeação gasosa foram também conduzidos, estabelecendo-se uma correlação entre a formação de hidretos em cada liga e sua influência no processo difusional.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Zircônio

O zircônio é um elemento químico pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, de número atômico 40 e símbolo Zr. A temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (Zr- α), mas sofre uma transformação alotrópica para estrutura cúbica de corpo centrado (Zr- β) a 870° C.

O zircônio, tal como o titânio, é classificado como um metal reativo que se combina com o oxigênio em altas temperaturas para formar óxidos estáveis [1]. Um desses óxidos é o ZrO₂, conhecido como zircônia. A zircônia possui alto ponto de fusão (2973 K), baixa condutividade térmica e uma alta resistência à corrosão, sendo usada em refratários, pigmentos, dispositivos piezoelétricos, redutores cerâmicos, sensores de oxigênio, material estrutural refratário em aplicações nucleares, entre outras aplicações [2]. Além disso, a zircônia combinada com outros óxidos tem sido muito usada no ramo joalheiro em substituição ao diamante [3].

A principal aplicação do zircônio metálico (cerca de 90% do consumo), no entanto, encontra-se na indústria nuclear. Devido à combinação de boas propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão em alta temperatura e, principalmente, pela elevada transparência aos nêutrons, as ligas de Zircônio são usadas como varetas de revestimento (*cladding*) das pastilhas de dióxido de urânio, as quais são os combustíveis nas usinas nucleares.

2.1.1 Fonte de zircônio

Desde os tempos mais remotos da civilização, as pedras semipreciosas de silicato de zircônio já eram conhecidas; no entanto, somente em 1789 é que o zircônio foi descoberto pelo alemão Martin Heinrich Klaproth, estudando as zirconitas do Sri Lanka. Em 1824, Berzelius conseguiu pela primeira vez isolar o metal impuro [4].

A zirconita é a principal fonte de zircônio e é obtida do zircão, consistindo em um silicato de zircônio de fórmula química ZrSiO₄. Outros minerais de zircônio conhecidos são a baddeleyta e o caldasito ou zirkita. A baddeleyta é o segundo mineral mais importante de zircônio e sua fórmula química é ZrO₂. O caldasito, cuja ocorrência só

tem registro no Brasil, é um minério de zircônio que se apresenta como uma mistura de zirconita e baddeleyta [3].

As maiores reservas de minérios de zircônio conhecidas no mundo estão localizadas na Austrália, África do Sul, Ucrânia e EUA, sendo a Austrália o país com a maior quantidade de reservas. No cenário em 2007, a Austrália detinha 41,3% das reservas e o Brasil ocupava a quinta posição, com 7,4% do total mundial [3].

No Brasil, as reservas brasileiras oficialmente reconhecidas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) referem-se à zirconita e ao caldasito e se encontram nos estados do Amazonas, Bahia, Minas Gerais, Paraíba, Rio de Janeiro e Tocantins, somando 5 milhões de toneladas [3].

2.1.2 Zircônio e o Háfnio

Embora previsto teoricamente por Mendeleev, em 1870, somente em 1923, Hevesy e Coster, pesquisando minerais de zircônio, descobriram o elemento químico de número atômico 72 e denominado háfnio (Hf), constatando igualmente que este elemento encontrava-se comumente associado ao zircônio na litosfera [4]. O mineral Zircão, por exemplo, contém 0,5 a 2% de óxido de háfnio [5].

O zircônio e o háfnio pertencem ao grupo IVB da tabela periódica e devido a semelhança química desses elementos, o isolamento de compostos desses metais é bastante complexo. Na tabela 2.1 a seguir, algumas propriedades desses elementos são apresentadas.

Propriedades do zircônio e háfnio				
	Zircônio	Háfnio		
Número atômico	40	72		
Massa atômica	91,42	178,49		
Ponto de fusão (°C)	1830 ± 40	2222 ± 30		
Ponto de ebulição (°C)	2900	3100		
Massa específica (g/cm)	6,49	13,01		
Raio atômico (Å)	1,452	1,442		
Raio iônico (Å)	0,74	0,75		

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do zircônio e do háfnio [4]

Entretanto, do ponto de vista nuclear existe uma importante diferença entre as propriedades desses elementos que justifica o desenvolvimento de métodos que visam a separação dos mesmos: a seção de choque é extremamente baixa para o zircônio (0,18 barns), enquanto que consideravelmente elevada (115 barns) para o háfnio [4]; ou seja, a seção de captura de nêutrons no háfnio é aproximadamente 600 vezes maior do que no zircônio.

Inicialmente a principal aplicação do háfnio baseava-se justamente nesse poder de absorção de nêutrons e este era usado em barras de controle nas usinas nucleares [1]. No entanto, atualmente as usinas utilizam o cádmio para essa aplicação e o interesse no háfnio é unicamente a sua retirada das ligas de zircônio usadas como varetas combustíveis nas usinas, já que a alta absorção de nêutrons deste elemento diminuiria a eficiência da reação de fissão nuclear. A separação do háfnio presente no zircônio é complexa e consiste em uma etapa crucial na preparação dessas ligas: os tubos de zircônio são limitados a um máximo de 0,01% de Hf [5].

Os métodos desenvolvidos para a separação do zircônio e do háfnio são destilação fracionada e separação líquido-líquido, processo este bastante usado nos Estados Unidos [4].

Em 1947, Kroll e seus colaboradores desenvolveram no *U.S. Bureau of Mines* um processo para produção comercial de zircônio metálico de alta pureza. O processo, mundialmente conhecido como Processo *Kroll* e apresentado na figura 2.1, consiste na redução do tetracloreto de zircônio obtido pela cloração do minério por magnésio. Em seguida, o metal produzido é refinado através de uma destilação a vácuo, eliminando os gases absorvidos durante o processo de obtenção [4].



Figura 2.1 – Processo Kroll [5]

2.1.3 Reações do zircônio com gases

Oxigênio: O zircônio é classificado como um metal reativo que se combina com o oxigênio em altas temperaturas para formar óxidos estáveis [1]. A taxa de reação varia com o tamanho de partícula, temperatura, presença de impurezas e natureza da superfície [5].

Nitrogênio: A reação entre nitrogênio e zircônio ocorre lentamente a 400°C mas aumenta rapidamente a 800°C e a temperaturas mais elevadas. A reação é independente da pressão. Quantidades de até 20% de nitrogênio atômico formam soluções sólidas; acima disso, há precipitação de ZrN [5].

Hidrogênio: O hidrogênio penetra a temperatura ambiente no zircônio, porém de forma lenta. Ele é absorvido rapidamente a temperaturas entre 300-1000° C. Ao contrário do oxigênio e nitrogênio, o hidrogênio pode ser completamente removido através de aquecimento prolongado acima de 1000° C em vácuo. A absorção de hidrogênio fragiliza o zircônio a ponto de permitir um novo método de fabricação de pó de Zr [5].

 CO_2 , $CO \ e \ H_2O$: O zircônio reage rapidamente com CO_2 acima de 800° C e com o vapor de CO e H_2O acima de 1000° C. O óxido de zircônio é formado pela reação com os três gases e em temperaturas elevadas, reação com CO e CO_2 também levam à formação de carbeto de zircônio. Queda na resistência devido ao ataque do CO e CO_2 limita o uso do zircônio para temperatura de 500°C ou menor para reatores refrigerados a gás [5].

2.2 <u>Tecnologia Nuclear</u>

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 [6].

Atualmente, 442 usinas nucleares operam em 31 países, sendo que 17 destes países dependem da energia nuclear para suprir, no mínimo, 25% de suas necessidades. Vale registrar que na matriz energética da França 78% da energia é nuclear. A Alemanha utiliza 30% e os EUA em torno de 20% [7].

No Brasil, existem duas usinas nucleares em operação: Angra I, primeira usina nuclear brasileira e em operação desde 1985, possui capacidade instalada de 657 MW. Angra II entrou em operação em 2001 e possui capacidade de 1350 MW. Atualmente, as usinas nucleares de Angra I e Angra II, mostradas na figura 2.2, respondem ao equivalente de 50% do abastecimento do estado do Rio de Janeiro, proporção que aumentará com a construção da terceira usina da Central, denominada Angra III.



Figura 2.2 – Central Nuclear Almirante Alvaro Alberto (CNAAA): Angra I à Direita e Angra II à Esquerda [7])

A construção de Angra III foi interrompida em 1986 e atualmente a retomada da construção propiciará ao Brasil consolidação da capacidade tecnológica nesse setor [8]. A usina será uma réplica de Angra II, incorporando os avanços tecnológicos ocorridos no decorrer do tempo.

2.2.1 Geração de Energia Nuclear

A geração de energia nuclear começa com o bombardeamento de átomos de urânio. Quando os átomos são bombardeados com nêutrons, se dividem em dois menores, geram de dois a três nêutrons e é liberada uma grande quantidade de energia. Esses nêutrons colidem com outros átomos de urânio e assim sucessivamente, sendo esta uma reação em cadeia, como esquematizado na figura 2.3.



Figura 2.3 – Reação em cadeia [9]

Na usina nuclear, a energia usada para geração do vapor d'água que movimenta a turbina acoplada ao gerador elétrico vem da energia liberada na fissão dos átomos de urânio.

O isótopo urânio-238 existe em maior quantidade na natureza, mas esses átomos só sofrem fissão por nêutrons de elevada energia cinética. Assim, o isótopo do urânio utilizado para geração de energia nuclear é o urânio-235, fissionável por nêutrons de qualquer energia cinética, preferencialmente os de baixa energia [9].

O urânio encontrado na natureza precisa ser tratado industrialmente, processo conhecido como Enriquecimento, a fim de aumentar a concentração de urânio-235. Em bombas atômicas o enriquecimento é acima de 90%, enquanto em reatores nucleares, em torno de 4%.

Nas usinas nucleares, o urânio enriquecido é usado na forma de pastilhas cilíndricas de UO₂, que por sua vez são inseridas nas varetas que compõem o elemento combustível, no núcleo do reator.

2.2.2 Reatores Nucleares

Existem vários tipos de reatores nucleares, que variam entre si na maneira como operam, sistema de refrigeração, etc. Dentre eles, citam-se [10]:

- GCR (Gas Cooled Reactor) Reator Refrigerado a Gás;
- AGR (Advanced gas-Cooled Reactor) Reator Avançado Refrigerado a Gás;
- PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) Reator Refrigerado a Água Pesada Pressurizada, mais conhecido pela denominação CANDU (<u>Can</u>adian <u>D</u>euterium <u>U</u>ranium);
- 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

As usinas de Angra I e Angra II 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 bombeado de volta para o gerador de vapor. Nesse tipo de reator, 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 se evitar vazamento de material radioativo.

Esse processo de geração da energia nuclear nas usinas PWR está ilustrado no desenho esquemático da figura 2.4.



Figura 2.4 – Esquema do funcionamento de uma usina do tipo PWR [9]

2.2.3 Elemento Combustível

O conjunto de 235 varetas de uma liga de zircônio especial denominada $Zircaloy^{TM}$, 21 tubos guias, e dois bocais (inferior e superior) formam o elemento combustível. A estrutura é mantida rigidamente posicionada através das grades espaçadoras, unidas aos tubos por solda eletrônica [6].

No Brasil, a montagem do elemento combustível é realizada na Fábrica de Combustível Nuclear (FCN), INB em Resende, Rio de Janeiro. A montagem exige rigoroso controle e total confiabilidade. Cada vareta de *Zircaloy* possui aproximadamente 10 milímetros de diâmetro e o comprimento varia de acordo com a usina. Na tabela a seguir, informações sobre os elementos combustíveis em Angra I e Angra II.

Elemento combustível	Angra I	Angra II
Quantidade	121	193
Varetas	28.435	45.548
Pastilhas	10,5 milhões	17,5 milhões
Comprimento	4,00 m	5,00 m
Peso – Urânio	411 kg	543 kg
- Total	600kg	840 kg

Tabela 2.2- Comparação dos elementos combustíveis de Angra I e Angra II [6]

Os tubos guias são usados para controlar a reação de fissão em cadeia. Dentro deles são inseridas as barras de controle, feitas de materiais absorvedores de nêutrons, tipicamente o Cádmio. Na figura 2.5, alguns componentes e o elemento combustível.



Figura 2.5 – (a)Grades espaçadoras e tubos guias e (b) Elemento Combustível [6]

Os elementos combustíveis são colocados dentro de um vaso de pressão de aço, com paredes de espessura entre 20 e 35 cm. O vaso de pressão do reator e o gerador de vapor são, por sua vez, instalados dentro de uma contenção de aço, protegida por um envoltório de concreto, como mostra a figura 2.6.



Figura 2.6 – Edifício do reator [9]

2.2.4 Zircônio na indústria nuclear

As ligas de zircônio constituem o material estrutural por excelência no núcleo de distintos tipos de reatores nucleares, devido à sua elevada transparência aos nêutrons e combinação de resistência mecânica satisfatória e alta resistência à corrosão em temperaturas elevadas [11]. Na indústria nuclear, essas ligas são denominadas *Zircaloy*.

A forte anisotropia observada no *Zircaloy* está intimamente relacionada à transformação alotrópica da fase α , de estrutura hexagonal compacto, para a fase β , de estrutura cúbica de corpo centrado, que o zircônio experimenta a 870°C [1].

A estabilidade de cada uma dessas fases no Zr é influenciada por elementos $\alpha \in \beta$ estabilizadores, assim como por compostos intermetálicos. Os elementos α estabilizadores aumentam a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta$. São eles: alumínio, antimônio, estanho, berílio, chumbo, háfnio, nitrogênio, oxigênio e cádmio [1].

Por outro lado, os elementos β estabilizadores abaixam a temperatura de transformação alotrópica. Típicos exemplos desses elementos são: ferro, cromo, níquel, molibdênio, cobre, nióbio, tântalo, vanádio, tório, urânio, tungstênio, titânio, manganês, cobalto e prata [1].

Elementos como Fe e Cr são solúveis na fase β mas relativamente insolúveis na fase α . O tamanho e distribuição dessas fases são governadas por reações que ocorrem durante a última transformação $\beta \rightarrow \alpha$ e conformação mecânica em temperaturas mais baixas [1].

Muitos esforços foram dedicados no sentido de retirar o oxigênio das ligas, inicialmente considerado maléfico ao Zr. Mas, quando os níveis chegaram a menos de 1000 ppm, resistência mecânica satisfatória não era mais atingida. Assim, o status do oxigênio mudou para o de elemento de liga endurecedor por solução sólida, fazendo parte obrigatoriamente de todas as ligas de Zr. O oxigênio é considerado um poderoso endurecedor em temperatura ambiente, mas sua eficiência é perdida em temperaturas mais elevadas [1].

No fim da década de 50, a otimização das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão das ligas de zircônio levaram à elaboração do *Zircaloy*-1 (Zr-2,5Sn). O estanho possuía a função de neutralizar o efeito maléfico do nitrogênio na corrosão. O *Zircaloy*-1 foi substituído pelo *Zircaloy*-2 (Zr-Sn-O-Fe-Cr-Ni), que apresentava melhor resistência à corrosão devido à adição de Fe, Cr e Ni. No entanto, o níquel formava

compostos intermetálicos (fase de Laves Zr_2Ni) a qual foi identificada como um potente absorvedor de hidrogênio, característica indesejável para reatores do tipo PWR, pois levava os tubos de zircaloy ao colapso[12].

A retirada do níquel e aumento na percentagem de ferro e cromo conduziu à elaboração do *Zircaloy*-4 (Zr-Sn-O-Fe-Cr), utilizado atualmente na maioria dos reatores PWR [12]. O *Zircaloy*-2 é usado em reatores do tipo BWR [13].

Na tabela a seguir, a composição química de cada uma dessas ligas.

Elementos (% em peso)	Zircaloy-1	Zircaloy-2	Zircaloy-4
Sn	2,5	1,2 – 1,7	1,2 – 1,7
Fe	-	0,07 - 0,20	0,18 - 0,24
Cr	-	0,05 - 0,15	0,07 - 0,13
Ni	-	0,03 - 0,08	0,007 max
Nb	-	-	-
0	-	0,08 - 0,15	0,08 - 0,015
N	-	0,008 max	0,008 max

Tabela 2.3 – Principais ligas de zircônio elaboradas para reatores PWR [12, 14]

O Zircaloy-2 e o Zircaloy-4 se caracterizam por uma matriz de Zr- α de estrutura hexagonal compacta, contendo estanho e oxigênio em solução sólida substitucional e intersticial, respectivamente. Os outros elementos de liga são praticamente insolúveis na matriz. Para o Zircaloy-2, estes elementos se encontram sob a forma de precipitados intermetálicos do tipo Zr₂(Fe,Ni) tetragonal e a fase de Laves Zr(Fe, Cr)₂ hexagonal [15]. Por outro lado, no Zircaloy-4, somente a fase de Laves Zr(Fe,Cr)₂ é observada. Os precipitados se encontram distribuídos no interior e no contorno dos grãos [16].

No Zircaloy-2, os precipitados do tipo Zr(Fe,Cr)₂ sofrem mudanças de composição e de fase induzidas pela radiação. A baixas temperaturas, em torno de 330K, as partículas se tornam amorfas, sem mudança de composição considerável. Em torno de 570K, o Fe e o Cr se encontram dispersos na matriz [17]. Além disso, pode haver dissolução, redistribuição e precipitação secundária dos elementos (Fe, Cr e Ni) dos precipitados intermetálicos pré-existentes [18].

O comportamento em corrosão do Zircaloy-2 é fortemente dependente da distribuição de tamanhos, morfologia e composição química dos precipitados. Assim,

para otimizar a resistência à corrosão, diferentes estratégias são necessárias para controlar a microestrutura dos precipitados [13].

No Zircaloy-4, o comportamento em corrosão também é influenciado pelo tamanho dos precipitados da fase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ [16] e de acordo com Lee et al [19], a irradiação afeta no sentido de aumentar a taxa de corrosão uniforme. Sob irradiação de nêutrons, elétrons e íons, esses precipitados podem igualmente se amorfizar.

Para aumentar a taxa de queima do combustível, tende-se a prolongar o tempo de operação dos mesmos no reator, ocasionando assim o envelhecimento do zircaloy. Isso leva à queda das propriedades mecânicas dos elementos por danos causados pela radiação, oxidação e absorção de hidrogênio. Assim, desde 2002 o interesse no desenvolvimento de novas ligas com melhores respostas a esses fatores levou à elaboração das ligas da nova geração. Para a tradicional liga Zr-2,5% Nb, usada em reatores do tipo CANDU, por exemplo, resultados melhores foram obtidos diminuindose a concentração do nióbio para aproximadamente 1%. A liga ternária Zr-Nb-O com esse percentual de Nb é denominada M5[™] e foi desenvolvida pela Framatome-Cezus no fim dos anos 90, com melhores respostas à fluência e à corrosão [11].

Para as ligas binárias Zr-1Nb, de acordo com o diagrama de equilíbrio Zr-Nb apresentado na figura 2.7, observa-se a coexistência da matriz Zr- α com possíveis precipitados de Nb- β e Zr- β .



Figura 2.7 – Diagrama de equilíbrio Zr-Nb [19]

Resultados obtidos por Lelievre [12] mostram a matriz Zr- α contendo aproximadamente 0,5% atômico de Nb em solução sólida e precipitados Nb- β (contendo aproximadamente 85% de Nióbio) de diâmetro médio de 50 nm, como mostra a figura 2.8.



Figura 2.8 – Microestrutura obtida por MET da liga Zr-1Nb mostrando a matriz de Zr- α e os precipitados Nb- β (adaptado de [12])

Neogy e colaboradores [21], publicou em 2003 resultados apresentando a microestrutura bifásica da liga, composta de grãos equiaxiais de Zr- α de 3-5 μ m com partículas de fase β de tamanho médio de 40-60 nm distribuídas no interior e no contorno dos grãos, como mostra a figura 2.9.



Precipitados de fase β

Figura 2.9 – Micrografia obtida por MET mostrando microestrutura bifásica $(\alpha + \beta)$ da liga Zr-1Nb (adaptado de [20])

A liga Zirlo[™], produzida pela Westinghouse nos anos 90 com resistência à corrosão por períodos mais longos (*long-term corrosion*) é outra liga da nova geração, tendo como elementos de liga o nióbio, estanho e pequenos percentuais de ferro. O estanho em combinação com o ferro fornece resistência à corrosão em soluções de LiOH [22].

As duas novas ligas e suas variações são agora os novos padrões da indústria nos PWR [7]. Atualmente, essas ligas da nova geração estão incluídas em dois novos projetos de elementos combustíveis para Angra I e Angra II. O Projeto *New Generation Fuel* (16NGF) já em operação em Angra 1 e desenvolvido por um consórcio entre a Westinghouse, as Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e a KNFC, operadora de usinas na Coréia do Sul, utiliza a liga Zirlo, cujas varetas possuem menor diâmetro, o que aumenta a eficiência energética e permite ciclos mais longos [23].

Na tabela a seguir, informações comparativas do projeto antigo *Standard (16 STD)* e do projeto 16NGF.

Tabela 2.4 ·	- Comparação	entre as Princ	cipais Caracte	erísticas dos	EC 16 STD	e 16 NGF [7]
--------------	--------------	----------------	----------------	---------------	-----------	--------------

Característica	16 STD	16 NGF	Observação
Queima máxima na VC ((MWd/MtU))	50.000	75.000	Maior energia gerada por massa de UO2
Diâmetro da vareta (mm)	9,500	9,144	Maior moderação de nêutrons (economia de 5,0 % por recarga)
Massa de UO ₂ por EC (kg)	413	378	Economia no custo da recarga e redução do rejeito/GWh
Enriquecimento máximo	3,80	5,00	Permite maior queima média
Veneno queimável	Pyrex	Gd	Permite maior queima média
Material das varetas e tubos	Zircaloy-4	Zirlo	Maior resistência à corrosão
Material das grades intermediárias	Inconel	Zirlo	Menor absorção de nêutrons (economia de 1,6% por recarga)
Grade misturadora	Não	Sim	Maior margem térmica
Grade de proteção	Não	Sim	Maior proteção contra debris

O outro projeto, denominado *High Thermal Performance* (HTP) está previsto para entrar em operação em Angra II a partir de 2010, utilizando a liga M5, com novo desenho de grade espaçadora que propicia melhor aproveitamento do urânio e ciclos mais longos [23].

2.2.5 – Causas de Falha dos Elementos Combustíveis

Os elementos estruturais presentes no núcleo do reator refrigerado a água se encontram, em geral, submetidos a tensões mecânicas triaxiais, a diversos tipos de radiações (raios gama, nêutrons rápidos e térmicos) e ao ataque químico do refrigerante utilizado [11]. Várias causas de degradação dos elementos combustíveis podem ser enumeradas, sendo as principais listadas a seguir.

 Dano por radiação: diversos problemas são causados quando um material se encontra exposto à radiação devido ao aumento da concentração de defeitos ocasionado pela mesma. A colisão elástica de uma partícula bombardeadora com um átomo da rede transfere para este uma certa energia cinética, levando ao seu deslocamento e, na maior parte dos casos, alojamento em um interstício. Conseqüentemente produzem-se uma lacuna e um átomo auto-intersticial, conforme mostra a figura 2.10 [24].



Figura 2.10 – Esquema ilustrando os danos introduzidos por meio de uma partícula radioativa de grande energia sobre a estrutura cristalina de um metal

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 [25].

Como já citado anteriormente, a irradiação por nêutrons aumenta a taxa de corrosão uniforme por interferir na microestrutura dos precipitados e causa variações dimensionais nos tubos em serviço [18].

Em qualquer situação, a maior porção dos danos de irradiação em metais por nêutrons em reatores consiste em um elevado número de intersticiais e lacunas produzidos nos processos de cascata que se seguem após um impacto primário. No caso mais simples, se um átomo recebe o impacto primário de energia, ele é deslocado e ás vezes um vizinho deste átomo também é deslocado. À medida que aumenta a energia do átomo impactado, diferentes eventos ocorrem (colisões de substituição, par de Frenkel, zona empobrecida), caracterizando elementos em cascata [24]. Os defeitos pontuais atuam como pequenos obstáculos ao movimento das discordâncias e resultam em endurecimento dos metais [24]. Assim, há aumento da resistência e forte redução na ductilidade do tubo, conforme observado na figura a seguir.



Figura 2.11- Curva de tensão-deformação do Zircaloy-2 irradiado e não-irradiado (adaptado de [26])

Hoje em dia é bem estabelecido que, na maioria dos metais, irradiação a baixas temperaturas ($<0,2T_F$) resulta na agregação de lacunas e intersticiais, para formar grupos circundados por discordâncias, que impedem sua movimentação. 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 resultam na instabilidade dimensional do material [24].

 Corrosão: A corrosão de ligas de zircônio é um tópico bastante estudado atualmente [27, 28, 29] e é fortemente afetada pela radiação a qual os tubos são submetidos em serviço. Um fenômeno importante é o desgaste causado pelo atrito entre as grades espaçadoras e as varetas de *Zircaloy*, denominado *fretting corrosion*, mostrado na figura 2.12.



Figura 2.12 – Desgaste devido ao atrito entre as grades espaçadoras e as varetas em Angra 1 [30]

Outro fenômeno ocorre devido ao contato do *Zircaloy* com a água que retira o calor gerado pela fissão nuclear. Devido às condições críticas de operação no núcleo do reator (320°C e 160 atm), as ligas passam por um processo de corrosão, no qual se origina dióxido de zircônio na superfície do metal, conforme descrito pela reação abaixo:

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$$

Existem três fases de óxido de zircônio na natureza: a fase γZrO_{2-x} , de estrutura cúbica, a fase βZrO_{2-x} , tetragonal e a fase αZrO_{2-x} , monoclínica. Durante a corrosão, a camada de óxido de zircônio formada cresce e quando as tensões não são elevadas o suficiente para estabilização da fase tetragonal, a zircônia tetragonal é transformada em zircônia monoclínica [10]. Como há diferença de volume entre as duas fases, essa transformação leva à geração de microtrincas, por onde o hidrogênio se difunde até encontrar o metal. Assim, a corrosão de ligas de zircônio também é acompanhada de absorção de hidrogênio.

3) Absorção de hidrogênio: A absorção de quantidades de hidrogênio superiores ao limite de solubilidade leva à precipitação de hidretos. Estes possuem parâmetro de rede maior que o da matriz e geram um campo de tensão que resulta na formação de trincas no metal para alívio de tensões [31 apud 10]. A perda de ductilidade é a principal conseqüência da formação dos hidretos, sendo este fenômeno já reportado na literatura como responsável por uma transição dúctil-frágil em ligas de zircônio [32].

Este assunto é o objeto de estudo deste trabalho e no intuito de melhor compreender o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio nas ligas de zircônio que será elucidado no tópico 2.4, vejamos inicialmente como o hidrogênio pode penetrar, se difundir e se acomodar na estrutura cristalina desses materiais.

2.3 Sistema H-Metal

Inúmeros fatores contribuem para o interesse no estudo da interação entre hidrogênio e a estrutura cristalina dos metais, sejam eles cristalinos, nanocristalinos ou amorfos [2]. O hidrogênio, que é o menor e mais abundante elemento encontrado na natureza, é responsável por diversos fenômenos quando interage com metais, tais como: fragilização por hidrogênio [33,34,35], contaminação dos metais pelo hidrogênio durante fabricação ou em serviço [36] e reação química de formação de hidretos [37].

2.3.1 Mecanismo de absorção do hidrogênio

As possibilidades de penetração passam a existir desde o momento em que uma reação química, eletroquímica ou mesmo nuclear produzem hidrogênio atômico (H) ou protônico (H⁺) a partir do gás (H₂), da água ou de produtos químicos, tais como ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, entre muitos outros [38].

O processo de absorção do hidrogênio, de maneira geral, pode ser dividido em quatro etapas [38], conforme ilustrado na figura 2.13:

- I) Adsorção física do gás H₂ na superfície metálica;
- II) Dissociação do H₂, originando hidrogênio dissolvido;

III) Penetração através da superfície;

IV) Difusão no metal.



Figura 2.13 – Processo de absorção de hidrogênio [38]

Os mecanismos físicos que controlam a difusão do hidrogênio na estrutura cristalina envolvem o conceito de aprisionamento de hidrogênio em sítios específicos da rede: os aprisionadores de hidrogênio [39], discutidos a seguir.

2.3.2 Localização do hidrogênio em metais e ligas

O hidrogênio pode se encontrar sob diferentes formas na estrutura dos metais. Dentre elas, podemos citar solução sólida, sob a forma atômica ou ligado a defeitos, em alguma cavidade interna, exercendo pressões importantes, e/ou interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica H^+ , formando gás H_2 ou CH_4 , que tensionam o material internamente.

Todos esses sítios citados são aprisionadores de hidrogênio, ou seja, locais da rede cristalina de alta energia que atraem o hidrogênio. Quando ligado a eles, o hidrogênio diminui a energia total do sistema [38]. São eles: lacunas, discordâncias, contornos de grão, vazios e precipitados. A figura 2.14 a seguir ilustra os níveis de energia em torno de um aprisionador.



Figura 2.14 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador, sendo: S_m sítio normal da rede cristalina; S_A , sítio aprisionador; E_{aD} , energia de ativação para a difusão do hidrogênio na rede cristalina; E_s , energia do ponto de sela; E_L , energia de ligação do sítio aprisionador e E_{aT} , energia de ativação do sítio aprisionador (adaptado de [40])

Por ser um elemento de raio atômico pequeno, o hidrogênio pode ser comumente encontrado nos interstícios da rede cristalina dos metais. Na figura 2.15, alguns sítios intersticiais de ocupação, octaédricos (O) e tetraédricos (T), para três estruturas cristalinas: cúbico de face centrado (cfc), hexagonal compacto (hc) e cúbico de corpo centrado (ccc).



Figura 2.15 – Sítios intersticiais nas estruturas CFC, HC e CCC [41]

Em geral, o hidrogênio tem preferência pelos sítios tetraédricos para os metais cúbicos de corpo centrado (ccc) e octaédricos para os metais cúbicos de face centrada

(cfc) e hexagonais compactos (hc) [38 apud 41]. No entanto, essa clareza se perde para outros sistemas, para pressões altas, temperaturas muito baixas ou para compostos [38].

Os precipitados do tipo fases de Laves, como o $Zr(Fe,Cr)_2$ e $Zr_2(Fe,Ni)$ existentes no *Zircaloy-2* e no *Zircaloy-4* e apresentados anteriormente, também absorvem considerável quantidade de hidrogênio e são poderosos sítios aprisionadores [10].

O hidrogênio também pode se encontrar sob a forma de hidreto (H_xMe). Nesse último caso, ocorre ocupação ordenada de sítios intersticiais da rede cristalina pelos átomos de hidrogênio [2].

Os hidretos são pouco prováveis de ocorrerem nos aços em pressões menores que 1GPa [38], mas ocorrem freqüentemente nas ligas de zircônio, alterando consideravelmente suas propriedades mecânicas.

2.4 Sistema Zircônio-Hidrogênio

A umidade residual presente nas pastilhas de dióxido de urânio era uma potente fonte de hidrogênio a ser absorvido pelas ligas de zircônio em serviço. Atualmente, o rigoroso controle no processo de sinterização das pastilhas praticamente erradicou esse problema e outra fonte de absorção de hidrogênio tornou-se preponderante e alvo de intensos estudos: a corrosão do *Zircaloy*.

Os tubos passam por um processo de corrosão pelo contato com a água do circuito primário, conforme explicado anteriormente. A reação que ocorre na superfície dos tubos tem o hidrogênio como um dos produtos de corrosão. Este pode ser absorvido pela liga através das microtrincas geradas durante o crescimento da camada de ZrO₂, devido à transformação de ZrO₂ tetragonal em ZrO₂ monoclínico [10].

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$$

Como o reator opera a 320° C, temperatura em que a solubilidade do hidrogênio é baixa (aproximadamente 130 ppm) [24], a absorção de hidrogênio leva à formação de hidretos.

2.4.1 Hidretos de zircônio

Diferentes fases são estáveis no sistema Zr-H, dependendo do teor de hidrogênio e da temperatura. Nos metais que passam por uma transformação alotrópica, tal como o zircônio, a estabilidade das fases é afetada pela dissolução de hidrogênio, que tende a diminuir a temperatura de transição hc-ccc, agindo portanto como elemento β -estabilizador.

Para temperaturas abaixo de 500°C, as fases em equilíbrio são [42 apud 43]:

- $Zr-\alpha$, de estrutura hc, com hidrogênio em solução sólida na matriz;
- Hidreto- δ , ZrH_{1,5} ZrH_{1,66}, de estrutura cfc e inicialmente precipitando como plaquetas no Zr- α ;
- Hidreto- ε , ZrH_{1,66} ZrH₂, de estrutura tfc, originário de uma transformação martensítica a partir do hidreto- δ .

O diagrama de equilíbrio da figura 2.16 ilustra as diferentes fases em equilíbrio existentes no sistema Zr-H. Para temperaturas menores do que 500°C, inicialmente o hidrogênio acomoda-se nos sítios intersticiais da matriz do Zr- α . À medida que a quantidade de hidrogênio aumenta, o limite de solubilidade é atingido e observa-se a coexistência das fases Zr- α e hidreto- δ . A concentração de hidreto- δ aumenta até que ocorra sua transformação total. Acima de H/Zr igual a 1,8 inicia-se uma transformação de $\delta \rightarrow \varepsilon$ e para H/Zr igual a 1,9, a fase ε se estende até a estequiometria ZrH₂.



Figura 2.16 – Diagrama de fases Zr-H [41]

O diagrama Zr-H proposto por Beck em 1962 [44 apud 45] consiste de duas formas alotrópicas de zircônio: Zr- α (hc) e Zr- β (ccc); duas fases estáveis de hidreto, hidreto- δ (cfc) e hidreto- ϵ (tfc) e uma fase metaestável, hidreto- γ (tfc), que pode existir em temperaturas mais baixas na região (α + β) do diagrama [45].

A natureza metaestável do hidreto- γ vem sendo amplamente discutida ao longo do tempo por vários autores [46,47 apud 45]. Atualmente é estabelecido que para ligas de zircônio de alta pureza (>99,9% Zr) o hidreto- γ é a fase predominante e estável. Foi observado comportamento semelhante em ligas Zr-2,5Nb, conforme reportado na literatura [48 apud 45]. Como o Nb é um elemento β -estabilizador, as ligas Zr-2,5Nb contém fração volumétrica substancial de fase β , justificando a presença de hidretos- γ .

Para ligas de zircônio de baixa pureza (<99,8% Zr), a fase hidreto- γ é metaestável de acordo com evidência experimental; em geral esse hidreto não é uma fase em equilíbrio em presença de elementos α -estabilizadores. Para o *Zircaloy*-4, por exemplo, nenhum pico característico de hidreto- γ foi observado após hidrogenação em autoclave [45].

2.4.2 Fragilização por hidrogênio

Os efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio nos metais já são conhecidos e estudados desde longa data. Em 1875, W.H. Johnson [50 apud 38] publicou trabalho em que evidenciava que a introdução de hidrogênio no ferro e no aço levava à redução no limite de resistência à tração e na ductilidade, fato corroborado em 1926 por Pfeil [51 apud 52]. Atualmente, a fragilização por hidrogênio é um fenômeno bastante conhecido e não restrito somente aos aços: titânio, zircônio, urânio e vanádio são igualmente afetados pela presença deste elemento [52].

A fragilização por hidrogênio pode ser definida como a perda de ductilidade ou a redução da capacidade de absorver energia mecânica de um material devido à presença do hidrogênio [52 apud 11]. Uma possível classificação de falhas ocasionadas devido à interação hidrogênio-metal é a seguinte:

• *Fragilização por hidrogênio em solução sólida*: o hidrogênio em solução modifica a capacidade do material se deformar; em geral é reversível através da desgaseificação [11];

• *Trincamento por pressão de hidrogênio*: Ocorre em aços de baixa e de alta resistência na ausência de tensões externas, com a degradação se manifestando pela formação de bolhas de hidrogênio [11];

Trincamento induzido por hidrogênio devido à descarbonetação: Resultado da combinação do hidrogênio com o carbono, degradando as propriedades mecânicas de aços que operam em ambiente com hidrogênio a temperaturas e pressões elevadas [11];

• *Fragilização por hidrogênio em ligas formadoras de hidretos*: Mecanismo observado em metais formadores de hidretos frágeis, que reduzem substancialmente a tenacidade à fratura. Dentre eles, pode-se citar: titânio, nióbio, vanádio e o zircônio [11].
2.4.3 Fragilização por hidrogênio do Zircaloy

Em 1966, Coleman e Hardy [54 apud 37] afirmaram com fundamentos teóricos e experimentais que "uma das poucas coisas estabelecidas sem controvérsias e com absoluta certeza é que a fragilização por hidrogênio no zircônio- α é causada pela precipitação de hidretos"

No entanto, essa afirmação generalista é somente o início de uma análise muito mais complexa para o entendimento da influência desses precipitados no zircônio e no modo de fragilização do material. A absorção de hidrogênio leva à formação de hidretos frágeis e em geral, dois mecanismos de fratura são observados: fragilização por hidretos radiais (*radial hydride embrittlement*) e trincamento retardado pelo hidretos (*delayed hydride cracking*) [35].

• Fragilização por hidretos radiais

Inicialmente pode-se inferir que, se a precipitação dos hidretos é deletéria às propriedades mecânicas da liga, quanto maior a concentração de hidrogênio na liga, menor a tenacidade à fratura. Ensaios de impacto Charpy realizados por Muehlenkamp e Schwarpe [55 apud 52] em ligas Zr-1,6Sn demonstram claramente essa dependência: a temperatura de transição dúctil-frágil aumenta progressivamente com o aumento da concentração de hidrogênio, como mostra a figura 2.17.



Figura 2.17 – Variação da temperatura de transição dúctil-frágil de acordo com a concentração de hidrogênio para uma liga Zr-1,6Sn (adaptado de [55 apud 52])

No entanto, a degradação das propriedades mecânicas não depende unicamente da concentração de hidrogênio, mas também da distribuição, morfologia e notadamente da orientação dos hidretos em relação à tensão aplicada [56]. Nesse último caso, duas orientações são possíveis: radial ou circunferencial.

Hidretos circunferenciais são menos deletérios às propriedades mecânicas do *Zircaloy*. Por esse motivo, a fim de manter a integridade dos tubos em serviço, estes são fabricados de maneira a só possibilitarem formação desse tipo de hidreto, caso haja a formação de hidretos durante o uso [56]. Isso é possível através de métodos de conformação e tratamentos térmicos controlados na fabricação dos tubos, que determinam a textura cristalográfica final.

Por outro lado, 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.

Os hidretos radiais e circunferenciais são mostrados na figura 2.18.





Figura 2.18 – Orientações de hidretos no Zircaloy-4 (adaptado de [56])

• 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 [57 apud 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 K_I, estes se rompem por clivagem e a trinca se propaga em uma distância aproximadamente do comprimento do hidreto [58]. 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.

O processo e as etapas de propagação da trinca estão ilustrados na figura 2.19 a seguir.



Figura 2.19 - Estágios de propagação da trinca: (a) Difusão de hidrogênio para a zona plástica de uma trinca pré-existente; (b)Precipitação de hidretos frágeis na ponta da trinca; (c) Propagação da trinca e reprecipitação de hidretos na ponta da trinca propagada [39]

Como em qualquer mecanismo de propagação estável de trinca, esse fenômeno é descrito pela dependência da taxa de crescimento da trinca em relação ao fator de intensidade de tensão aplicado [58].

Nesse caso, três estágios de propagação são observados [59]:

Estágio I: a taxa de crescimento da trinca ou velocidade DHC (*DHC velocity – DHCV*) é bastante sensível e aumenta muito para baixos valores de K_I, Esses valores são logo acima de K_{IH}, abaixo do qual não há propagação;

Estágio II: DHCV se torna constante e independente de K_I;

Estágio III: DHCV aumenta abruptamente, levando a fratura instável quando K_I excede K_{IC}.

Um diagrama esquemático mostrando os estágios de propagação para o processo DHC é apresentado na figura a seguir.



Figura 2.20 – Representação esquemática da relação entre a taxa de propagação da trinca V e o fator de intensidade de tensão K aplicado (adaptado de [59])

Para melhor entender esse fenômeno e caracterizar os micromecanismos envolvidos no crescimento da trinca, Bertolino et al [60] realizaram testes simultâneos de fratura mecânica com observação *in-situ* da iniciação e propagação da trinca, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, em amostras de *Zircaloy*-4 como recebidas e contendo hidretos- δ .

Para as amostras de *Zircaloy*-4 como recebidas, a trinca apresentou crescimento estável e comportamento tipicamente dúctil, com considerável abertura na ponta. Por outro lado, nas amostras hidrogenadas observou-se menor deformação plástica e uma zona afetada pelos hidretos na ponta da trinca [60], que confirmaram que o micromecanismo de fratura atuante foi o DHC.

2.5 Caracterização de Ligas Hidrogenadas

Inúmeras técnicas experimentais são utilizadas para caracterizar os efeitos do hidrogênio em ligas metálicas. Dentre elas, destacam-se:

<u>Difração de raios-x</u>

A difração de raios-x (DRX) permite identificar a natureza da ocupação do hidrogênio, ou seja, em solução sólida ou formando hidreto. Neste último caso, é possível determinar o tipo de hidreto formado.

A figura 2.21 mostra um exemplo de uma liga de zircônio hidrogenada eletroliticamente, evidenciando os picos de hidreto de zircônio-δ formados.



Figura 2.21 – Difratograma de uma liga Zr-Sn-Nb submetida à hidrogenação eletrolítica [61]

A existência de óxidos também pode ser determinada por esta técnica. Embora seja possível o uso de DRX para caracterizar óxidos na superfície de metais, no Zircônio e suas ligas é mais apropriado o uso da difração de nêutrons para determinar o tipo de óxido formado. No entanto, essa técnica não será apresentada mais profundamente por fugir do escopo deste trabalho.

<u>Ensaio de Tração</u>

Os ensaios mecânicos de tração uniaxial em amostras com e sem hidrogênio permitem avaliar a perda de ductilidade e de resistência mecânica induzida pelo hidrogênio nos metais e ligas. Isso ocorre devido à preferência do hidrogênio de se segregar em sítios de maior energia potencial (por exemplo, precipitados, discordâncias e no entorno de lacunas), ou ainda formando hidretos, que por serem mais frágeis que a matriz, comprometem a resistência dos metais.

Para as ligas de zircônio, essa queda da ductilidade pode ser elevada, principalmente quando há formação de hidretos radiais. Por outro lado, pode não haver queda apreciável na ductilidade quando há formação de hidretos circunferenciais, como mostrado na figura a seguir.



Figura 2.22 – Ensaios de tração para o Zircaloy-4 como recebido e hidrogenado [62]

• Teste de Dessorção à Temperatura Programada

Outras técnicas mais elaboradas, envolvendo o cálculo da energia de ligação do hidrogênio em sítios aprisionadores nos metais são também utilizadas. Cita-se neste caso o teste de dessorção à temperatura programada.

Além da energia de dissociação do hidrogênio nos sítios aprisionadores, a quantidade de hidrogênio aprisionada na matriz também pode ser medida. Os sítios aprisionadores podem ser: defeitos pontuais, discordâncias, contorno de grão, hidretos, etc.

Uma curva típica obtida ao fim do teste é apresentada na figura 2.23 a seguir. Inicialmente a amostra é inserida em um reator de quartzo e a limpeza da atmosfera realizada com argônio. Em seguida é feita a calibração do aparelho (Etapa 1) com a formação de um patamar cuja altura está relacionada a uma quantidade de hidrogênio conhecida. A amostra é submetida a uma taxa de aquecimento programada (em azul no gráfico) em um fluxo contínuo de argônio e, conforme o teste progride, o hidrogênio associado aos sítios aprisionadores se dissocia, gerando picos no gráfico (Etapa 2). Cada sítio aprisionador gera um pico diferente. A altura do pico depende diretamente da quantidade de hidrogênio liberada e está associada a uma determinada temperatura.



Figura 2.23 – Curva típica de TPD obtida para o M5 [63]

O desenvolvimento matemático para obtenção da energia de dissociação do hidrogênio é apresentado a seguir.

A reação de evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo dependente da temperatura e governado pela equação (2.5.1):

$$\frac{dx}{dt} = A\left(1 - x\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
(2.5.1)

onde $x = \frac{N_o - N}{N_o}$

Sendo:

N_o = quantidade de hidrogênio aprisionada em t=0

N = quantidade de hidrogênio em t $\neq 0$

T = temperatura em Kelvin

R= constante dos gases (8,314 J/mol.K)

A = constante da reação

Se a amostra hidrogenada é aquecida a uma taxa de aquecimento ϕ , em uma determinada temperatura o hidrogênio começará a se desprender dos sítios

aprisionadores. Assim, picos poderão ser observados na curva da taxa de evolução de hidrogênio.

A energia de dissociação do hidrogênio varia de acordo com cada sítio. Assim, cada sítio aprisionador gerará um pico na curva. A altura do pico é proporcional à quantidade de hidrogênio absorvida em cada sítio. Para cada taxa de aquecimento, cada pico aparecerá em uma determinada temperatura, e fazendo-se uma comparação entre essas posições, é possível determinar a energia de dissociação por sítio.

A energia de dissociação por sítio é obtida da relação entre a taxa de aquecimento ϕ e a temperatura máxima T_p. Usando uma taxa de evolução máxima de hidrogênio, da equação (2.5.1) tem-se:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{E\phi}{RT^2} - A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{dx}{dt} = 0 \qquad (2.5.2)$$

onde T = T_o - ϕ

Da equação (2.5.2), a temperatura máxima do pico T_p pode ser escrita como:

$$\frac{E\phi}{RT^2} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right)$$
(2.5.3)

Em termos de logaritmo neperiano, a equação pode ser escrita como:

$$\frac{\ln(\phi/T_p^2)}{1/T_p} = -\frac{E}{R}$$
(2.5.4)

Assim, a inclinação da reta de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ é E/R, sendo possível o cálculo da energia de ativação para cada pico. A figura a seguir mostra um gráfico obtido a partir da equação (2.5.4), através da qual se calcula a energia de transformação que, neste caso, é a energia de dissociação do hidrogênio em um sítio aprisionador da liga metálica.



Figura 2.24 – Cálculo da energia de dissociação do hidrogênio no M5 [10]

<u>Caracterização microestrutural</u>

Através da microscopia ótica (MO) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível observar a orientação e morfologia dos hidretos formados, fatores que determinam as propriedades finais do tubo. Na figura 2.25, pode-se observar os hidretos de zircônio presentes na microestrutura do Zircaloy-4 e analisados por MEV.



Figura 2.25 – Hidretos aciculares e circunferenciais no Zircaloy-4 (adaptado de [43])

Para observar os precipitados presentes nas ligas, aumentos consideravelmente maiores são necessários e nesse caso, realiza-se a microscopia eletrônica de transmissão.

• Permeação Gasosa de Hidrogênio

Dentre as técnicas que objetivam a caracterização física do hidrogênio em metais e ligas metálicas, a permeação de hidrogênio, seja eletroquímica [64] ou gasosa, se apresenta como uma técnica de baixo custo operacional e que fornece com relativa rapidez e objetividade os parâmetros relativos à difusão do hidrogênio na microestrutura. Desses parâmetros pode-se citar como exemplos a difusibilidade, solubilidade e a formação de hidretos.

Em ambos os testes de permeação é necessário estabelecer condições inicial e de contorno para resolver as equações de Fick. A primeira lei de Fick que descreve o comportamento no estado estacionário é descrita por:

$$J_{\rm L}(t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.5.5}$$

Onde J é o fluxo no estado estacionário, C é a concentração e x é a espessura. A segunda lei de Fick descreve a difusão no estado transiente e é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.5.6}$$

É necessário estabelecer as condições inicial e de contorno para resolver a equação diferencial de segunda ordem. Um exemplo disto são as condições definidas no presente trabalho e propostas por Boes e Züchner [64] onde:

Em t =0 C = 0 para $0 \le x \le L$ Para t > 0 C_o=C₁; C_L=0

> Sendo C_o = concentração inicial de hidrogênio; C_L = concentração no lado de detecção e C_1 = constante do estado estacionário da concentração de hidrogênio

A solução da segunda lei de Fick usando as condições acima fornece:

$$J(t) = J_{\infty} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right)$$
(2.5.7)

 J_{∞} é o fluxo no estado estacionário; L é a espessura da amostra; e D é o coeficiente de difusão do hidrogênio. A tangente ao ponto de inflexão, tal como mostrado na figura 2.26, define o tempo para o hidrogênio iniciar a permeação na amostra e é dado pela equação (2.5.8).

$$t_{\rm b} = \frac{0.5L^2}{\pi^2 D} \tag{2.5.8}$$



Figura 2.26 – Exemplo de determinação do t_b : O t_b é o valor da interseção da reta vermelha com o eixo x. Neste caso $t_b = 30,27s$

Por se tratar de uma técnica ainda em desenvolvimento, poucos resultados são encontrados na literatura para a permeação gasosa em ligas ricas em zircônio. Sendo assim, a título de ilustração, uma curva típica de permeação eletroquímica obtida para o Zircaloy-4 utilizando a técnica degrau com aplicação de uma corrente catódica para a geração do hidrogênio é mostrada na figura 2.27 a seguir.



Figura 2.27: Permeação eletroquímica de hidrogênio para o Zircaloy-4[10]

O atraso na permeação de hidrogênio observado deve-se inicialmente, à barreira de óxido pela qual os átomos de hidrogênio devem se difundir até chegar na liga, assim como o preenchimento de sítios aprisionadores, como lacunas e discordâncias oriundas da laminação e não totalmente aniquiladas durante o tratamento térmico. Compostos intermetálicos também são fortes sítios aprisionadores [12], e especificamente para o Zircaloy-4 são do tipo fase de Laves.

3. Materiais e Técnicas Experimentais

3.1 Material

Duas ligas comerciais ricas em zircônio foram estudadas nesta dissertação: a liga Zr-1Nb, fabricada pela *Framatome ANP e a liga* Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, produzida pela *Westinghouse Electric Company*.

Os materiais foram fornecidos na forma de tubos pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil) nas dimensões apresentadas na tabela 3.1 a seguir.

Material	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Comprimento (cm)		
Zr-1Nb	9,15	10,73	20,00		
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	7,99	9,14	19,40		

Tabela 3.1 – Dimensões dos tubos de Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe

3.2 <u>Técnicas Experimentais</u>

3.2.1 – Hidrogenação Gasosa

O carregamento gasoso a pressão constante de hidrogênio foi realizado no aparato apresentado na figura 3.1 e instalado no laboratório de Degradação de Materiais a Altas Temperaturas (DEMAT), do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ.

O equipamento consiste de uma autoclave hermeticamente vedada e com um medidor de pressão. A autoclave é conectada por uma linha a um cilindro de hidrogênio e por outra linha a uma bomba de vácuo turbo-molecular, usada para evitar a contaminação da atmosfera de hidrogênio no interior da autoclave, onde as amostras são inseridas. Um forno tubular é acoplado ao sistema, de modo a permitir carregamentos gasosos a altas temperaturas. Além do medidor de temperatura do forno, durante o teste a temperatura da autoclave também é medida por meio de um termopar.



Figura 3.1 – Autoclave usada na hidrogenação gasosa

O tratamento de hidrogenação foi realizado nos tubos em suas dimensões originais e em amostras de 5 mm de largura e 30 mm de comprimento.

Os tubos foram limpos com acetona e nas extremidades de cada um foi colocada uma tampa de aço inoxidável, a fim de reduzir a hidrogenação nessa região e não prejudicar o posicionamento do tubo nas garras da máquina de tração.

As placas foram obtidas do tubo prensado e após aplainamento, foram lixadas e polidas mecanicamente. As amostras foram lavadas com acetona PA, levemente secadas e inseridas em um reator de quartzo, que por sua vez é posicionado dentro da autoclave.

Antes de começar o teste, foi feito vácuo por três vezes na autoclave para assegurar que a atmosfera onde as amostras se encontravam tivesse somente hidrogênio.

As condições do teste foram de 6 bar de pressão de H_2 , a 350° C por diferentes períodos de tempo (48h, 72h e 96h), seguido de resfriamento lento no interior do forno.

3.2.2 – Ensaio de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados nos tubos em suas dimensões originais, seguindo norma ASTM E8M. Os tubos foram ensaiados a temperatura ambiente nas condições como recebido e após carregamento gasoso de hidrogênio.

A taxa de deformação usada foi de $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e dois tubos por condição de hidrogenação foram usados. O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/UFRJ, de modelo EMIC DL 10000.

3.2.3 – Análise Microestrutural

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

<u>Microscopia Ótica</u>

Neste tipo de microscópio, um feixe luminoso e um conjunto de lentes são utilizados para a captação da imagem. O objetivo dessa análise é a observação dos hidretos formados, sua distribuição e orientação após o carregamento gasoso dos tubos.

Para tal, seções próximas à superfície de fratura dos tubos hidrogenados e tracionados foram cortadas, embutidas e após procedimento padrão de polimento, atacadas quimicamente com solução de $H_2O + HNO_3 + H_2SO_4 + HF$, na proporção 10: 10: 10: 1. As mesmas amostras foram também observadas por MEV.

O microscópio usado foi de modelo Olympus BX60M (Câmera Sony CCD-IRIS), instalado no Laboratório de Preparação de Amostras do PEMM.

<u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u>

Diferentemente do microscópio ótico, no MEV utiliza-se um feixe de elétrons para captação da imagem e resolução maior pode ser obtida. Com essa técnica é possível correlacionar os hidretos formados durante a hidrogenação via gasosa e o mecanismo de fratura predominante, através da análise fractográfica.

O MEV utilizado localiza-se no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM, de modelo JEOL JSM 6460 LV, EDS Noran System Six – Model 200.

<u>Microscopia Eletrônica de Transmissão</u>

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada. Através da microscopia eletrônica de transmissão buscou-se analisar os precipitados presentes na microestrutura das amostras como recebidas, não observáveis por MEV.

As amostras foram preparadas seguindo os seguintes passos:

- As amostras foram cortadas por estampagem sob a forma de discos de 3 mm de diâmetro;
- Em seguida, as amostras foram cuidadosamente polidas até 80 µm em pasta de diamante;
- O afinamento subsequente foi feito através da técnica do Tripod, realizada no Laboratório de Metalografia do Centro de Pesquisas Elétricas (CEPEL);
- As amostras foram perfuradas através do equipamento de desbaste iônico (*Ion Milling*) modelo GATAN DUAL 600.

Embora todo o procedimento descrito acima tenha sido realizado para as duas ligas, somente para a liga Zr-1Nb resultados satisfatórios foram obtidos.

O microscópio usado encontra-se no Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletrônica (LABMIC) do PEMM, modelo JEOL- 2010 FX.

3.2.4 – Dessorção à Temperatura Programada - TPD

O TPD (*Temperature Programmed Desorption*) é um teste segundo o qual é possível determinar a temperatura de dessorção dos hidretos formados durante a hidrogenação, além da energia de dissociação dos mesmos.

O equipamento usado encontra-se no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do PEMM e consiste em um forno resistivo e um detector de condutividade térmica acoplados a um computador para leitura dos dados. O equipamento usado é mostrado na figura 3.2.



Figura 3.2 – TPD

As amostras utilizadas encontravam-se no formato de chapas, que foram previamente limpas com acetona, assim como o reator de quartzo no qual foram inseridas. Os testes foram conduzidos a partir da temperatura ambiente até 700°C.

As massas usadas e as taxas de aquecimento são mostradas na tabela 3.2.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Massa (g)
10	0,1600
20	0,1859
30	0,1742
40	0,1769

Tabela 3.2 – Massas e taxas de aquecimento usadas no TPD

3.2.5 – Testes de Permeação de Hidrogênio por via Gasosa

A figura 3.3 mostra a aparelhagem usada para a medida da permeação pelo H_2 nas amostras de Zircaloy e instalada na PROPMEC.



Figura 3.3 - Foto do equipamento utilizado para permeação gasosa de hidrogênio

Amostras dos dois tubos foram inicialmente obtidas dos tubos submetidos ao processo de laminação. A laminação foi conduzida a frio utilizando vários passes por condução manual até 350 μ m. As placas foram cortadas no formato de discos de 2 cm de diâmetro, lixadas e polidas até 250 μ m de espessura. Em seguida, foram recozidas a vácuo a 750°C por 2,5h e lixadas e polidas novamente.

Para aumentar a cinética de dissociação das moléculas de hidrogênio na superfície das ligas de zircônio, as amostras foram recobertas com um filme de paládio por *sputtering*. O *sputtering* foi realizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) localizado em Belo Horizonte. As amostras sofreram decapagem ácida com solução de 25% HNO₃ (70% em volume) + 2% HF (50% em volume) + água destilada e em seguida, posicionadas na câmara de *sputtering*, de forma que um filme de aproximadamente 1000Å de Pd foi obtido.

Para a permeação, as amostras foram testadas em diferentes temperaturas e com pressão inicial de aproximadamente 1 bar. O experimento funciona da seguinte maneira: no lado de entrada da célula de permeação é aplicada uma pressão constante a qual fornece uma concentração constante devido ao grande volume do reservatório ligado à célula. No lado de saída é feito vácuo durante todo o experimento e um forno é usado para aquecer a amostra antes e durante o experimento. Amostras da liga Zr-1Nb e da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe foram igualmente testadas. Cabe ressaltar que nenhum aumento de fluxo (permeação) foi verificado nas amostras de Zr-1Nb. Por outro lado, nas amostras de Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe a permeação evoluiu até um certo ponto e em seguida as amostras quebraram impedindo que o estado estacionário fosse atingido durante o teste. Esses efeitos de fragilização durante a permeação serão mostrados e discutidos no próximo capítulo.

4. Resultados e Discussão

4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O nióbio é considerado um forte estabilizador da fase β e ambas as ligas estudadas nesse trabalho são ligas de zircônio modificadas ao nióbio. Dessa forma, uma microestrutura bifásica (α + β) pode ser encontrada nas ligas como recebidas, mas o tamanho dos precipitados presentes permitem que estes sejam observáveis somente por MET.

De acordo com o diagrama de fases Zr-Nb, as partículas finas e esféricas ricas em Nb observadas para a liga Zr-1Nb como recebida nas figuras 4.1 e 4.2, podem ser do tipo Nb, β Zr.



Figura 4.1- Grãos de Zr- α com partículas de segunda fase ricas em Nb na liga Zr-1Nb



Figura 4.2- Partículas de segunda fase ricas em Nb na liga Zr-1Nb

De acordo com Comstock e colaboradores [66], ligas de zircônio modificadas ao nióbio tem como microestrutura preferencial para ótima resistência à corrosão, completa precipitação do nióbio, sob a forma de finas e uniformemente distribuídas partículas de Nb-β na matriz Zr-α.

Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe não foram obtidos resultados satisfatórios neste trabalho, mesmo após diversas variações no procedimento de preparação das amostras. No processo de fabricação dessa liga, buscou-se a fina precipitação de fases ricas em Nb (partículas menores do que 80 nm), também com o objetivo de obter ótima resistência à corrosão [66]. Resultados obtidos por MET por [66] mostraram que esta liga possui partículas ricas em Nb identificadas como Nb- β e partículas hexagonais contendo Zr-Nb-Fe na matriz de Zr- α e melhor resistência à corrosão do que o Zircaloy-4.

4.2 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados nas ligas como recebidas e após submetidas a carregamento gasoso de hidrogênio por diferentes períodos. As curvas de tração obtidas são mostradas nas figuras 4.3 e 4.4.



Figura 4.3 - Ensaios de tração para diferentes condições na liga Zr-1Nb

Tabela 4.1 – Pr	opriedades	mecânicas	da	liga	Zr-1Nb	сото	recebida	е	em	diferentes	condições	de
hidrogenação												

Material	Propriedades Mecânicas				
Zr-1Nb	$\sigma_{LE}(MPa)$	$\sigma_{LRT}(MPa)$	$\mathcal{E}_{T}(\%)$		
Como recebido	355	479	46,7		
Hidrogenado por 48 h	357	480	46,5		
Hidrogenado por 96 h	352	374	1,6		



Figura 4.4 – Ensaios de tração para diferentes condições na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe como recebida e em diferentes condições de hidrogenação

Material	Propriedades Mecânicas				
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	$\sigma_{LE}(MPa)$	$\sigma_{LRT}(MPa)$	$\mathcal{E}_{T}(\%)$		
Como recebido	610	786	25,1		
Hidrogenado por 48 h	608	790	23,1		
Hidrogenado por 72 h	570	791	12,5		
Hidrogenado por 96 h	601	792	5,6		

Para as duas ligas, não há mudança significativa no limite de escoamento para os diferentes tempos de hidrogenação. Se o hidrogênio estivesse presente somente em solução sólida, atuaria no sentido de dificultar a movimentação das discordâncias, alterando o valor de $\sigma_{LE,}$. Assim, as curvas de tração obtidas sugerem a presença do hidrogênio na forma de precipitados na microestrutura. A degradação das propriedades mecânicas foi observada em ambas as ligas em decorrência da hidrogenação: enquanto para as ligas como recebidas um comportamento tipicamente dúctil foi observado, para as ligas hidrogenadas a ductilidade cai à medida que o tempo de hidrogenação aumenta, até que para um tempo crítico de 96 h, ocorre fratura frágil dos tubos.

4.3 Observação microestrutural

4.3.1 Análise Fractográfica

• Liga Zr-1Nb

Para as amostras submetidas ao carregamento gasoso de hidrogênio por 48 h não houve redução substancial da ductilidade em relação a amostra como recebida e dessa forma, a superfície de fratura tanto na amostra como recebida quanto hidrogenada por 48 h apresentou microvazios (*dimples*), típicos de fratura dúctil, conforme mostrado na figura 4.5. A figura 4.5 (b) mostra a presença de trincas na microestrutura.



(a)



(b)

Figura 4.5 – Presença de dimples no tubo de Zr-1Nb (a) como recebido e (b) hidrogenado por

48 h

Para as amostras hidrogenadas por 96 h, houve forte redução na ductilidade e interfaces de decoesão hidreto/matriz, além de trincas radiais foram observadas na superfície de fratura, como mostra a figura 4.6.







Figura 4.6 – Liga Zr-1Nb hidrogenada por 96 h apresentando (a) trincas radiais e (b) interfaces de decoesão hidreto/matriz

• Liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe

Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe também observou-se redução da ductilidade a medida que a duração do carregamento gasoso de hidrogênio foi aumentada. Algumas micrografias laterais da superfície de fratura obtidas por MEV e mostradas na figura 4.7 apresentam essa queda nas propriedades mecânicas. Para as amostras como recebidas, observou-se extensa estricção, típica de comportamento dúctil. Para hidrogenações realizadas a 72 h esse empescoçamento se restringiu e finalmente para 96 h, a fratura totalmente frágil foi observada.



(a)





Figura 4.7 – Intenso empescoçamento na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (a) como recebida e (b hidrogenada por 48 h, (c) empescoçamento bastante restrito na amostra hidrogenada por 72 h e (d) ausência de empescoçamento na amostra hidrogenada por 96 h

A superfície de fratura das amostras como recebidas e hidrogenadas por 48 h são mostradas na figura 4.8. Observam-se *dimples* na amostra como recebida e trincas circunferenciais de no máximo 100µm de comprimento em meio aos *dimples* na amostra hidrogenada por 48 h. A orientação das trincas está relacionada aos hidretos circunferenciais formados e apresentados no próximo tópico.







Figura 4.8 – (a) Dimples na superfície de fratura da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe como recebida e (b) trincas circunferenciais na amostra hidrogenada por 48 h

Para a amostra hidrogenada por 72 h, foram observadas interfaces de decoesão próximas à superfície e trincas de aproximadamente 200 μ m de comprimento e circunferenciais, conforme mostra a figura 4.9.







Figura 4.9 – (a) Trincas longas na superfície de fratura e (b) trincas em meio a interfaces de decoesão na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada por 72 h

Para a amostra hidrogenada por 96 h, foram observadas regiões essencialmente frágeis próximas à superfície e trincas típicas de fragilização por hidrogênio como mostra a figura 4.10.







Figura 4.10 – Regiões frágeis na superfície de fratura da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após hidrogenação por 96 h

4.3.2 Formação de Hidreto

Para melhor compreender a variação no tipo de fratura de acordo com o aumento na duração do teste de hidrogenação para cada amostra, realizou-se análise da morfologia e distribuição dos hidretos formados e que coexistem com a matriz $Zr-\alpha$. Esse estudo é apresentado a seguir para cada liga.

• Liga Zr-1Nb

Para a liga Zr-1Nb hidrogenada por 48 h não houve redução expressiva de ductilidade, fato justificado pela formação de hidretos circunferenciais uniformemente distribuídos na matriz, que não são deletérios às propriedades mecânicas do tubo e mostrados na figura 4.11.



Figura 4.11 – Hidretos circunferenciais e uniformemente distribuídos na liga Zr-1Nb hidrogenada por 48 h

(a) perto da borda e (b) no centro

No entanto, para o carregamento gasoso realizado por 96 h observou-se forte redução na ductilidade. A análise por MEV mostrou a formação de uma camada de hidretos de espessura aproximada de 25µm na superfície externa do material mostrada na figura 4.12, além da tendência de reorientação dos hidretos de circunferencial para radial, mostrada na figura 4.13. Essa reorientação pode ser explicada pelas tensões geradas pelo crescimento da camada de hidretos, que propicia a nucleação de hidretos em outras direções.



Figura 4.12 – (a) Elevada concentração de hidretos na borda externa da liga Zr-1Nb e (b) detalhe maior dos hidretos após hidrogenação por 96 h



Figura 4.13 – Tendência de reorientação dos hidretos para radial na liga Zr-1Nb após hidrogenação

por 96 h

• Liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada por 48 h não apresentou considerável redução na ductilidade devido a formação de hidretos curtos, circunferenciais e uniformemente distribuídos na espessura do tubo, conforme mostra a figura 4.14.







Figura 4.14 - Observação dos hidretos aciculares e circunferenciais homogeneamente distribuídos na espessura da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe em (a)50x e (b) detalhe da borda com 100x de aumento após hidrogenação por 48 h

Na amostra hidrogenada por 72 h houve redução considerável na ductilidade e as análises por microscopia ótica mostraram os hidretos formando longas estrias na espessura do tubo, além do início da formação de uma frente de hidretos na superfície, como mostra a figura 4.15.



(*a*)



Figura 4.15 - Hidretos circunferenciais na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após hidrogenação por 72 h (a) formando longas estrias - 50x e (b) detalhe do início da formação de uma camada compacta na superfície interna- 100x

Na hidrogenação realizada por 96 h, o tubo apresentou comportamento tipicamente frágil, justificado pela formação de uma camada compacta de hidreto de aproximadamente 70 μ m. Essa frente de hidretos é mostrada na figura 4.16, e está presente tanto na superfície interna quanto na externa do tubo.



(a)



Figura 4.16 - (a) Camada compacta de hidretos de aproximadamente 70 µm na superfície interna e externa da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após hidrogenação por 96 h -aumento de 50x e (b) detalhe da camada em 100x
É possível observar que a absorção de hidrogênio é notadamente distinta em cada liga. As duas ligas Zr-1Nb e Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe apresentaram fratura frágil após 96 h de hidrogenação e para esse tempo de teste, as análises realizadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura mostraram que ambas apresentaram formação de uma frente compacta de hidretos, sendo a espessura dessa camada de 25 µm para a liga Zr-1Nb e 70 µm para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.

Essa camada contínua de hidreto frágil na superfície funciona como um sítio preferencial para a nucleação de trincas. As trincas se propagam por entre os hidretos, e levam à fragilização dos tubos após 96 h de hidrogenação. Sendo a espessura da camada notadamente menor na liga Zr-1Nb, é possível afirmar que esse material é mais resistente à fragilização por hidrogênio nas condições de operação do reator.

4.4 Permeação do Hidrogênio por Via Gasosa

Os testes de permeação gasosa em alta temperatura foram realizados nas duas ligas, mas a permeação ocorreu somente na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, tendo todas as amostras desta liga se desintegrado durante os testes. Os testes foram realizados a 300°C, temperatura em que o reator nuclear opera. A curva obtida é mostrada na figura 4.17 a seguir.



Figura 4.17 – Curva de permeação de hidrogênio para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe a 300°C

Para a liga Zr-1Nb, os testes foram também realizados a 300°C, mas não houve permeação mesmo após períodos longos de teste, conforme pode ser observado na figura 4.18.



Figura 4.18 – Fluxo de hidrogênio para a liga Zr-1Nb mostrando que não houve permeação para tempos longos

Assim sendo, um modelo será proposto para analisar este comportamento diferenciado de cada liga e explicar a influência da formação de hidretos na difusividade do hidrogênio.

As ligas de zircônio, quando em operação na usina nuclear, são passíveis de absorção de hidrogênio e como a solubilidade deste elemento é baixa na temperatura de operação do reator, há formação de hidretos frágeis. Essa absorção de hidrogênio é fortemente dependente da microestrutura e dos elementos de liga presentes e é notadamente distinta entre as ligas estudadas.

As micrografias obtidas por MEV da camada de hidretos formada nas ligas após hidrogenação são apresentadas na figura 4.19, juntamente com a curva de permeação obtida para cada liga. Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, a camada de hidretos formada possui 70µm de espessura, enquanto para a liga Zr-1Nb, a camada possui 25 µm. Logo, é possível afirmar que para a liga Zr-1Nb, a absorção de hidrogênio assim como a taxa de crescimento da camada é consideravelmente menor em relação a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.



Figura 4.19 – Modelo explicativo para a permeação gasosa de hidrogênio em ligas de zircônio

A camada de hidretos influencia fortemente na permeação do hidrogênio atua no sentido de aprisioná-lo e retardar a sua difusão. Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, observase uma frente de crescimento de uma fase dentro do material, enquanto para a liga Zr-1Nb observa-se uma camada mais compacta de hidretos. A presença da fase β , que possui alta solubilidade de hidrogênio [21], também retarda a difusão do hidrogênio em ligas de zircônio e depende da ação de elementos β -estabilizadores, como por exemplo, o nióbio.

Para a liga Zr-1Nb, a difusividade do hidrogênio é extremamente baixa e esses átomos não permeam para a espessura de 250μ m usada neste trabalho. Os precipitados de β presentes retardam fortemente a difusão do hidrogênio. Além disso, os átomos de hidrogênio são consumidos no crescimento da frente de hidretos, que não avança muito e não fragiliza a amostra, mas impede a permeação do hidrogênio até o lado de detecção.

Na amostra Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, os átomos de hidrogênio permeam na matriz Zr- α no começo do teste e o coeficiente de difusão determinado foi 2.5 x 10⁻¹³ m²/s a 300°C. No entanto, quando o limite de solubilidade é atingido, ocorre a formação da camada de hidretos, que cresce rapidamente e fragiliza a amostra, o que justifica a desintegração observada no fim dos testes.

Dois fatores podem explicar a permeação do hidrogênio nessa liga, ambos relacionados à microestrutura. Primeiramente, a microestrutura desta liga apresenta partículas de segunda fase ricas em Fe e Nb [66]. Assim, a quantidade de Nb livre para estabilizar a fase β e retardar a difusão do hidrogênio é reduzida. Outro fator é a presença de estanho como elemento de liga, um elemento α -estabilizador que também reduz a eficiência do Nb em estabilizar a fase β .

É difícil obter valores na literatura de difusividade em alta temperatura em ligas de zircônio para fins comparativos porque essa técnica de permeação gasosa ainda encontra-se em desenvolvimento para o zircaloy e não é totalmente estabelecida. No entanto, uma importante conclusão obtida a partir dos resultados mostrados anteriormente é que a ausência de permeação de hidrogênio na liga Zr-1Nb e a difusão ocorrida na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe mostram que os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos e análises por microscopia ótica e de varredura dos hidretos

formados e sua distribuição corroboram com as conclusões obtidas nos testes de permeação de hidrogênio, sendo a liga Zr-1Nb de fato mais resistente ao hidrogênio.

4.5 Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Os testes foram realizados nas taxas de 10, 20, 30 e 40° C/min para a liga Zr-1Nb e as curvas obtidas encontram-se nas figuras 4.20 e 4.21. Os testes de TPD nas amostras Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe não foram conclusivos porque as amostras sofriam oxidação antes da liberação do hidrogênio, o que causava um grande atraso na temperatura de dessorção. Para melhor estudar a interação do hidrogênio com a microestrutura dessas ligas, será necessário desenvolver filtros especiais de oxigênio na linha de argônio do equipamento.

Para todas as taxas de aquecimento dois picos foram observados, o que significa que há dois sítios aprisionadores de hidrogênio na microestrutura: os hidretos de zircônio (primeiro pico) e os precipitados β (segundo pico) observados por MET.



Figura 4.20 – Curvas TPD a (a) 10° C/min e (b) 20° C/min



Figura 4.21 - Curvas TPD a (a) 30°C/min e (b) 40°C/min

Fazendo o gráfico do ln $(T_p^2/)$ versus $1/T_p$, obtém-se o coeficiente angular da reta, que multiplicado pela constante dos gases (8,314 J/mol.K) corresponde ao valor da energia de dissociação do hidreto. Na figura 4.22, os gráficos plotados no Origin e os valores da energia de dissociação para cada pico. Para o primeiro pico, a primeira taxa de aquecimento foi descartada, para melhor ajuste da reta.



Figura 4.22 - Ajuste linear do (a) Primeiro pico e (b) Segundo pico das curvas obtidas para a liga Zr-1Nb

As energias de dissociação do hidrogênio obtidas para cada pico são mostradas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Energia de dissociação do hidrogênio para cada pico na liga Zr-1Nb

Pico	Energia de Dissociação	
	do Hidrogênio	
1	$24.5 \pm 1.7 \text{ kJ/mol}$	
2	$18.2 \pm 1.7 \text{ kJ/mol}$	

A tabela 4.4 a seguir mostra os valores de energia de dissociação do hidreto de zircônio δ para diferentes tipos de ligas ricas em zircônio igualmente utilizadas na indústria nuclear em comparação com o valor obtido para a liga Zr-1Nb neste trabalho.

Tabela 4.4 - Valores de energia de dissociação do hidreto de zircônio δ

Liga	E (kJ/mol)	Referência
Zr-2,5Nb	34,5	[65]
Zircaloy-2	30,0	[65]
Zr-1Nb	24,5	Este trabalho

O valor obtido no presente trabalho encontra-se ligeiramente abaixo dos valores encontrados na literatura para outras ligas de zircônio, o que pode ser explicado pelas variáveis inerentes à técnica de dessorção utilizada.

5. Conclusões

Foram estudados os efeitos do hidrogênio nas ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe usadas na indústria nuclear. Com base nos resultados obtidos nesta dissertação concluise que:

- A liga Zr-1Nb como recebida apresentou partículas esféricas e finamente dispersas ricas em Nb na matriz de Zr-α de, segundo observação por MET;
- As duas ligas sofreram redução da ductilidade após submetidas a carregamento gasoso de hidrogênio, sendo o teste realizado por 96h suficiente para levá-las à drástica redução de ductilidade;
- A distribuição e orientação dos hidretos observadas por MEV e MO influenciaram fortemente no mecanismo de fratura para cada condição de hidrogenação. Na liga Zr-1Nb inicialmente os hidretos apresentavam-se curtos e uniformemente distribuídos após hidrogenação por 48h. Após hidrogenação por 96h, formou-se uma camada compacta de hidretos na superfície externa do tubo, além de tendência de mudança dos hidretos para orientação radial, fatores determinantes na fratura frágil do tubo;
- A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após hidrogenação por 48h os hidretos apresentavamse curtos e homogeneamente distribuídos. Para hidrogenação feita por 72h, longas estrias de hidretos formaram-se no centro, além de início de aglomeração na superfície. Para tempos de 96h, formou-se uma frente compacta de hidretos nas superfícies interna e externa do tubo, que levou à fratura frágil;
- Não houve permeação de hidrogênio para a liga Zr-1Nb mesmo para períodos longos de testes a 300°C;
- Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, houve permeação de hidrogênio e o coeficiente de difusão calculado para 300°C foi de D = $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$;
- Durante os testes de permeação, as amostras de Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe desintegraram e o estado estacionário não foi alcançado. Isso se deve à formação de uma camada de hidretos que cresce rapidamente e fragiliza grande parte das amostras;

• Testes de dessorção à temperatura programada foram realizados para a liga Zr-1Nb e os valores da energia de dissociação do hidrogênio para dois sítios aprisionadores foi calculado. Para o primeiro pico, relacionado ao hidrogênio aprisionado nos hidretos de zircônio a energia obtida foi $E_{pico 1} = 24,51 \pm 1,7$ kJ/mol. Para o segundo pico, relacionado aos precipitados β , a energia de dissociação obtida foi de $E_{pico 2} = 18,2 \pm 1,7$ kJ/mol.

7. Referências Bibliográficas

- 1) METALS HANDBOOK, Desk Edition, 2^a ed, ASM International, 1998.
- 2) AZAMBUJA, V. M., *Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas a base de paládio*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/zircon io.pdf >. Acesso em: Agosto de 2009.
- 4) BORGES, J. A. L, Separação de zircônio e háfnio usando extração por solvente, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1986.
- 5) RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 6) Disponível em: <www.inb.gov.br>. Acesso em: Julho de 2009.
- PEREIRA, P. A. S., Estudo preliminar da aplicação das técnicas de correntes parasitas visando a inspeção submersa de elementos combustíveis, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- GODOY, J. M., "Aspectos positivos da retomada de Angra III", Publicação da Seção Sindical dos Docentes da UFSM / ANDES, Julho de 2007.
- Disponível em: <www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf>. Acesso em: Julho de 2009.
- AZAMBUJA, M. M., Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores Nucleares, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- BERTOLINO, G., Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno, Tese de D.Sc., Universidad Nacional de Cuyo, Bariloche, Argentina, 2001.
- 12) LELIEVRE, G., Etude du Rôle des Precipités Intermetalliques dans L'Absorption D'Hydrogène lors de la Corrosion Aqueuse D' Alliages de Zirconium, Tese de D.Sc., Université Joseph Fourier, Grenoble, França, 1998.
- 13) SEN, D., MAZUMDER, S., TEWARI, R., DE, P.K., AMENITSCH, H., BERNSTORFF, S., "Investigation on Precipitation in Zircaloy-2 Fuel Cladding Tube", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 308, pp. 250-258, 2000.
- 14) Disponível em: http://www4.ncsu.edu/~murty/NE509/NOTES/Ch1-matsel.pdf>. Acesso em: Julho de 2009.

- 15) MENG, X., NORTHWOOD, D.O., "Second Phase Particles in Zircaloy-2", *Journal of Nuclear Materials*, v. 168, pp. 125-136, 1989.
- 16) GROS, J.P., WADIER, J.F., "Precipitate Growth Kinetics in Zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, v. 172, pp. 85-96, 1990.
- GRIFFITHS, M., "A review of Microstructure Evolution in Zirconium Alloys", Journal of Nuclear Materials, v. 159, pp. 190-218, 1988.
- 18) GRIFFITHS, M., GILBERT, R.W., FIDLERIS, V., TUCKER, R.P., ADAMSON, R.B., "Neutron Damage in Zirconium Alloys Irradiated at 644 to 710K", *Journal of Nuclear Materials*, v. 150, pp. 159-168, 1987.
- 19) Phase Diagram ASM International, 1995.
- 20) LEE, Y.S., HUANG, K.Y., HUANG, C.Y., "Effects of Proton Irradiation on the Microstructural Evolution and Uniform Corrosion Resistance of Zircaloys", *Journal of Nuclear Materials*, v. 205, pp. 476-482, 1993.
- 21) NEOGY, S., SRIVASTAVA, D., TEWARI, R., SINGH, R.N., DEY, G.K., BANERJEE, S., "Microstructural Study of Hydride Formation in Zr-1Nb Alloy", *Journal of Nuclear Materials*, v. 322, pp. 195-203, 2003.
- 22) Disponível em: <www.astm.org/cgi-bin/scholar.cgi?JAI12942>. Acesso em: Julho de 2009.
- 23) Disponível em:

<http://www.senado.gov.br/web/comissoes/cct/ap/AP20080702_ProdEnergiaNu clear_INB.pdf>. Acesso em: Julho de 2009.

- 24) MEYERS, M.A., CHAWLA, K.K., Princípios de Metalurgia Mecânica, Editora Edgard Blücher Ltda., 1982.
- 25) VIZCAÍNO, P., BANCHIK, A.D., ABRIATA, J.P., "Solubility of Hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery", *Journal of Nuclear Materials*, v. 304, pp. 96-106, 2002.
- 26) ROBERTS, J.T.A., "Radiation Effects Problems in Nuclear Fuel Rods", *IEEE Trans. on Nuc. Sci.*, NS22, 2219, 1975.
- 27) LEE, B.H., KOO, Y.H., OH, J.Y., SOHN, D.S., "Zircaloy-4 Cladding Corrosion Model Covering a Wide Range of PWR Experiences", *Journal of Nuclear Materials*, article in press, 2008.
- 28) PARK, J.Y., YOO, S.J., CHOI, B.K., JEONG, Y.H., "Corrosion and Oxide Characteristics of Zr-1,5Nb-0,4Sn-0,2Fe-0,1Cr Alloys in 360°C Pure Water and LIOH Corrosion", *Journal of Nuclear Materials*, v. 373, pp. 343-350, 2008.

- 29) YILMAZBAYHAN, A., BREVAL, E., MOTTA, A.T., COMSTOCK, R.J., "Transmission Electron Microscopy Examination of Oxide Layers Formed on Zr alloys", *Journal of Nuclear Materials*, v. 349, pp. 265-281, 2006.
- 30) Disponível em:

<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/TWGFPT2004Perrott a.pdf>. Acesso em: Julho de 2009.

- 31) BLOCH, J., MINTZ, M.H., "Kinetics and Mechanisms of Metal Hydrides Formation – A Review", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, pp. 529, 1997.
- 32) HUANG, J.H., HUANG, S.P., HO, C.S., "The Ductile-Brittle Transition of a Zirconium Alloy Due to Hydrogen", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 28, pp. 1537-1542, 1993.
- 33) MIRANDA, P.E.V., Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.
- 34) BERTOLINO, G., IPIÑA, J.P., MEYER, G., "Influence of the Crack-tip Hydride Concentration on the Fracture Toughness of Zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, v. 348, pp. 205-212, 2006.
- 35) BERTOLINO, G., MEYER, G., IPIÑA, J.P., "Degradation of the Mechanical Properties of Zircaloy-4 Due to Hydrogen Embrittlement", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 330-332, pp. 408-413, 2002.
- 36) MUNDIM, M.J., CAMPOS, E.B., "Comportamento do Hidrogênio na Fabricação dos Aços". In: Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., *Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, Editora Didática Científica Ltda, RJ, 1994.
- 37) ELLS, C.E., "Hydrides Precipitates in Zirconium Alloys", Journal of Nuclear Materials, v. 28, pp. 129-151, 1968.
- 38) MIRANDA, P.E.V., "Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Austeníticos". In: Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia, Editora Didática Científica Ltda, RJ, 1994.
- 39) GONZALEZ, C.S., Efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas e microestruturais dos aços inoxidáveis austeníticos utilizados na indústria petrolífera, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

- 40) LEE, S.M., LEE, J.Y., "The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nyckel", *Met. Trans. A*, v. 17A, pp. 181-187, 1986.
- 41) FUKAI, Y., "The metal-hydrogen system", Springer Series in Materials Science, 21, 1993.
- 42) ZUZEK, E., ABRIATA, J.P., MARTIM, A.S., MANCHESTER, F.D., in: F.D. MANCHESTER (Ed.), Hydrogen-Zirconium, Phase Diagrams of Binary Alloys, 2000, p.309.
- 43) BERTOLINO, G., MEYER, G., IPIÑA, J.P., "Effects of Hydrogen Content and Temperature on Fracture Toughness of Zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, v. 320, pp. 272-279, 2003.
- 44) BECK, R.L., Trans. ASM 55 (1962) 542.
- 45) LANZANI, L., RUCH. M., "Comments on the Stability of Zirconium Hydride Phases in Zircaloy", *Journal of Nuclear Materials*, v. 324, pp. 165-176, 2004.
- 46) NORTHWOOD, D.O., KOSASIH, U., Int. Met. Rev., 28(2) (1983) 92.
- 47) MISHRA, S., SIVARAMAKRISHNAN, K.S., ASUNDI, M.K., Journal of Nuclear Materials, 45 (1972/1973) 235.
- 48) DEY, G.K., BANERJEE, S., Journal of Nuclear Materials, 125 (1984) 219.
- 49) LEE, K.W., HONG, S.I., "Zirconium Hydrides and Their Effect on the Circumferential Mechanical Properties of Zr-Sn-Fe-Nb Tubes", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 346, pp. 302-307, 2002.
- 50) JOHNSON, W.H., "On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids". In: *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 23, pp 168-179, 1875.
- 51) PFEIL, L.B., Proc. Roy. Soc, A112 (1926) 182.
- 52) COTTERIL, P., "The Hydrogen Embrittlement of Metals", *Progress in Materials Science*, v. 9, pp. 205, 1961.
- 53) ORIANI, R.A., "Hydrogen The versatile embrittler", National Association of Corrosion Engineers, v. 43, no. 7, pp 390-397, 1987.
- 54) COLEMAN, C.E., HARDY, D., Journal of Less Common Metals, 11 (1966) 168.
- 55) MUHLENKAMP, G.T., SCHWARPE, A.D., U.S.A.E.C Report No. BMI 845 unclassified.

- 56) CHU, H.C., WU, S.K., CHIEN, K.F., KUO, R.C., "Effects of Radial Hydrides on the Axial and Hoop Mechanical Properties of Zircaloy-4 Cladding", *Journal* of Nuclear Materials, v. 362, pp. 93-103, 2007.
- 57) SIMPSON, C.J., ELLS, C.E., "Delayed Hydrogen Embrittlement of Zr-2,5Nb", Journal of Nuclear Materials, v. 52, pp. 289-295, 1974.
- 58) Disponível em:

<http://wwwpub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1410_web.pdf>.Acesso em: Julho de 2009.

- 59) KIM, Y.S., PARK, S.S., "Stage I and II Behaviors of Delayed Hydride Cracking Velocity in Zirconium Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 453, pp. 210-214, 2008.
- 60) BERTOLINO, G., MEYER, G., IPIÑA, J.P., "In Situ Crack Growth Observation and Fracture Toughness Measurement of Hydrogen Charged Zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, v. 322, pp. 57-65, 2003.
- 61) LIU, Y., PENG, Q., ZHAO, W., JIANG, H., "Hydride Precipitation by Cathodic Hydrogen Charging Method in Zirconium Alloys", *Materials Chemistry and Physics*, v. 110, pp. 56-60, 2008.
- 62) KURODA, M., YAMANAKA, S., SETOYAMA, D., UNO, M., TAKEDA, K., ANADA, H., NAGASE, F., UETSUKA, H., "Tensile Test of Hydrided Zircaloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 330-332, pp. 404-407, 2002.
- 63) SILVA, K. R. F., Efeitos do hidrogênio na microestrutura e propriedades mecânicas da liga de zircônio M5 usada em reatores Nucleares, Projeto Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- 64) BOES, N. e ZUCHNER, H., "Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals", *Journal of the Less-Common Metals*, v. 49, pp. 223-240, 1976.
- 65) SINGH. R.N, et al. "Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zr-alloy Pressure Tube Materials", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 389, pp. 102-112, 2005.
- 66) COMSTOCK, R.J., SCHOENBERGER, G., SABOL, G.P, "Influence of Processing Variables and Alloy Chemistry on the Corrosion Behavior of Zirlo Nuclear Fuel Cladding", Zirconium in the nuclear industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, pp.710-725, 1996.