



## DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ZIRCÔNIO E O ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS

Cíntia Dias Martins

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro  
Setembro de 2013

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ZIRCÔNIO E O ESTUDO DA FORMAÇÃO  
DE HIDRETOS

Cíntia Dias Martins

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.

---

Dr. Mariana Coutinho Brum, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2013

Martins, Cíntia Dias

Desenvolvimento de ligas de zircônio e o estudo da formação de hidretos/Cíntia Dias Martins. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

VII, 60 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p.57-60.

1. 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. Título.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, minha mãe Maria das Graças e todos meus familiares pelo amor e apoio incondicional.

Ao professor e orientador Dilson Silva dos Santos, pela paciência e por acreditar no meu potencial, e por ter proporcionado aprendizado e experiências que levarei por toda a minha vida.

Um agradecimento especial e com muito carinho ao Raphael Câmara, pelo carinho, apoio, palavras de incentivo e companheirismo.

Aos amigos da PROPMEC, Camila Franco, Monique Osorio, Gabriela Regina, Rafaella Ribeiro, Denise Rezende, Sônia Cristina, Lena de Castro, Jéssica Almeida, Matheus Campolina, Marcelo José, Felipe dos Santos, Luis Lemus, Alejandro Martinez, Filipe Salvio, Bruno Raphael, Leonardo Sales e Sr. Luis por tornarem o trabalho no laboratório mais prazeroso e compartilharem comigo inúmeros momentos tanto de angústia quanto de alegria.

Aos técnicos e funcionários do PEMM em especial da PROPMEC/COPPE/UFRJ e do MEV pela ajuda na preparação das amostras e realização de ensaios, especialmente Marcos Vinicius dos Santos, Francisco de Assis, Adriana Lusquinos, Laércio Guzela, Wellington, Carla Woyames, Oswaldo Pires, Nelson Souza, João Carlos Veiga, Manoel Marim, Jader Borges e Robson Araújo.

Ao CNPQ, pela bolsa de Mestrado concedida durante os dois anos da pesquisa.

À INB, pelo suporte financeiro a este trabalho. A FINEP pelo financiamento da pesquisa na qual esta dissertação se insere.

Obrigada a todos!!!

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

## DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE ZIRCÔNIO E O ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS

Cíntia Dias Martins

Setembro/2013

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A liga de zircônio usada em reatores nucleares possui a combinação da elevada resistência à corrosão, baixa capacidade de absorção de nêutrons e alto ponto de fusão. Entretanto, podem sofrer fragilização por hidrogênio devido às condições severas que estão expostas quando em operação. Por isso, é cada vez maior o desafio pela busca e seleção de materiais apropriados para esse tipo de ambiente.

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar duas ligas a base de Zr-Nb com adição de elemento de transição x “Tx” com o intuito de melhorar a sua resistência a corrosão e reduzir a fragilização por hidrogênio via formação de hidreto em comparação com a liga comercial Zr-1Nb.

Amostras dessas três ligas foram hidrogenadas por carregamento gasoso e caracterizadas quanto a sua resistência a formação de hidreto. Foi realizada microscopia ótica para analisar distribuição de hidretos e difração de raios-X para identificar as fases presentes. A resistência à corrosão foi avaliada através da curva de polarização e, para avaliar a capacidade de formação de hidreto, foram usadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e permeação gasosa.

Foi verificado que a liga A desenvolvida no presente trabalho é bastante promissora para aplicação em reatores do tipo água pressurizada, PWR.

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

## ZIRCONIUM ALLOYS DEVELOPMENT AND STUDY OF HYDRIDE FORMATION

Cíntia Dias Martins

September/2013

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Material and Metallurgical Engineering

The zirconium alloy used in nuclear reactors has the combination of high corrosion resistance, low neutron absorption capacity and high melting point. However, they can be susceptible to hydrogen embrittlement due to the severe conditions that are exposed when in operation. So it is an increasing challenge for the search and selection of appropriate materials for this type of environment.

The objective of this study was to synthesize and characterize two alloys based on Zr-Nb with addition of transition element x “Tx” in order to improve its resistance to corrosion and reduce the hydrogen embrittlement by hydride generation compared with the commercial alloy Zr-1Nb.

Samples of these three alloys were hydrogenated by gaseous loading and characterized its resistance to hydride formation. Optical microscopy was performed to analyze the hydride distribution and X-ray diffraction to identify the phases present. The corrosion resistance was evaluated through the polarization curves and, to evaluate the potential of hydride formation, techniques were used for differential scanning calorimetry (DSC) and hydrogen gas permeation.

It was found that the alloy A developed in this work is very promising for application in the type pressurized water reactors, PWR.

## Sumário

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão da literatura.....</b>	<b>3</b>
2.1. Reação nuclear para geração de energia.....	3
2.2. Reatores nucleares.....	5
2.3. Elemento combustível.....	7
2.4. Zircônio.....	9
2.5. Principais ligas de zircônio.....	15
2.6. Defeitos nas ligas.....	18
2.7. Efeitos dos elementos de liga.....	19
2.8. Formação de óxido.....	20
2.9. Formação de hidreto.....	21
2.10. Difusão do hidrogênio no zircônio.....	22
2.11. Propriedades mecânicas.....	25
2.12. Caracterização de ligas de zircônio.....	26
<b>3. Materiais e Métodos experimentais.....</b>	<b>33</b>
3.1. Material .....	33
3.2. Laminação e Tratamento Térmico .....	35
3.3. Preparação de amostras para metalografia .....	36
3.4. Hidrogenação gasosa .....	36
3.5. Difração de raios-X (DRX).....	37
3.6. Curvas de polarização.....	38
3.7. Microscopia ótica.....	39
3.8. Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	39
3.9. Permeação gasosa.....	40
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>42</b>
4.1. Difração de raios-X.....	42
4.2. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	44
4.3. Microscopia ótica.....	46
4.4. Permeação do hidrogênio por via gasosa.....	49
4.5. Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	51
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>55</b>
<b>6. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>56</b>
<b>7. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>57</b>

## 1. Introdução

Uma das maiores preocupações do setor nuclear é sem dúvida, a segurança na operação dos reatores nas usinas nucleares. Os materiais utilizados neste tipo de ambiente são escolhidos de forma a oferecer um alto grau de segurança durante a operação, onde qualquer falha pode tomar proporções de um grave acidente. A radiação torna essa tarefa muito difícil, pois a escolha dos materiais metálicos para uso nuclear não se limitam apenas as suas características mecânicas e de resistência a corrosão, mas devem ainda ser pouco absorvedores de nêutrons de modo a aumentar a segurança dessa tecnologia.

Apesar de antigas referências apontarem o zircônio como um metal difícil de ser trabalhado mecanicamente. Isto se devia principalmente as impurezas existentes nesse elemento. O Zr, se suficientemente puro, é dúctil e pode ser conformado mecanicamente [1]. O uso do Zr puro é bastante limitado em termos de resistência mecânica, sobretudo em altas temperaturas. Por esta razão utiliza-se na indústria nuclear Zr fracamente ligado a elementos, como Nb, Sn, Fe, Cr e outros.

Os reatores nucleares do tipo PWR tal como operam as usinas de Angra 1 e 2 utiliza água pressurizada na refrigeração. Nesta configuração que combina alta pressão e alta temperatura resulta a corrosão das ligas à base de zircônio as quais são usadas como varetas de revestimento das pastilhas de  $UO_2$ . O processo de corrosão das ligas de Zr é inevitável e gera como subproduto o hidrogênio que uma vez livre na água se difunde na liga e tende a formar hidreto fragilizando-a de forma clara.

Embora o hidrogênio seja um átomo muito pequeno seu efeito deletério é muito importante para vários metais e ligas em serviço. Neste caso em especial por haver a formação de hidretos seu efeito deve ser evitado ou pelo menos retardado o máximo possível, de modo a manter a integridade da vareta de Zr.

Dependendo da natureza do elemento de liga a ser adicionado na matriz do zircônio poderá haver uma influência positiva em diminuir a difusibilidade do hidrogênio e conseqüentemente na formação de hidretos, além de influenciar na formação de textura que modifica a sua orientação na microestrutura da liga.

Os elementos de liga adicionados ao zircônio devem cumprir certos requisitos: alguns destes devem diminuir significativamente o efeito deletério do hidrogênio,

aumentar a resistência à corrosão além de aumentar a resistência mecânica sem diminuir sensivelmente a ductilidade e não devem aumentar a absorção de nêutrons de forma significativa.

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar duas ligas a base de Zr-Nb com adição de Tx com o intuito de melhorar a sua resistência a corrosão e reduzir a fragilização por hidrogênio via formação de hidreto em comparação com a liga comercial Zr-1Nb.

Amostras dessas três ligas foram hidrogenadas por carregamento gasoso e caracterizadas quanto a sua resistência a formação de hidreto. Foi realizada microscopia ótica para analisar distribuição de hidretos e difração de raios-X para identificar as fases presentes. A resistência à corrosão foi avaliada através da curva de polarização e, para avaliar a capacidade de formação de hidreto, foram usadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e permeação gasosa.

Foi verificado que a adição de Tx induziu um aumento na resistência a formação de hidreto na liga em comparação a liga Zr-1Nb tornando assim o desenvolvimento deste trabalho bastante promissor para uso em engenharia.

Por questões de sigilo e proteção intelectual as composições das ligas serão omitidas na dissertação.

## **2. Revisão da literatura**

### **2.1. Reação nuclear para geração de energia**

A descoberta e a utilização da fissão nuclear já foi analisada sob dois pontos de vista totalmente contraditórios: como o principal instrumento de destruição da sociedade e como uma grande esperança para a evolução desta mesma sociedade. A descoberta da fissão nuclear deu-se em 1939, a primeira reação em cadeia auto-sustentada foi produzida em 1942 e no ano de 1951 foi gerada pela primeira vez eletricidade por meio de reator experimental [2].

Com a aplicação desta tecnologia de forma ampla e direta nos campos da medicina, agricultura, proteção ao meio ambiente e indústria em geral seja nos diagnósticos médicos e tratamentos de inúmeras doenças, na irradiação de materiais para fins de esterilização, na irradiação de alimentos e sementes, no controle de agentes poluentes, a energia nuclear é considerada vital para o avanço da humanidade.

A energia nuclear é a energia presente no núcleo dos átomos. Inicialmente pensava-se que os átomos eram as menores partículas da matéria e indivisíveis. Porém, descobriu-se depois que mesmo os átomos são compostos por partículas chamadas subatômicas. No núcleo do átomo, reúnem-se partículas de carga positiva, os prótons, e partículas de carga neutra, os nêutrons. A energia que mantém os prótons, que deveriam se repelir por terem cargas iguais, reunidos no núcleo é a energia nuclear. Dividindo-se o núcleo do átomo com o impacto de um nêutron, libera-se essa energia em forma de calor ou energia térmica. Esse processo de divisão é chamado de fissão nuclear [3].

As usinas nucleares funcionam como usinas termoelétricas, que movimentam as suas turbinas, produzindo vapor de água que por sua vez movimenta as turbinas geradoras de energia elétrica. Mas, ao invés de utilizarem combustíveis, como carvão mineral ou óleo, elas utilizam a energia nuclear de átomos do elemento urânio-235 como combustível. Os defensores dessa matriz ressaltam que com apenas 10 g de urânio as usinas produzem a mesma energia produzida queimando-se 700 kg de óleo ou 1200 kg de carvão mineral, reduzindo dessa forma a emissão de gases poluentes [3].

A criação 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

com perda de massa. Esses nêutrons colidem com outros átomos de urânio e assim sucessivamente, sendo esta uma reação em cadeia, como esquematizado na figura 1.

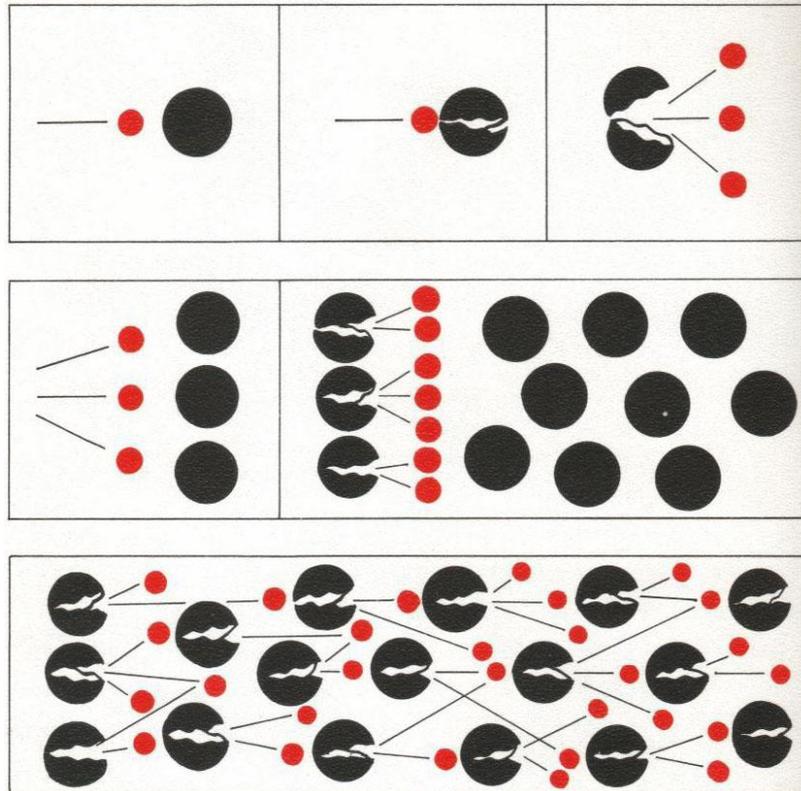


Figura 1 – Esquema da reação nuclear em cadeia do bombardeamento do átomo de urânio com nêutron [4]

Nas usinas nucleares, 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, é encontrado 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.

O urânio encontrado na natureza precisa ser beneficiado industrialmente, por processo conhecido como enriquecimento, a fim de aumentar a concentração de urânio-235. Em bombas atômicas o enriquecimento é acima de 80%, enquanto em reatores nucleares, o enriquecimento é em torno de 4% [5].

Nas usinas nucleares, o urânio enriquecido é usado na forma de pastilhas cilíndricas de  $\text{UO}_2$ , que por sua vez são inseridas nas varetas de Zircaloy (ligas de Zr) que compõem o elemento combustível, no núcleo do reator.

## 2.2. Reatores Nucleares

O reator nuclear é um equipamento onde se processa uma reação de fissão nuclear. Existem vários tipos de reatores nucleares, que variam entre si na maneira como operam sistema de refrigeração, etc. Dentre eles, citam-se [6]:

- **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 (*Canadian Deuterium Uranium*);
- **LWGR** – (*Light Water-Cooled Graphite-Moderated Reactor*) – Reator Refrigerado a Água e Moderado a Grafite.
- **LWR** – (*Light Water Reactor*) – Reator Refrigerado ou Moderado a Água Leve.

Os dois tipos de reatores mais comuns:

**PWR** – (*Pressurized Water Reactor*) – Reatores a Água Pressurizada, como pode ser visto na fig. 2.

**BWR** – (*Boiling Water Reactor*) – Reatores a Água Fervente.

Comparando-se produções de eletricidade equivalentes, a radioatividade dentro de um reator PWR é mais bem confinada do que a existente no interior de um reator do tipo BWR, sendo, assim, estes equipamentos são mais seguro. Os reatores do tipo PWR são os que operam nas usinas nucleares brasileiras. A figura 2 mostra um desenho esquemático dos detalhes do núcleo de um reator PWR.

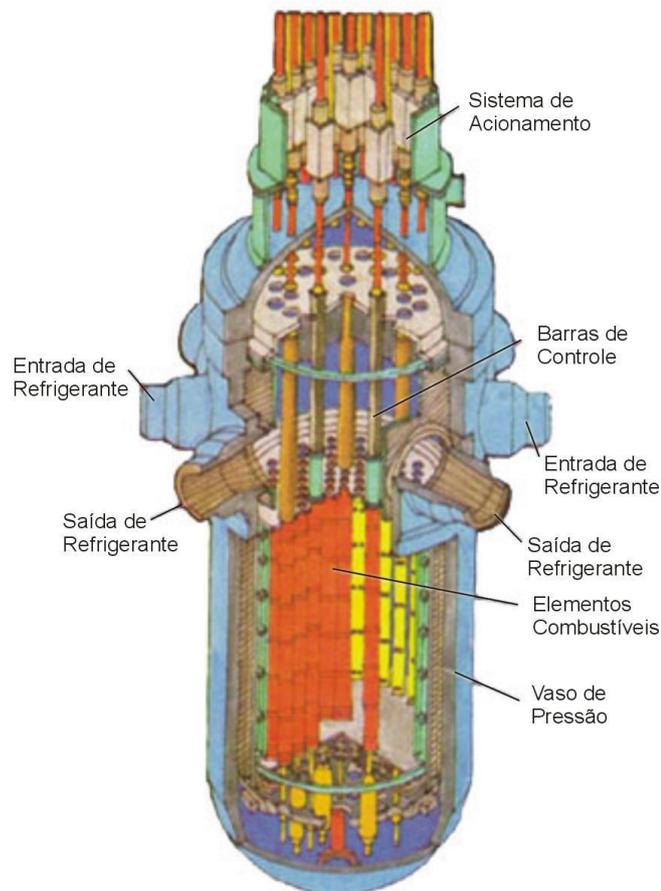


Figura 2 - Núcleo do reator PWR [4]

Os reatores do tipo PWR, são usados nas usinas de Angra I e Angra II, funciona da seguinte forma: 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. Após 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  $320^{\circ}\text{C}$ , mas devido à alta pressão (16 MPa), a água é mantida no estado líquido. A fim de se evitar vazamento de material radioativo a água do sistema primário não se mistura com a água do sistema secundário [4]. Esse processo de geração da energia nuclear nas usinas PWR está ilustrado no desenho esquemático da figura 3.

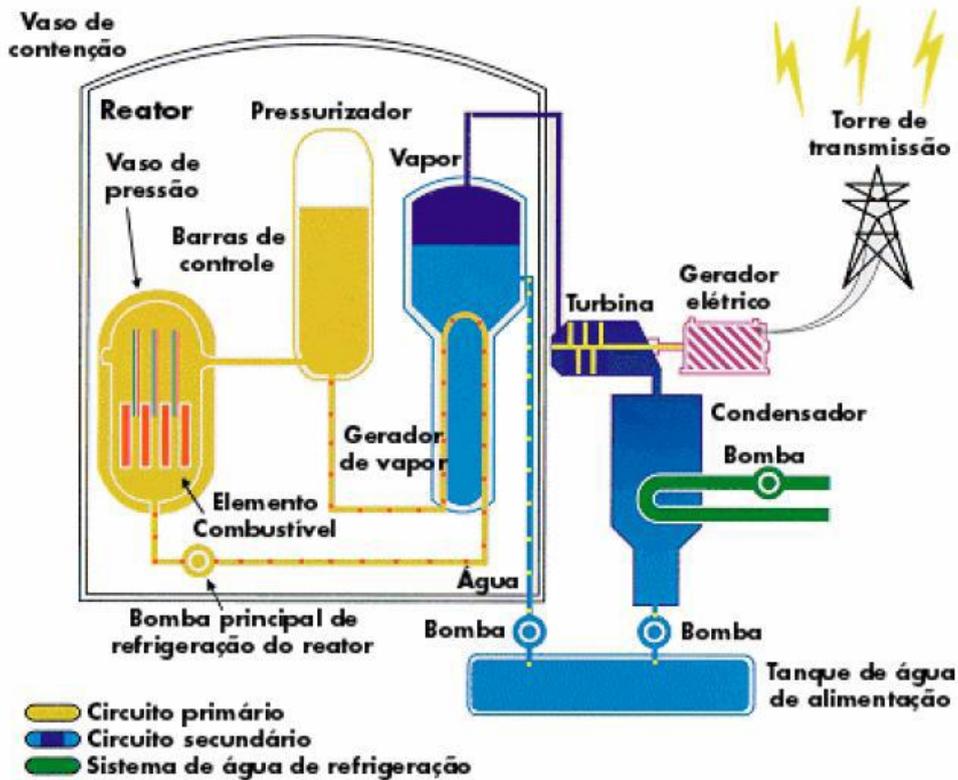


Figura 3 – Diagrama esquemático do funcionamento de uma usina do tipo PWR [5]

### 2.3. Elemento Combustível

No Brasil, a fabricação do elemento combustível é feita na fábrica de Combustível Nuclear (FCN), INB em Resende, Rio de Janeiro, uma das mais modernas existentes no mundo para a produção de combustível nuclear destinado a reatores de água pressurizada (PWR), para montagem mecânica de precisão e para a fabricação de componentes.

A fabricação do elemento combustível envolve uma alta sofisticação, precisão mecânica e garantia da qualidade. Equipamentos de ultra-som, raios-X, soldas especiais, medições a laser, microscópios e outros recursos sofisticados são utilizados em seu processo de produção e controle.

As varetas de Zr (235 ao todo para Angra II) contendo o urânio são montadas em feixes, numa estrutura denominada *Elemento combustível*.

Na estrutura do Elemento Combustível, existem tubos guia por onde passam as barras de controle, geralmente feitas de cádmio que é um material fortemente absorvedor de nêutrons, de modo a se poder controlar a reação de fissão nuclear em cadeia.

Os elementos combustíveis e as barras de controle ficam dentro de um vaso de pressão feito de aço. A fissão nuclear em cadeia transforma a energia nuclear em energia térmica, aquecendo a água de refrigeração que fica circulando quente pelo gerador de vapor sem sair do circuito primário. Essa água é usada para aquecer outra corrente de água, que passa pelo gerador de vapor para ser aquecida e se transformar em vapor no sistema secundário. O vapor, então, passa pelas turbinas que vão ativar o gerador. Este, por sua vez, irá transformar em energia elétrica a energia nuclear que já havia sido convertida em energia térmica [3].

O Elemento Combustível, apresentado na figura 4, é composto por pastilhas de dióxido de urânio montadas dentro de tubos de uma liga de zircônio - o Zircaloy - formando um conjunto de varetas, cuja estrutura é mantida rígida, por reticulados chamados grades espaçadoras. O conjunto de 235 varetas de uma liga de zircônio especial denominada *Zircaloy*<sup>TM</sup>, 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 encaixe e fixação através de molas helicoidais que impede os tubos de sofrerem deformação [5,7]. Essas grades são ao todo 7 sendo as duas das extremidades feitas de inonel 718 e as cinco da parte central, feitas de zircaloy.

Os vários elementos combustíveis, inseridos no núcleo do reator, geram calor que será transformado em energia elétrica. Cada elemento combustível supre de energia elétrica 42.000 residências de porte médio, durante um mês [7].

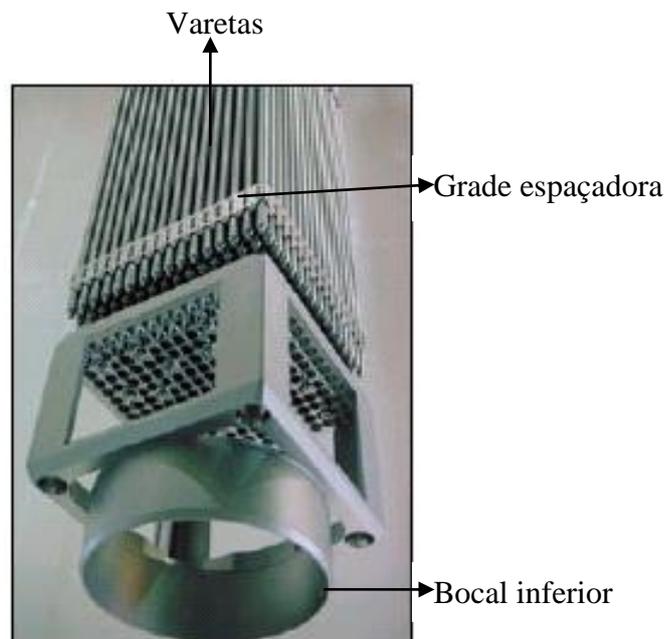


Figura 4 – Bocal inferior, grade espaçadora e varetas de um elemento combustível [7].

Cada vareta de *Zircaloy* possui aproximadamente 10 mm de diâmetro e espessura de 0,5 mm, o comprimento varia de acordo com o projeto de cada usina (4 a 5 m). Na tabela 1, são apresentadas informações sobre os elementos combustíveis em Angra 1 e Angra 2.

Tabela 1- Comparação dos elementos combustíveis de Angra 1 e Angra 2 [7]

<b>Elemento Combustível</b>	<b>Angra 1</b>	<b>Angra 2</b>
<b>Quantidade</b>	121	193
<b>Varetas</b>	28.435	45.548
<b>Pastilhas</b>	10,5 milhões	17,5 milhões
<b>Comprimento</b>	4,00m	5,00m
<b>Peso-urânio</b>	411kg	543kg
<b>Peso-total</b>	600kg	840kg

## 2.4. Zircônio

O zircônio é um elemento químico pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, de número atômico 40 e símbolo Zr. Apresenta densidade de 6,51 g/cm<sup>3</sup> e peso atômico 91,22. O Zircônio puro é encontrado na fase  $\alpha$ , que tem estrutura hexagonal compacta (Zr- $\alpha$ ) com parâmetros de rede de  $a=3,53(6) \text{ \AA}$  e  $c=5,14(8) \text{ \AA}$  à temperatura ambiente e nas temperaturas de operação dos reatores. Em altas temperaturas (870 °C) o zircônio sofre uma transformação alotrópica, quando muda

para a fase  $\beta$  e a sua estrutura passa a ser cúbica de corpo centrado (Zr- $\beta$ ) com parâmetro de rede  $a=3,56(8)$  Å [1].

A anisotropia típica das estruturas hexagonais aliada com um baixo número de sistemas de deslizamento produz uma distribuição não aleatória de grãos após os tratamentos termomecânicos usuais. Esta orientação preferencial de grãos ou textura cristalográfica é responsável pela anisotropia de propriedades físicas e mecânicas comumente encontradas nestes materiais, sobretudo em relação ao hidrogênio.

Nos materiais hexagonais compactos (hc) a maclação, um importante mecanismo de deformação, é direcional, isto é, depende do sentido de aplicação da força cisalhante [8]. Daí, o conhecimento da influência das variáveis do processo de fabricação de chapas laminadas e tubos extrudados sobre sua textura final ser de grande interesse para o seu bom desempenho. A seleção de uma orientação preferencial adequada e o conseqüente controle de sua anisotropia otimizam o material, pois para fragilização por hidrogênio, torna-se importante o estudo da textura das ligas de Zircônio afim de prevenir os efeitos degradantes causados pelo hidrogênio na atmosfera interna do reator deseja-se que o material tenha uma orientação preferencial que contemple a maior concentração possível de planos basais, [0001], paralelos a sua superfície. Com isto, os hidretos, que crescem paralelos a este plano, teriam um efeito menos prejudicial do que, por exemplo, os que se localizam na direção da espessura dos tubos [9-11].

Na crosta terrestre, o zircônio existe junto a outro elemento que é o háfnio, na proporção de 50 para 1. O zircônio é importante para a área nuclear devido a sua baixíssima seção de choque de absorção de nêutron, 0,185 barn que o torna praticamente transparente a esses nêutrons. Entretanto, o Hf é um elemento altamente absorvedor de nêutrons com uma seção de choque de absorção de nêutrons de 105 barn [12].

Quando submetido a altas temperaturas, há reação com o oxigênio, formando o  $ZrO_2$ . Pelo baixo poder absorvente de nêutrons, o zircônio é usado, principalmente, na indústria nuclear, para recobrir as pastilhas de urânio nos elementos combustíveis nucleares.

Com a adição de H, a estrutura do Zr vai sendo modificada ocorrendo transformação de fase no estado sólido. A figura 5 ilustra o diagrama de fases

correspondente ao sistema Zr-H. Para temperaturas menores do que 500°C, inicialmente o hidrogênio acomoda-se nos sítios intersticiais da matriz do Zr- $\alpha$ . À medida que a quantidade de hidrogênio aumenta, o limite de solubilidade é atingido e observa-se a coexistência das fases Zr- $\alpha$  e hidreto- $\delta$ . A concentração de hidreto- $\delta$  aumenta até que ocorra sua transformação total. Acima de  $H/Zr = 1,8$  inicia-se uma transformação de  $\delta \rightarrow \epsilon$  e para  $H/Zr = 1,9$ , a fase  $\epsilon$  se estende até a estequiometria  $ZrH_2$ . No diagrama de equilíbrio os domínios destas duas fases (Zr- $\alpha$  e Zr- $\beta$ ) são divididos pela linha  $\beta$ , a qual é de grande importância para ligas de Zr, isto porque, seu deslocamento é determinado pela adição de elementos de liga, estabilizando a fase favorecida através da presença dos elementos em questão. Os diagramas podem ser sistemas  $\beta$ -isomorfos,  $\beta$ -eutéticos e  $\alpha$ -estabilizados [13]. A transformação alotrópica dessas duas fases pode ocorrer por meio de nucleação e crescimento de grão ou por meio de maclação gerada por tensões termoelásticas quando ocorre rápida variação de temperatura, gerando assim fases secundárias [14,15].

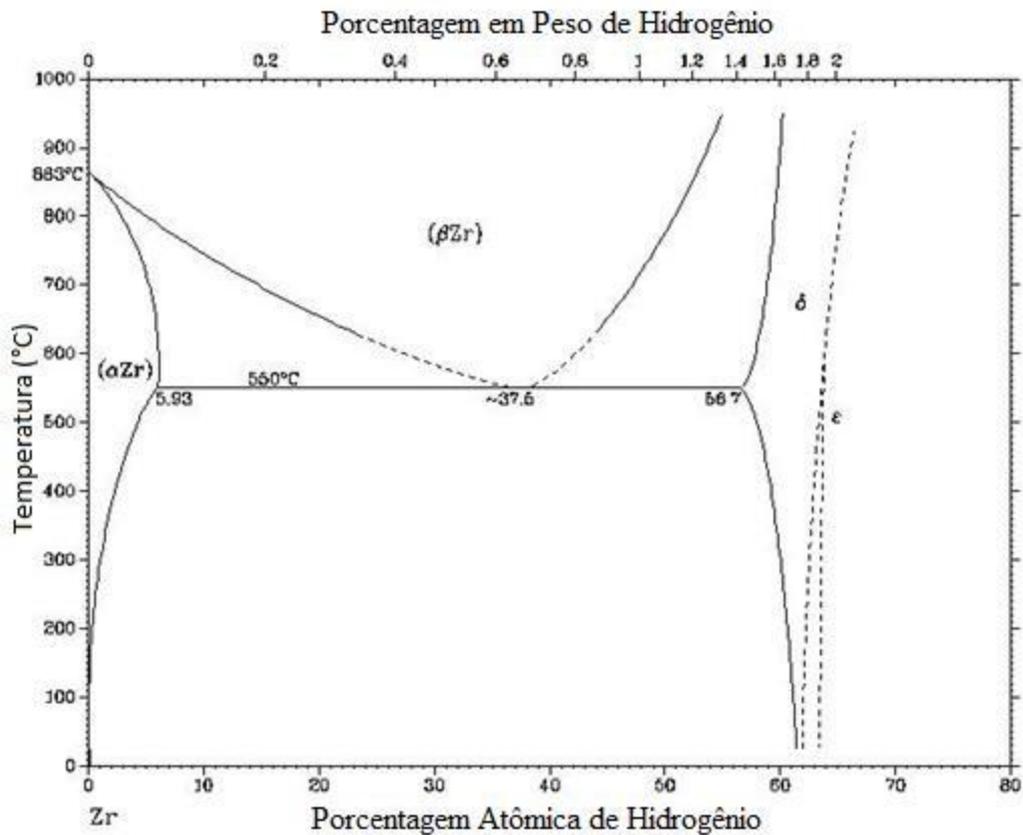


Figura 5 – Diagrama de fase do Zr-H [16]

O Zr é classificado como um metal reativo que facilmente se combina com o oxigênio em temperaturas elevadas formando óxidos estáveis, um desses óxidos é o ZrO<sub>2</sub>, conhecido como zircônia. A zircônia possui alto ponto de fusão (2973 K), baixa condutividade térmica e uma elevada resistência à corrosão.

A tabela 2 mostra a relação entre seção de choque e temperatura de fusão que mostra o Zircônio com menor absorção de nêutrons quando comparado ao berílio.

Tabela 2 - Relação entre seção de choque e ponto de fusão [17].

$\sigma$ relativo ao Be								
Be	Mg	<b>Zr</b>	Al	Nb	Mo	Fe	Cr	Ni
1	7	<b>20</b>	24	122	278	281	322	512
1283	650	<b>1845</b>	660	2415	2625	1539	1890	1455
Ponto de fusão (°C)								

A adição de elementos de liga muda as propriedades físicas do Zr e serão mostrados alguns dos diagramas de fases dos elementos comumente usados como elemento de liga. São eles: do ZrMo, ZrNb e MoNb.

A figura 6 mostra o diagrama de fase Zr-Mo onde se observa baixa solubilidade desse elemento na matriz de Zr.

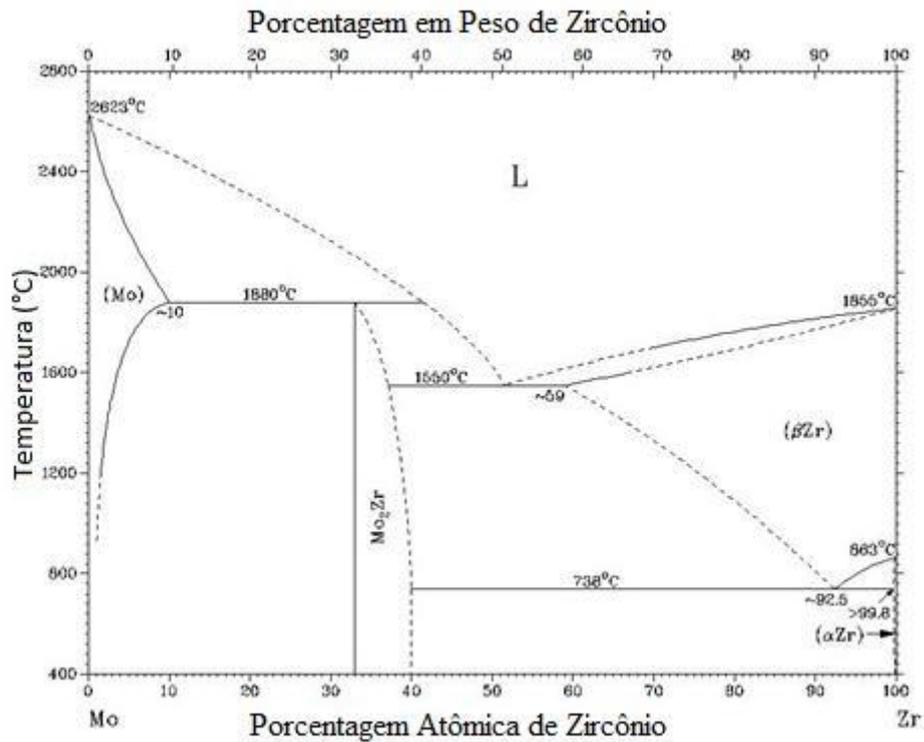


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio Zr-Mo [18].

Comparando-se o comportamento de absorção de hidrogênio igual a 0,11% peso com a quantidade de  $H_2$  possível de ser contida no Zr puro (1,8% peso) espera-se que caso haja formação desses precipitados eles não impactem negativamente nas propriedades mecânicas da liga contaminada com  $H_2$ . Alguns compostos como  $ZrNi_2$  testados em outras gerações de liga de zircônio, verificou-se que este precipitado além de absorver muito hidrogênio (mais que 2% peso) ainda se tornava amorfo sob radiação de nêutrons.

No sistema ZrNb na figura 7 a seguir, a solubilidade do Nb no Zr é apenas de 0,7% à temperatura de 600°C. À temperatura ambiente há a formação de fase  $Zr\beta$  em solução na matriz de Zr.

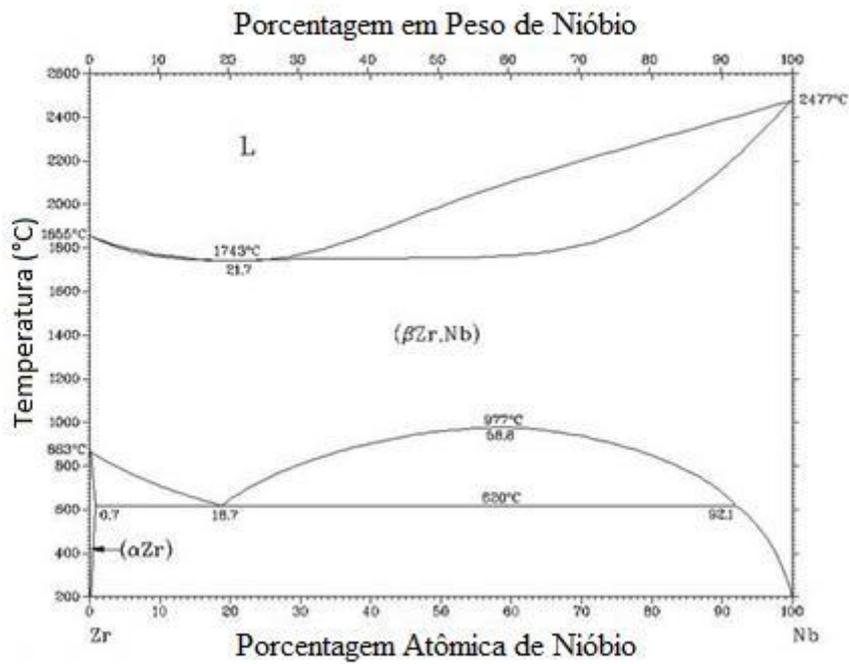


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Zr-Nb [18].

É igualmente importante verificar a sinergia dos elementos de adição ao Zr para saber se há formação de compostos intermetálicos entre eles. O diagrama de equilíbrio Nb-Mo, apresentado na figura 8, mostra solução sólida completa, portanto, não há formação de composto entre eles, ou seja, eles possuem solubilidade total.

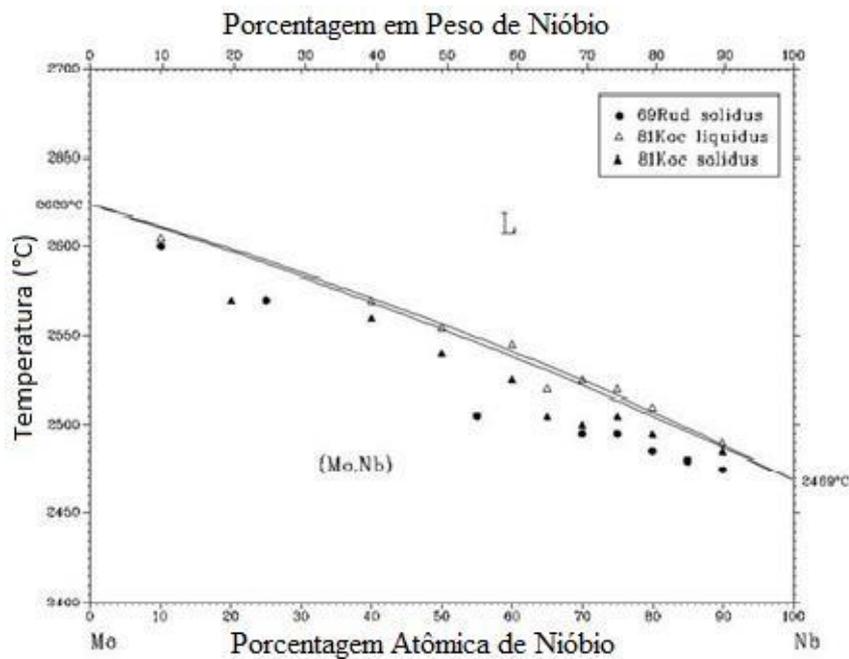


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio Nb-Mo [18].

## 2.5. Principais ligas de zircônio

As especificações para novas ligas de zircônio são bastante restritivas devido à vasta quantidade de informação necessária para a verificação de seu comportamento seguro. As especificações das ligas atualmente utilizadas, são suficientes para a otimização das propriedades, dentro de intervalos específicos de composição e a microestrutura pode variar significativamente devido à transformação de fase do zircônio e a diferença de solubilidade dos elementos de liga nas diferentes fases.

A otimização das propriedades mecânicas das ligas de zircônio conduziu, inicialmente, ao Zircaloy-1 (Zr-Sn), sendo o papel do estanho neutralizar o efeito negativo 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  $Zr_2Ni$ ) o qual foi identificado como um potente absorvedor de hidrogênio, característica indesejável para reatores do tipo PWR, pois levava os tubos de zircaloy ao colapso devido a formação de hidretos precipitados [19].

Uma variação com baixo teor de estanho (0,25 - 0,5%), denominada por zircaloy-3, nunca foi produzida comercialmente, sendo logo abandonado em favor de uma liga, desenvolvida para diminuir a captura de hidrogênio. 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 [19].

Na tabela 3, é possível visualizar a composição química de cada uma dessas ligas.

Tabela 3 - Principais ligas de zircônio (adaptado[19])

Elementos (%em peso)	<i>Zircaloy-1</i>	<i>Zircaloy-2</i>	<i>Zircaloy-4</i>	<i>M5</i>	<i>Zirlo</i>
<b>Sn</b>	2,5	1,2 – 1,7	1,2 – 1,7	-	1,0-1,1
<b>Fe</b>	-	0,07 – 0,20	0,18 – 0,24	-	0,09-0,10
<b>Cr</b>	-	0,05 – 0,15	0,07 – 0,13	-	-
<b>Ni</b>	-	0,03 – 0,08	0,007 max	-	-
<b>Nb</b>	-	-	-	0,8-1,2	1,0-1,2
<b>O</b>	-	0,08 – 0,15	0,08 – 0,015	0,125	0,125
<b>N</b>	-	0,008 max	0,008 max		

O *Zircaloy-2* e o *Zircaloy-4* se caracterizam por uma matriz de Zr- $\alpha$  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 de compostos intermetálicos do tipo  $Zr_2(Fe,Ni)$  tetragonal e a fase de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  hexagonal [20]. 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 [21].

No *Zircaloy-2*, os precipitados do tipo  $Zr(Fe,Cr)_2$  sofrem mudanças de composição e de fase induzidas pela radiação. A baixa temperatura, em torno de 330 K, as partículas se tornam amorfas, sem mudança de composição considerável. Em torno de 570 K, o Fe e o Cr se encontram dispersos na matriz [22]. Além disso, pode haver dissolução, redistribuição e precipitação secundária dos elementos (Fe, Cr e Ni) dos precipitados intermetálicos pré-existentes [23].

A resistência à corrosão do *Zircaloy-2* é fortemente dependente da distribuição de tamanho, morfologia e composição química dos precipitados. Assim, para otimizar a resistência à corrosão, diferentes estratégias são necessárias para controlar a microestrutura dos precipitados [24].

Os precipitados desempenham um papel importante nas propriedades do *Zircaloy-4*, pois a resistência à corrosão é influenciada pelo tamanho dos precipitados da fase de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$  [21] e de acordo com LEE et al. [18], a irradiação afeta no

sentido de aumentar a taxa de corrosão uniforme. Sob irradiação de elétrons, nêutrons e íons, esses precipitados podem igualmente se tornar amorfos. A figura 9 mostra uma micrografia de um precipitado de  $Zr(FeCr)_2$  amorfizado pela ação dos nêutrons num reator nuclear.

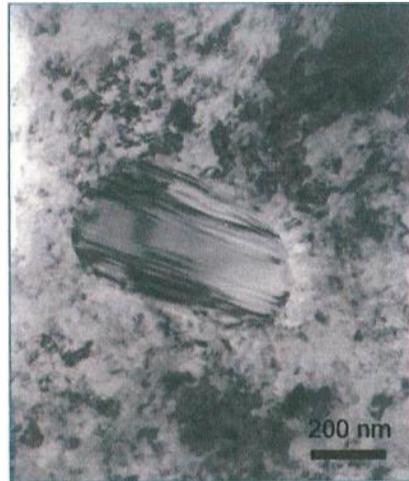


Figura 9 - Precipitado de  $Zr(FeCr)_2$  amorfizado por radiação de nêutrons[25]

O interesse no desenvolvimento de novas ligas com melhores respostas levou à elaboração das ligas da nova geração. Para a liga  $Zr-2,5\% Nb$ , usada em reatores do tipo CANDU, por exemplo, resultados melhores em reatores do tipo PWR foram obtidos diminuindo-se 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 [26].

Porém, na mesma época foi elaborada uma liga Zirlo<sup>TM</sup>, produzida pela Westinghouse também nos anos 90 com resistência à corrosão por períodos mais longos (*long-term corrosion*). Esta é uma 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 [27].

As duas novas ligas e suas variações são agora os novos padrões da indústria nos PWR [6]. Atualmente, essas ligas da nova geração estão incluídas em dois novos projetos de elementos combustíveis para Angra 1 e Angra 2. 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 [28].

O outro projeto, denominado *High Thermal Performance* (HTP) entrou em operação em Angra 2 no ano de 2010, utilizando a liga M5, com novo desenho de grade espaçadora que propicia melhor aproveitamento do urânio e ciclos mais longos [28].

## 2.6. Defeitos nas ligas

Várias são as causas de degradação dos elementos combustíveis, pois os componentes estruturais presentes no núcleo do reator estão em contato com a água de resfriamento, em geral, submetidos a tensões mecânicas triaxiais, a diversos tipos de radiações (raios gama, nêutrons rápidos e térmicos) além do ataque químico do refrigerante utilizado. Dentre essas causas pode-se citar:

- **Corrosão:** A corrosão de ligas de zircônio ocorre pela reação do Zr com a água do reator 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 10.

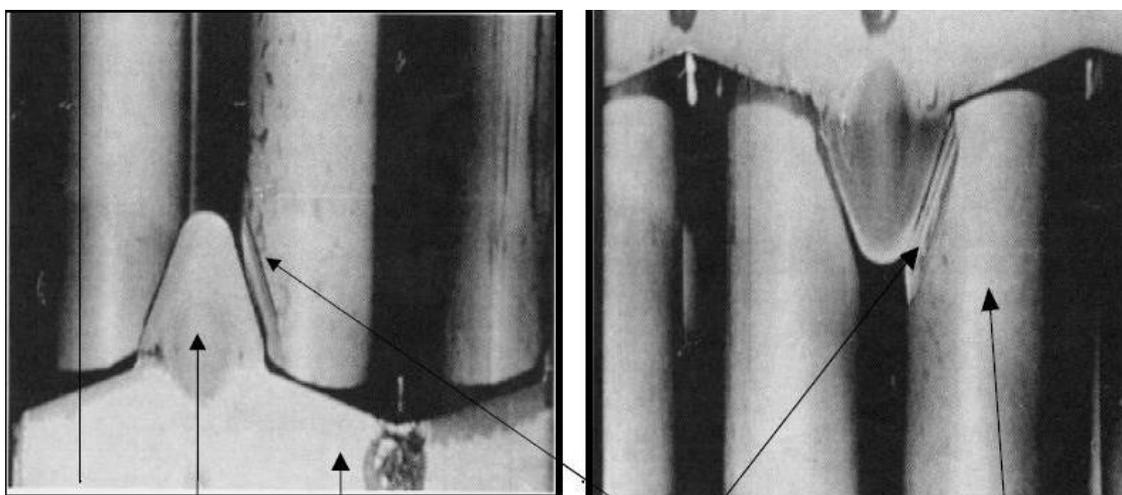


Fig. 10 – Desgaste devido ao atrito entre as grades espaçadoras e as varetas em Angra 1 [29].

- **Absorção de hidrogênio:** A absorção de quantidades de hidrogênio superiores ao limite de solubilidade leva à precipitação de hidretos. O hidrogênio faz parte da atmosfera corrosiva dos reatores, quando em contato com a superfície metálica do Zr, é adsorvido e forma hidretos que fragilizam a liga, funcionando

como iniciadores de fratura alterando suas propriedades mecânicas. Huang e Mills [30] mostraram que estes hidretos tendem a formar plaquetas alongadas normais ao plano formado pela direção tangencial e normal dos tubos, na direção da espessura, devido à textura desenvolvida pelo processamento termomecânico prévio sofrido pelos tubos e/ou chapas. Estes possuem parâmetro de rede maior que o da matriz de Zr e geram um campo de tensão que resulta na formação de trincas no metal para aliviar as tensões decorrentes da formação desta nova fase. A perda de ductilidade é a principal consequência da formação dos hidretos, sendo este fenômeno já reportado na literatura como responsável por uma transição dúctil-frágil em ligas de zircônio [30].

- **Dano por radiação:** Quando um material se encontra exposto à radiação ocorre um 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 [31].

## 2.7. Efeitos dos elementos de liga

Os elementos de liga são os responsáveis por alterar as propriedades mecânicas. Em geral o aumento da resistência é conseguido pela adição de um ou vários elementos de liga, não ultrapassando sua soma total em 5% em peso.

Duas classes de materiais são fundamentais para o controle das reações nucleares que ocorrem no núcleo do reator: os materiais transparentes aos nêutrons, que favorecem a ocorrência das reações em cadeia durante a fissão nuclear e os materiais absorvedores de nêutrons que permitem o controle dessas reações através da captura desses elementos. O desenvolvimento de novas ligas de zircônio com adição de elementos de liga, para aplicação nuclear devem ter por objetivo a otimização de propriedades dentro de intervalos específicos de composição.

Alguns dos elementos de liga que podem ser adicionados ao zircônio é o nióbio, um metal branco-acinzentado, brilhante e dúctil. Sua cor se torna azulada, se exposto ao

ar por longo tempo. A oxidação começa a 200°C e, portanto, o trabalho a quente deve ser feito em atmosfera protetora. Propriedades químicas são parecidas com as do tântalo, que está situado no mesmo grupo. Ele é usado nas indústrias nucleares devido a sua baixa captura de nêutrons térmicos. Do ponto de vista econômico e estratégico, é muito importante que se invista em pesquisa tanto na questão do processamento quanto do desenvolvimento de metais que contenham nióbio, já que o Brasil lidera a produção mundial deste metal.

Na tabela 4 pode se compreender melhor os efeitos dos elementos na liga de zircônio.

Tabela 4 - Efeitos dos elementos de liga

<b>Sn</b>	↓ resistência a corrosão	↑ propriedades mecânicas
<b>Nb</b>	↑ resistência a corrosão	↑ propriedades mecânicas
<b>Fe</b>	↑ resistência a corrosão	↑ propriedades mecânicas
<b>O</b>	↓ resistência a corrosão	↑ propriedades mecânicas (em baixas concentrações)
<b>Cr</b>	↑ propriedades mecânicas	
<b>Mo</b>	↑ resistência a corrosão	↑ propriedades mecânicas

## 2.8. Formação de óxido

Devido à alta temperatura e pressão, as varetas de Zircaloy sofrem um processo de corrosão de acordo com a equação 1:



As ligas de zircônio aplicadas como revestimento dos combustíveis nucleares (UO<sub>2</sub>) têm uma velocidade de oxidação em alta temperatura em atmosfera oxidante com regimes sucessivos. A velocidade de oxidação é dividida em dois períodos principais

separados por uma transição: o regime parabólico, denominado por pré-transição e o regime linear, pós-transição.

No regime parabólico, é formada uma camada de óxido aderente e densa, com estrutura granular de cristalitos de  $ZrO_2$  monoclinico e tetragonal e de cor preta, com característica protetora, na qual a taxa de crescimento diminui continuamente. Depois da transição, a taxa de oxidação aumenta e a maior parte da camada externa do óxido se torna porosa, não protetora e composta exclusivamente de cristalitos de  $ZrO_2$  monoclinicos [32,33].

A transformação microestrutural que pode ocorrer nos óxidos influencia, significativamente, a difusão dos íons de oxigênio no óxido de Zr. Sua difusão se dá através de caminhos de curtos circuitos ou contornos de grão do  $ZrO_2$  [34].

## **2.9. Formação de hidreto**

O hidrogênio é encontrado sob diferentes formas na estrutura dos metais, tais como: solução sólida, sejam sob a forma atômica (H), ou ligado a defeitos como as discordâncias, lacunas, precipitados e partículas de segundas fases [35,36]. O hidrogênio também pode ser encontrado em uma cavidade (superfície livre) e/ ou nas interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica ( $H^+$ ), formando gás  $H_2$  ou  $CH_4$  ou ainda sob a forma de hidreto ( $MeH_x$ ) [4].

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 [37-39], contaminação dos metais pelo hidrogênio durante fabricação ou em serviço [40] e reação química de formação de hidretos [41].

Como o reator opera a  $320^\circ C$ , temperatura em que a solubilidade do hidrogênio é baixa (aproximadamente 130 ppm) [31], a absorção de hidrogênio leva à formação de hidretos.

## 2.10. Difusão do hidrogênio no zircônio

A análise da difusão nos metais é de grande importância prática e teórica. Entende-se por difusão a movimentação de átomos em uma solução. Em geral, estamos interessados nos movimentos atômicos que ocorrem em soluções sólidas.

A difusão é chamada de etapa controladora da velocidade da reação, é necessário o conhecimento do perfil de concentração ( $c$ ) dos átomos de gás dissolvidos no metal, e sua dependência com o tempo de reação,  $t$ . Em certas circunstâncias, é suficiente conhecermos a relação entre a quantidade total de gás absorvido e a concentração média na amostra em função do tempo,  $\bar{c}(t)$ . Estas grandezas podem ser encontradas, na prática, resolvendo as equações de Fick para a difusão, e este é um problema fortemente dependente das condições inicial e de contorno (distribuição uniforme ou não da concentração) além da geometria do corpo sólido [42].

A primeira lei de Fick trata da concentração entre o gradiente de concentração,  $c$ , e o fluxo,  $J$ , de átomos transportados. No estado estacionário, caso mais simples de uma única dimensão,  $x$ , a relação é demonstrada pela equação 2 :

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão ou difusibilidade expresso, por exemplo, em  $m^2/s$ . O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é em direção contrária ao sentido positivo do gradiente de concentração [42].

Em geral, em um processo de difusão no estado sólido, o conhecimento do coeficiente de difusão,  $D$ , ainda no estado transiente é muito importante. Neste caso, a concentração média do elemento que se difunde, em uma dada região do sólido, varia apenas em função do tempo. A utilização de uma outra relação matemática é necessária para melhor representar o estado transiente. Obedecendo as condições de continuidade e considerando o coeficiente de difusão,  $D$ , independente da concentração,  $C$ , e, por conseguinte da posição, ainda que unidirecionalmente, a segunda lei de Fick pode ser

obtida através da combinação da equação (2) com equação (3) da continuidade, mostrada a seguir:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

Logo, combinando as equações (2) e (3) tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{ou,} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

É necessário estabelecer as condições iniciais 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 [43] onde:

Em  $t=0$ ,  $C = 0$  para  $0 \leq x \leq L$ .

Para  $t > 0$ ,  $C_0=C_1$ ;  $C_L=0$ .

Sendo  $C_0$  = 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:

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

A tangente ao ponto de inflexão, tal como mostrado na figura 11, define o tempo para o hidrogênio iniciar a permeação na amostra e é dado pela equação 6:

$$t_b = \frac{0,5L^2}{\pi^2 D} \quad (6)$$

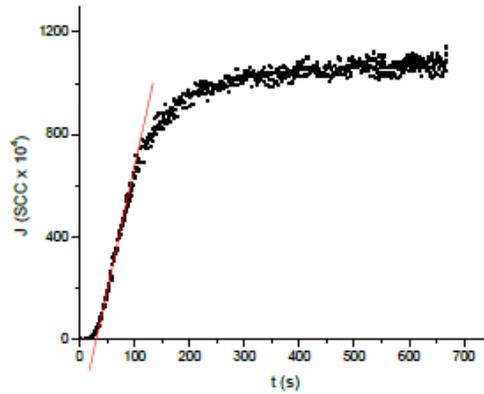


Figura 11 – Curva de permeação do hidrogênio em um aço ferrítico mostrando a obtenção do ponto  $t_b$  para determinação do coeficiente de difusão. Neste caso  $t_b = 30,27s$  [43].

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 12 a seguir.

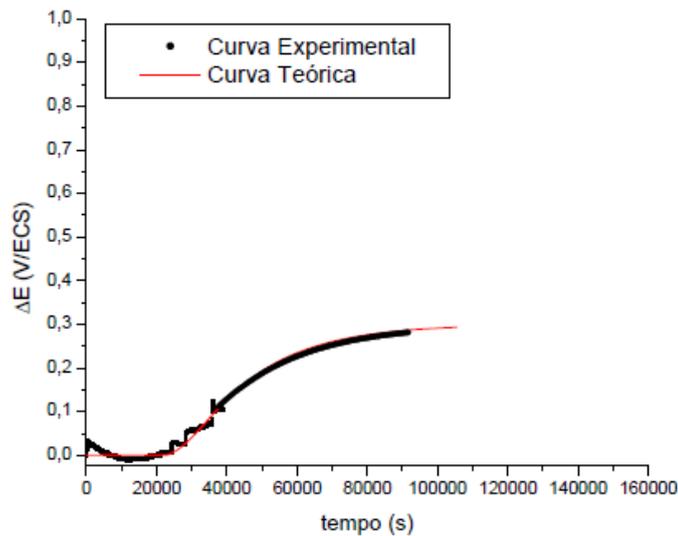


Figura 12: Permeação eletroquímica de hidrogênio para o Zircaloy-4[4]

O atraso na permeação de hidrogênio na fig.12 deve-se inicialmente, à barreira de óxido através da qual os átomos de hidrogênio devem se difundir até chegar à superfície oposta da liga, assim como o preenchimento de sítios aprisionadores, tais como lacunas e discordâncias oriundas da laminação e não totalmente aniquiladas durante o tratamento térmico. Além do mais, parte do hidrogênio é consumido na reação de formação de hidreto. Compostos intermetálicos também são fortes sítios aprisionadores do H<sub>2</sub> na rede cristalina [6], e especificamente para o Zircaloy-4 esses são do tipo fase de Laves.

## **2.11. Propriedades mecânicas**

Os efeitos deletérios do hidrogênio nas propriedades mecânicas foram documentados primeiro em 1875 por Johnson, que relatou que o hidrogênio em ferros e aços, provoca uma redução na ductilidade e fratura por fadiga. Desde então, tem sido demonstrado que a fragilização por hidrogênio não se restringe ao ferro e aço, mas ocorre em muitos metais e ligas.

Para o Ni, V, Zr, Ti e suas ligas, a presença de hidrogênio pode resultar na formação de hidreto. A absorção de hidrogênio leva à formação de hidretos e em geral, dois mecanismos de fratura são observados: fragilização por hidretos radiais e trincamento retardado pelos hidretos.

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos materiais e é improvável que um único mecanismo seja capaz de explicar todos os efeitos. O mecanismo mais comumente citado inclui a acumulação de hidrogênio, o aumento da pressão devido a formação de bolhas, e conseqüentemente a formação e propagação de uma trinca [42].

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 será a tenacidade à fratura. 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 [44]. Nesse último caso, duas orientações são possíveis em função da textura dos tubos de zircônio. São elas radial e circunferencial.

Hidretos circunferenciais são menos deletérios às propriedades mecânicas das ligas de zircônio. 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, pois a sua formação é inevitável [44]. 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 através espessura do material, levando à fratura prematura do tubo.

A figura 13, a seguir, mostra os hidretos radiais e circunferenciais formados no Zircaloy 4.

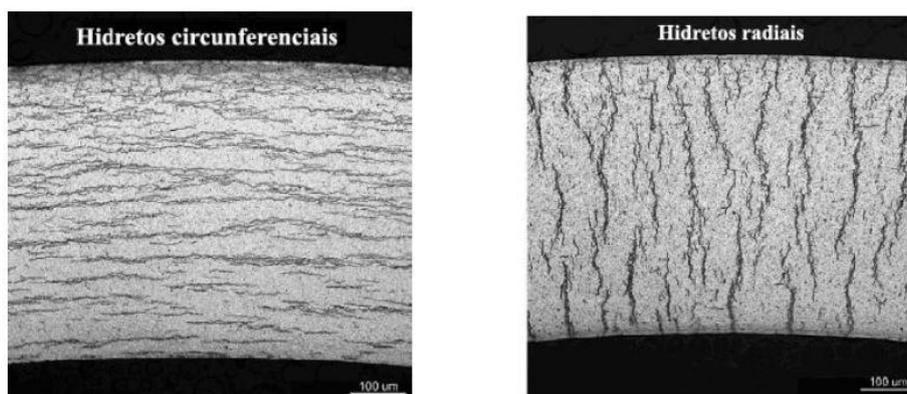


Figura 13 – Orientações de hidretos no Zircaloy-4 (adaptado de [44]).

## 2.12. Caracterização das ligas de zircônio

Técnicas experimentais são utilizadas com a finalidade de caracterizar os efeitos do hidrogênio em ligas metálicas. Dentre estas técnicas, destacam-se:

- **Difração de raios-x**

Esse método permite identificar as fases das ligas bem como a formação de hidretos nas amostras hydrogenadas. Já que essa fase tem estrutura diferente da fase da matriz do Zr.

A figura 14 mostra os difratogramas de raios-X simulados, para amostras Zr puro e hidreto de Zr ( $ZrH_2$ ) segundo parâmetros obtidos no Pearson Handbook [45]. Para as amostras de Zr puro, ou seja, sem hidrogenação, observam-se apenas picos referentes à fase- $\alpha$  do zircônio, de estrutura hexagonal compacta (hc), com parâmetro de rede de  $a= 3,23(2) \text{ \AA}$  e  $c= 5,14(8) \text{ \AA}$ . Para a amostra de hidreto de Zr foi observado picos referentes ao hidreto de zircônio,  $ZrH_2$ , correspondente à fase  $\delta$ , de estrutura cúbica de face centrada (cfc), com parâmetro de rede de  $a= 4,77(7) \text{ \AA}$ .

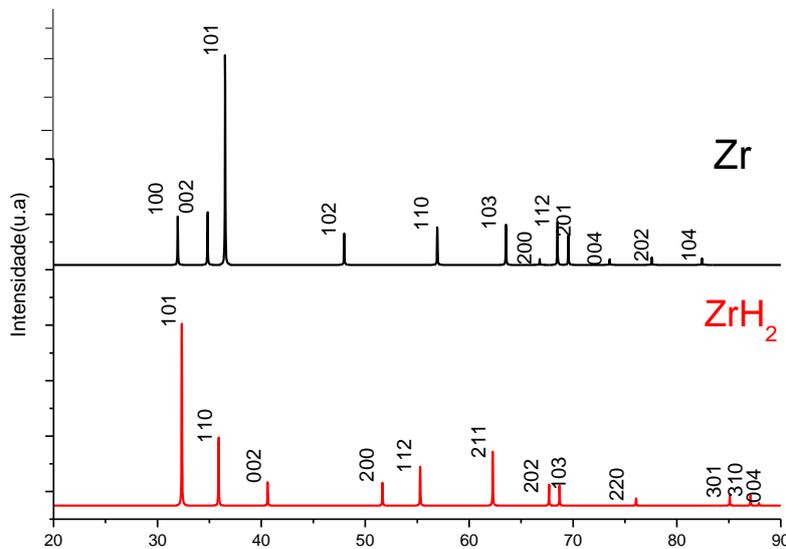


Figura 14 - Difratogramas de raios-X para amostras de Zr e  $ZrH_2$  segundo Pearson Handbook [45].

- **Microestrutura das ligas de Zr**

Em geral, o processo de fabricação de tubos finos, a partir do trex é feito a partir da extrusão, seguida de laminação por passo peregrino. Serão apresentados os resultados da investigação microestrutural da amostra M5. A figura 15 mostra a microestrutura da amostra M5, obtida através do microscópio ótico, com aumento de 500x. A figura 15(b) mostra a mesma amostra observada com luz polarizada para a obtenção de um maior contraste, face à dificuldade de revelação dos grãos para materiais à base de zircônio. Observa-se na figura 15(a) existência de grãos equiaxiais de dimensões média menor que  $10 \mu\text{m}$  [46].

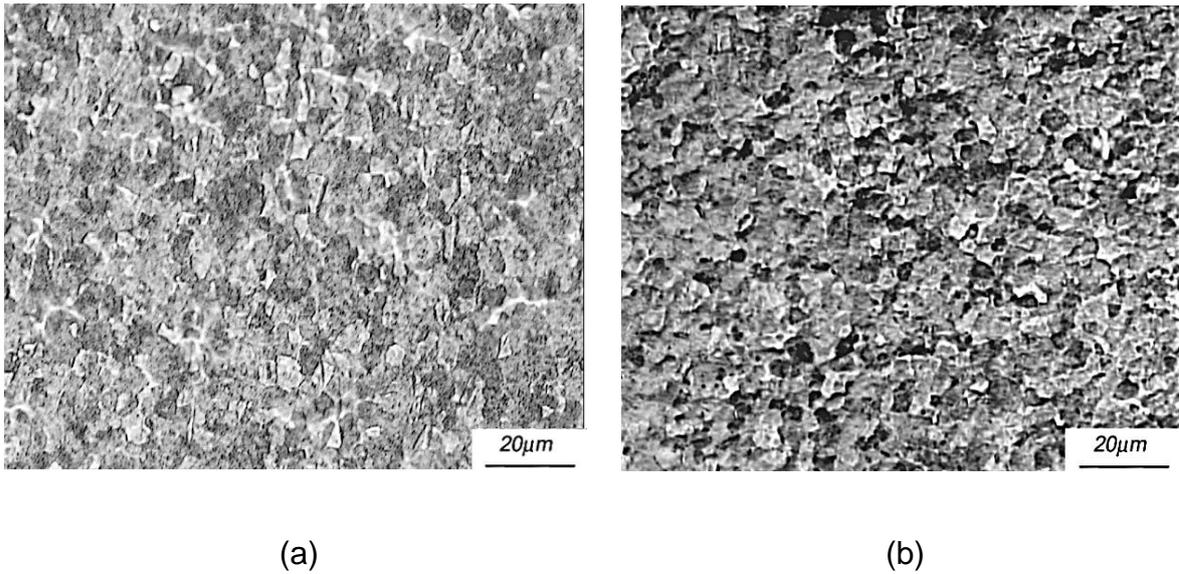


Figura 15:(a) Microscopia ótica para a amostra de M5 com aumento de 500x; (b) com aumento de 500x, utilizando luz polarizada [46].

A microestrutura encontrada para as amostras de M5 é semelhante à microestrutura mostrada na literatura para amostras de Zircaloy-4 [47].

- **Polarização Potenciodinâmica**

Como a operação envolvendo o Zircaloy ocorre à alta pressão (160 atm) e alta temperatura (320°C), essas ligas sofrem um processo de corrosão e o hidrogênio liberado nessa reação é absorvido pelo tubo, inevitavelmente comprometendo suas propriedades mecânicas devido a formação de hidreto. Foram usados os ensaios eletroquímicos para determinar, a taxa de corrosão por meio da técnica de curvas de polarização potenciodinâmicas.

As curvas de polarização que é um método rápido e bastante eficaz de se determinar a resistência a corrosão da liga é mostrada com exemplos nas figuras 16 e 17. Segundo Azambuja [46], as figuras mostram as curvas de polarização catódica e anódica para as amostras de Zircaloy-4 e M5 em solução de 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas condições desaeradas, através do borbulhamento de N<sub>2</sub>(g) e naturalmente aeradas.

Estão representados nas figuras o potencial de equilíbrio H/H<sup>+</sup>, considerando P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1atm e o potencial de equilíbrio Zr/ZrO<sup>2+</sup>, considerando a concentração para ZrO<sup>++</sup> de

$10^{-6}$  ion g/l, para o  $\text{pH} = 0$ , de acordo com o diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema zircônio – água a  $25^\circ\text{C}$  [46]. A tabela 5 mostra os valores do potencial de equilíbrio  $\text{H}/\text{H}^+$  e do potencial de equilíbrio  $\text{Zr}/\text{ZrO}^{2+}$  como explicado acima.

Tabela 5 - Valores de potencial de equilíbrio do  $\text{H}/\text{H}^+$  e do  $\text{Zr}/\text{ZrO}^{2+}$  para  $\text{pH} = 0$  [46].

pH	$E_{0,\text{Zr}}$ (V)		$E_{0,\text{H}}$ (V)	
	-1,659/EHS	-1,9/ECS	0/EHS	-0,242/ECS
0				

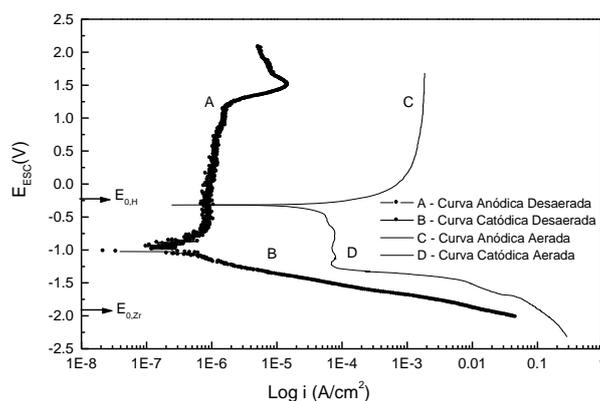


Figura 16: Curvas de polarização catódica e anódica para amostra de Zircaloy-4 nas condições desaeradas e aeradas com  $\text{pH} = 0$ [46].

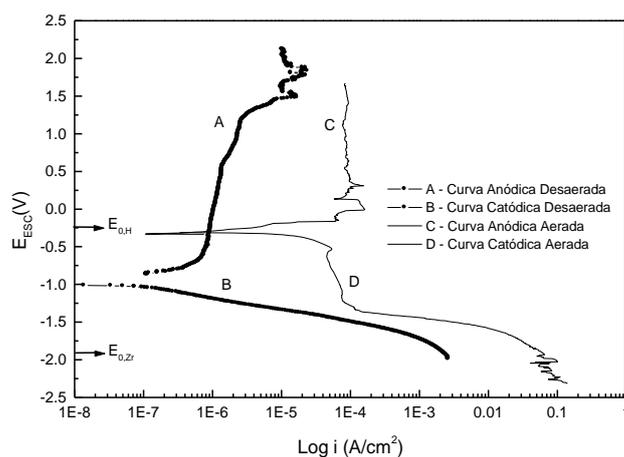


Figura 17: Curvas de polarização catódica e anódica para amostra de M5 nas condições desaeradas e aeradas com  $\text{pH} = 0$ [46].

De acordo com as figuras 16 e 17, foi encontrado um domínio de passivação para amostras desaeradas em torno de 1 V e para as amostras aeradas, numa faixa de 0,7 V, apresentou-se dissolução ativa no meio estudado, ou seja, 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Este domínio de passivação pode ser observado porque as densidades de correntes são muito mais baixas para as amostras desaeradas em comparação com as amostras aeradas.

Comparações podem ainda ser feitas com outras análises em ligas de zircônio, tendo a sua superfície modificada com a implantação de diferentes íons, tais como: Y, Ce, Nb, Sn entre outros [33,35,36]. É observado que a formação de óxidos destes íons na superfície do metal contribui para um aumento da resistência à corrosão do Zircaloy, embora os óxidos sejam prejudiciais para a condutividade térmica.

A amostra de Zircaloy M5 é mais resistente à corrosão do que a amostra Zircaloy-4, no meio aerado, isto se deve ao fato de que a amostra de M5 apresenta maior quantidade de Nb na composição da liga e a adição de Nb é apontada como benéfica [40], pois reduz a quantidade de ZrO<sub>2</sub> tetragonal, responsável pela formação de trincas quando se torna instável, transformando-se em ZrO<sub>2</sub> monoclinico.

- **Permeação gasosa de hidrogênio**

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

Segundo Silva [48], após ser realizado seu teste de permeação gasosa em alta temperatura com as ligas Zr-1Nb e 1Nb-1Sn-0,1Fe, a permeação ocorreu somente na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, e o coeficiente de difusão determinado foi  $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  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. Os testes foram realizados a 300°C, temperatura em que o reator nuclear opera. A curva obtida é mostrada na figura 18 a seguir.

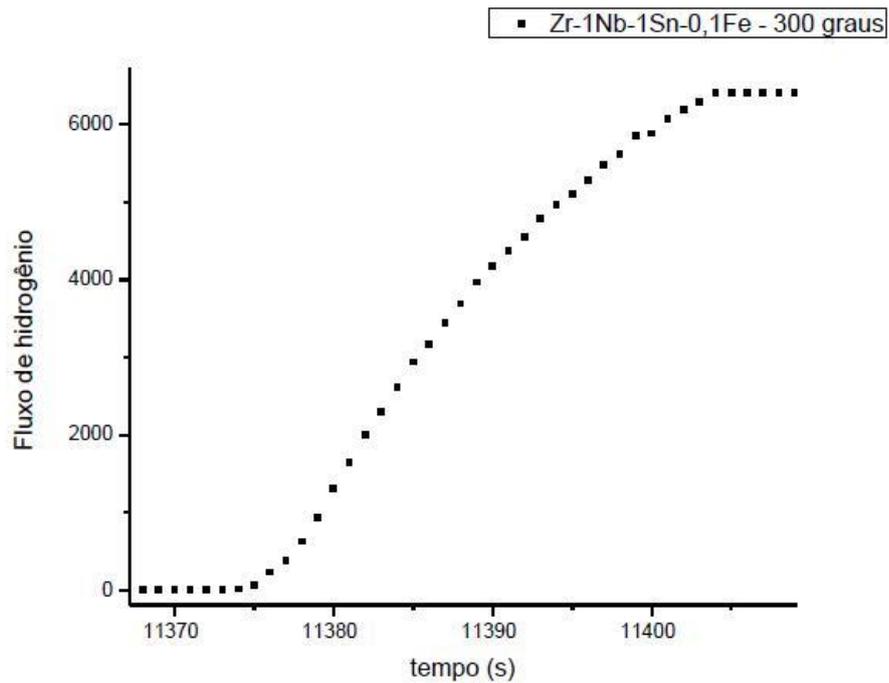


Figura 18 - Curva de permeação de hidrogênio para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe a 300°C[48].

Porém, para a liga Zr-1Nb, os testes que também foram realizados a 300° C, mostram que não houve permeação mesmo após períodos longos de teste, conforme pode ser observado na figura 19.

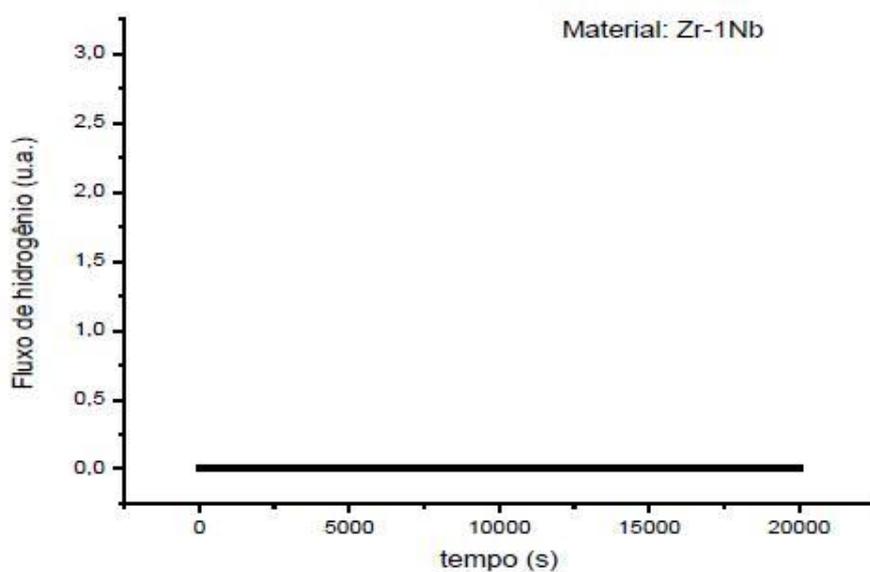


Figura 19 – Fluxo de hidrogênio para a liga Zr-1Nb mostrando que não houve permeação para tempos longos [48].

Assim sendo, um modelo foi 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 suscetíveis à absorção de hidrogênio e como a solubilidade deste elemento é baixa na temperatura de operação do reator, há formação de hidretos. Essa absorção é fortemente dependente da microestrutura e dos elementos de liga presentes e é notadamente distinta entre as ligas estudadas.

De acordo, com Silva [48] uma importante conclusão foi obtida a partir dos seus resultados, pois 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.

- **Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica muito importante para avaliar as transformações de fases que podem ocorrer no estado sólido. O surgimento de picos endotérmicos ou exotérmicos se deve a natureza da transformação de fase.

### **3. Materiais e Métodos experimentais**

#### **3.1. Material**

Foram fundidos três lingotes em um forno que realiza fusões a arco sob vácuo de ligas até 200 g em temperaturas até 4000 °C da marca Forno Buhler Arc Melter AM. O cadinho de cobre permite fundir lingotes na forma de bastões ou moedas. As figuras 20 e 21 mostram a foto do forno e da liga como recebida, cada uma das amostras foi fundida três vezes para homogeneizar a composição química.

Três ligas de diferentes composições (ver tabela 6) foram fundidas. Dessas, uma foi feita a partir do tubo de Zr-1Nb (tubo comercial M5) fabricado pela AREVA, de modo comparar com as outras duas ligas que foram fabricadas, variando o teor de Nb e Tx. Além da baixa seção de choque, alto ponto de fusão e raio atômico grande. O Tx é usado como elemento endurecedor por solução sólida. Junta-se a isso a sua característica de aumento de resistência à corrosão e da elevação da resistência mecânica em temperaturas elevadas.



Fig 20- Forno Buhler Arc Melter AM



Fig.21 – lingote de zircônio como recebido.

Tabela 6- Composição química das ligas de zircônio em % peso.

Elemento de liga	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Zr	99	98,8	99
Nb	0,8	1	1
Tx	0,2	0,2	–

### 3.2. Laminação e Tratamento Térmico

Os lingotes de zircônio foram laminados a frio em um laminador duo utilizando vários passes, aproximadamente 20 passes, por condução manual, até a redução da espessura para um valor de, aproximadamente, 1 mm e largura de 16 mm, conforme a figura 22.

O tratamento térmico foi realizado para o alívio de tensões internas resultantes da laminação a frio. Sendo a temperatura de transição alotrópica do Zircônio 870 °C, o tratamento térmico para alívio de tensões e recristalização foi realizado na temperatura de 700°C.

O tratamento térmico das laminas de zircônio foi realizado em um forno tubular, sendo estas, previamente, encapsuladas a vácuo em tubo de quartzo em temperatura de 700°C por 2h.

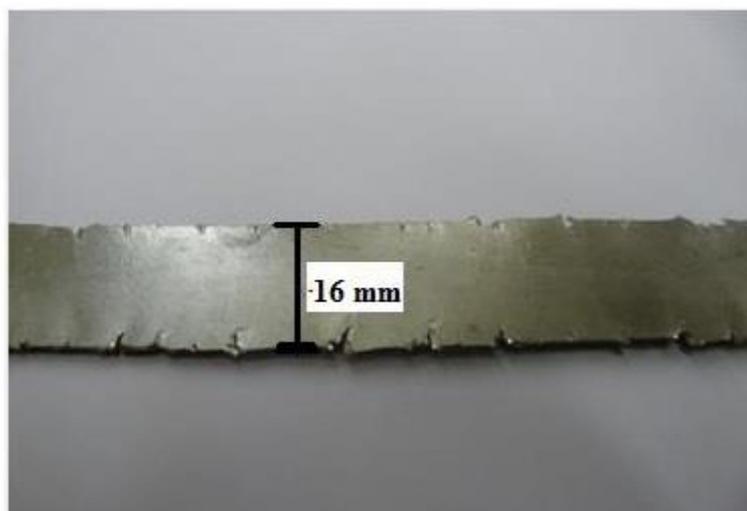


Fig.22 – lamina de zircônio após laminação a frio de aproximadamente 20 passes.

### **3.3. Preparação de amostras para metalografia**

Nas etapas seguintes foram utilizadas amostras para caracterização microestrutural que passaram por processos de preparação nos laboratórios do PEMM sendo embutidas em resina epoxy para facilitar este processo.

Para a preparação das amostras A, B e C foram realizados lixamento com lixas de granulometrias de 100, 200, 320, 400, 600, 1200 mesh, em seguida, foi realizado o polimento em panos com alumina 0,3  $\mu\text{m}$  diluída (20 mL de alumina + 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), utilizando pano OP-CHEM 200 mm da Struers e outro polimento com alumina 0,05  $\mu\text{m}$ , diluída (20 mL de alumina + 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 10g ácido oxálico) foi realizado.

Terminada a etapa de preparação foi feito o ataque com duas soluções simultaneamente, chamadas 1 e 2. A amostra ficou imersa na solução “1” por 5 min.

A solução 1 era composta por 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 mL  $\text{HNO}_3$  65% e 2 mL HF 40%. Em seguida, foi atacada com a solução “2” por fricção com algodão por 1 min. Esta solução 2 continha 20 mL glicerol, 20 mL  $\text{HNO}_3$  65% e 2 mL HF 40%. Lavagem com água e secagem com ar quente. O objetivo foi revelar hidretos na microestrutura bem como a sua orientação e distribuição.

### **3.4. Hidrogenação Gasosa**

A técnica de hidrogenação gasosa foi realizada no laboratório de Degradação de Materiais a Altas Temperaturas (DEMAT), do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ, sua finalidade é o carregamento gasoso a pressão constante de hidrogênio, conforme ilustrado na figura 23.

O equipamento é composto de uma autoclave 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 primário, 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.

As condições do teste de hidrogenação foram 10 bar de pressão de  $H_2$ , a  $350^\circ C$  por diferentes períodos de tempo iguais há 48 horas e 72 horas, seguido de resfriamento no forno. O hidrogênio, que permeia através das duas faces da amostra satura o metal durante o tempo de exposição ao gás.

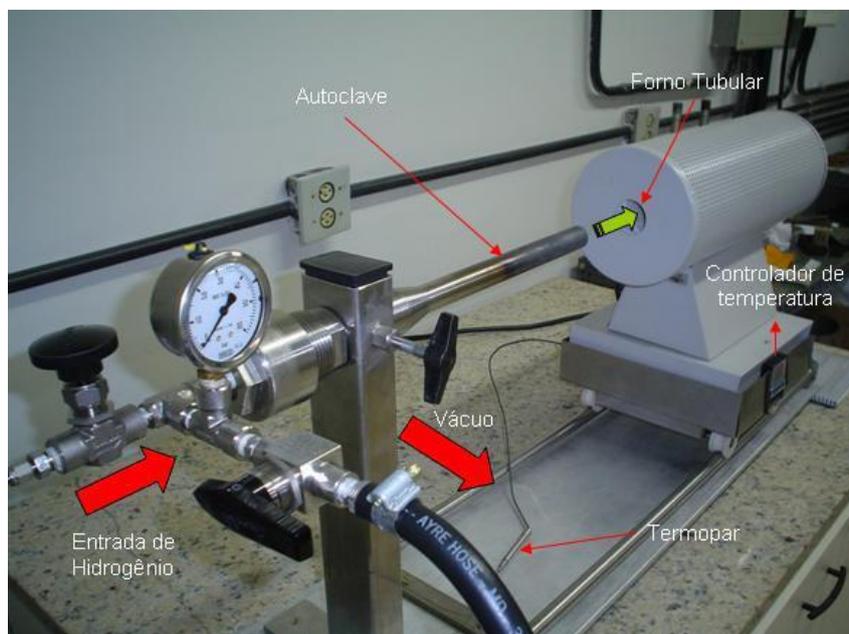


Figura 23 – Autoclave usada na hidrogenação gasosa em temperaturas elevadas montado no laboratório DEMAT/UFRJ.

O tratamento de hidrogenação foi realizado nas ligas já laminadas e cortadas com espessura aproximada de 1 mm. Essas ligas foram lixadas e lavadas com etanol, levemente secadas e inseridas em um reator de quartzo, que por sua vez é posicionado dentro da autoclave com peças em aço inox que servem de volume morto. Antes de realizar os testes, foi feito vácuo por três vezes na autoclave para assegurar que a atmosfera onde as amostras se encontravam tivesse somente hidrogênio.

### 3.5. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X, DRX, permitiu identificar as fases das ligas bem como a formação de hidretos nas amostras hidrogenadas. Foi possível a determinação das fases formadas, pois os picos relativos as fase hidreto são bem definidas assim como os da matriz de Zr. O difratômetro de raios-X utilizado é da marca Shimadzu modelo XRD-

6000 com monocromador de grafite e radiação de cobre  $\text{Cu-K}_\alpha$  cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$ .

As identificações das fases foram feitas com a utilização do programa Powdercell e da base de dados do livro Pearson's Handbook [45]. As condições para os testes de difração de raios-X foram para o ângulo de  $2\theta$ , um intervalo de 20 a  $90^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 2 segundos para cada ângulo.

### 3.6. Curvas de Polarização

Os ensaios eletroquímicos consistiram em submeter à interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial variando do potencial de circuito aberto a  $-2\text{V}$  para polarização catódica e até  $2\text{V}$  para polarização anódica, para obtenção. Isso permite a obtenção das curvas de densidade de corrente (I) vs. potencial (E).

O equipamento utilizado foi um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 100 como mostra a figura 24 a seguir.



Figura 24 - Imagem do potenciostato montado no laboratório PROPMEC/UFRJ.

O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência, enquanto que a amostra foi considerada como eletrodo de trabalho e o fio de platina como contra-eletrodo. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente em solução aquosa de  $0,1\text{M}$  de  $\text{LiOH}$ . Foi medido inicialmente o potencial de circuito aberto ( $E_0$ ), ou seja, o potencial de equilíbrio. A partir de  $E_0$  foram feitos os testes, aplicando uma rampa de

potencial de  $E_0$  até -2000 mV (600 mV/h) e depois retornou-se o potencial para o valor de  $E_0$  aplicando 600mV/h. Foi determinado como a corrente varia.

Durante o ensaio eletroquímico de polarização, traçou-se tanto a curva catódica como a anódica. É importante ressaltar que primeiramente, a amostra foi ensaiada sob a aplicação de sobrepotenciais catódicos, e após a conclusão desta etapa aplicou-se sobrepotenciais anódicos. Esta ordem é fundamental, pois não altera os resultados do material em sobrepotenciais catódicos.

### **3.7. Microscopia Ótica (MO)**

Após realizar o polimento-ataque, cuja finalidade foi revelar a microestrutura da liga hidrogenada. Neste tipo de microscópio, um feixe luminoso e um conjunto de lentes são utilizados para a captação da imagem. O objetivo dessa análise foi à observação dos hidretos formados, sua distribuição e orientação após ataque químico metalográfico.

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

### **3.8. Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As análises de calorimetria diferencial de varredura objetivaram a análise da decomposição de hidretos. Os ensaios foram realizados sob o fluxo constante de argônio ultra puro de 20 ml/min e foi utilizado cadinho de alumina que suporta temperaturas acima de 500°C. Os testes foram realizados à mesma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nas amostras hidrogenadas foi possível determinar a temperatura de início e do pico referente à dissolução do hidreto.

Conforme a figura 25 mostra a foto do equipamento de DSC da marca Setaram, modelo Sensys Evo instalado no laboratório PROPMEC/UFRJ.



Figura 25 - Imagem do equipamento de DSC montado no laboratório PROPMEC/UFRJ.

### 3.9. Permeação gasosa

A figura 26 mostra o equipamento instalado na PROPMEC/UFRJ, usado para a medida da permeação pelo  $H_2$  nas três amostras de zircônio.



Figura 26 - Foto do equipamento utilizado para permeação gasosa de hidrogênio montado na PROPMEC/UFRJ.

As três amostras foram cortadas no formato de discos de 12 mm de diâmetro, em seguida lixadas e polidas, até 800 $\mu$ m de espessura.

Para aumentar a cinética de dissociação das moléculas de hidrogênio na superfície das três ligas, as amostras foram recobertas com um filme de paládio por *sputtering*. O *sputtering* foi realizado no Laboratório de Filmes Finos.

Para a permeação, as amostras foram colocadas a uma temperatura de 350°C e com pressão de 10 bar por 12 horas. 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, conforme pode ser visto na figura 26.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Difração de raios-X

Serão apresentados, a seguir, os resultados das análises de difração de raios-X para as amostras de A, B e C.

A figura 27 mostra os difratogramas de raios-X para amostras: A, B e C como recebida todas com tratamento térmico prévio a 700°C por 2 h e Zr puro. Para as amostras de A, B e C como recebidas, observa-se apenas picos referentes à fase  $\alpha$  do zircônio, de estrutura hc com parâmetro de rede de  $a=3,23(2)$  Å e  $c=5,14(8)$  Å.

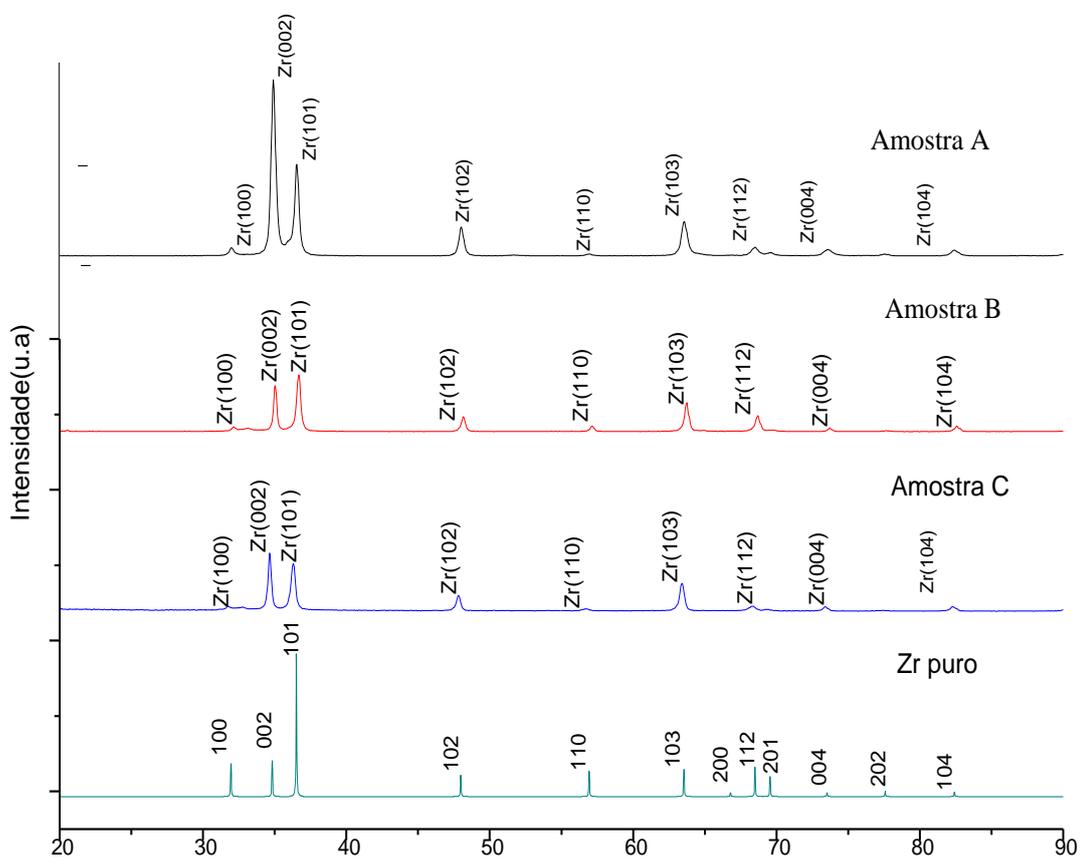


Figura 27 - Difratogramas de raios-X das amostras A, B e C não hidrogenadas e Zr puro.

A figura 28 mostra os difratogramas de raios-X para amostras: A, B e C todas hidrogenadas por 48 h. Entretanto, nessas amostras não se observam picos referentes ao

hidreto de zircônio,  $ZrH_2$ , aparecendo somente picos da fase  $\alpha$  do zircônio, remanescente.

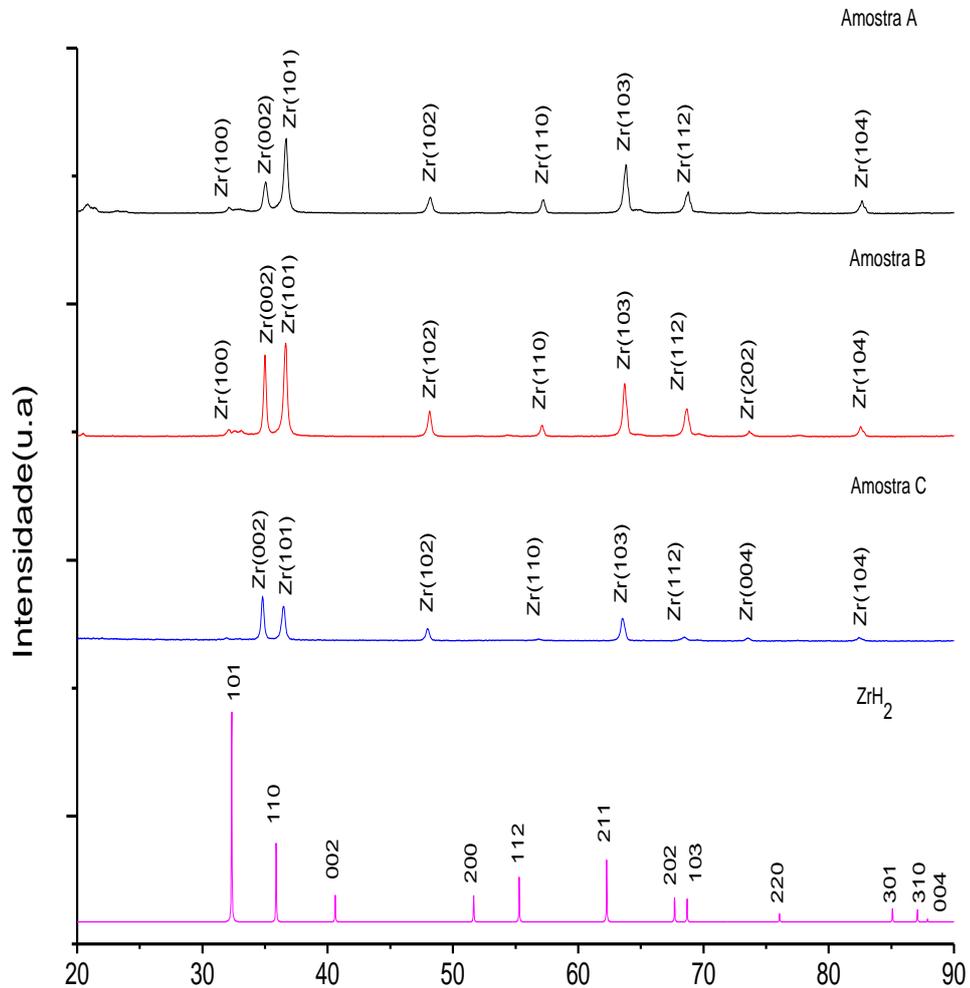


Figura 28 - Difratogramas de raios-X das amostras A, B e C hidrogenadas por 48hr e  $ZrH_2$ .

A figura 29 mostra os difratogramas de raios-X para amostras: A, B e C hidrogenadas por 72 h, todas as amostras foram previamente recozidas a  $700^\circ C$  por 2 h. Nessas amostras observam-se picos referentes ao hidreto de zircônio,  $ZrH_2$ , correspondente à fase  $\delta$ , de estrutura cúbica de face centrada (cfc), com parâmetro de rede de  $a = 4,77(7) \text{ \AA}$ , além dos picos da fase  $\alpha$  do zircônio, remanescente. Foram apresentadas as duas fases:  $\alpha$ -Zr e  $\epsilon$ - $ZrH_2$ . Logo, o hidreto só aparece em 72 horas de hidrogenação nos difratogramas de raios-X.

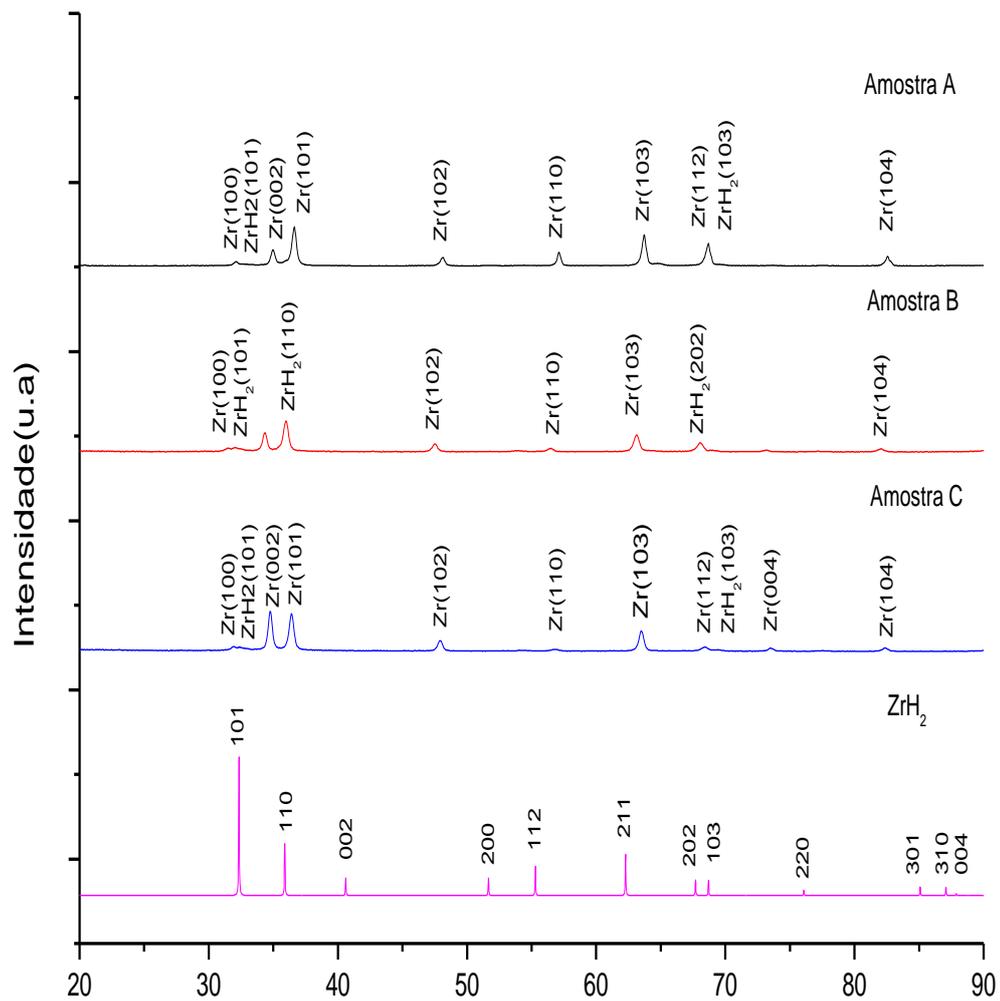


Figura 29 - Difractogramas de raios-X da das amostras A, B e C hidrogenadas por 72 hr e ZrH<sub>2</sub>

#### 4.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

A figura 30 mostra a curva de polarização catódica e anódica para as amostras A, B e C em solução de 0,1 N de LiOH.

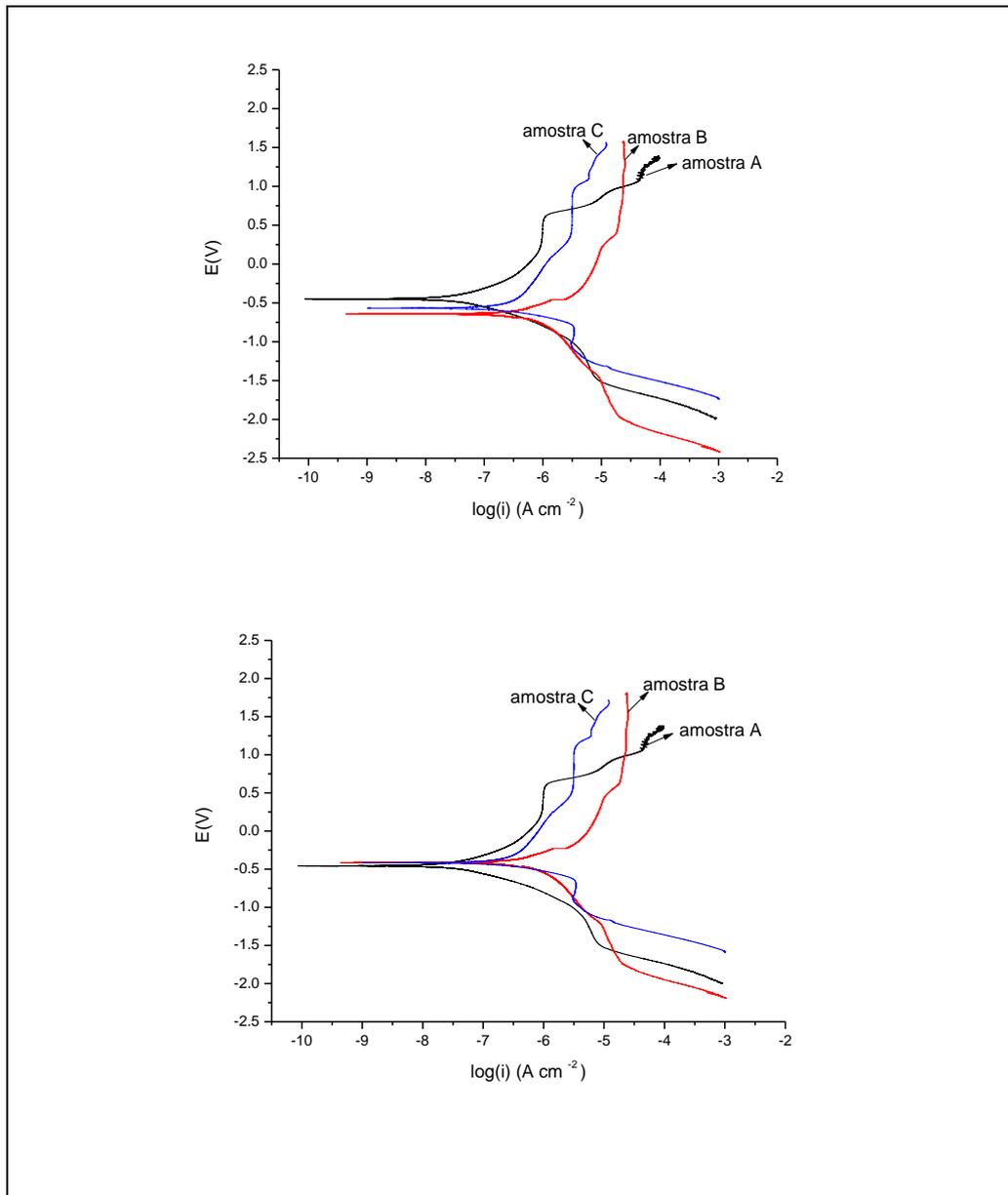


Figura 30 – Curvas de polarização das amostras A, B e C.

Comparando com as curvas de polarização obtidas por Azambuja [47], nota-se que uma das principais diferenças nas curvas anódicas se deve ao eletrólito utilizado ( $H_2SO_4$ ) por esta. Resultando em curvas com grande domínio de passivação, pois forma uma camada de óxido que impede o oxigênio de se difundir.

O resultado das curvas de polarização potenciodinâmica levou à obtenção dos seguintes parâmetros: potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ), corrente de corrosão ( $J_{cor}$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ), as quais são mostradas na tabela 7. Nesta tabela, todos os parâmetros são deduzidos por observação com exceção de  $R_p$ , que é calculada através da equação 7.

$$R_p = \frac{RT}{FJ_{cor}} \quad (\text{e.q.7})$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura em Kelvin e F é a constante de Faraday.

Tabela 7: Potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ), corrente de corrosão ( $J_{cor}$ ), resistência à polarização ( $R_p$ )

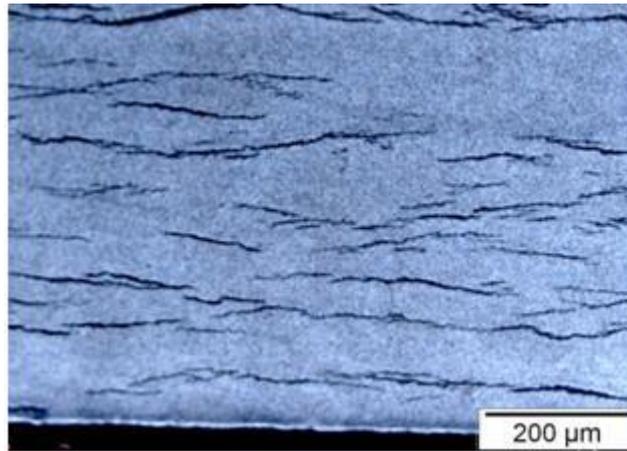
Resultados dos Testes de Polarização				
Tipo da amostra	Temp.(K)	$E_{cor}$ (V/ECS)	$J_{cor}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$R_p$ (W.cm <sup>2</sup> )
A	298	-0,45V	$2,75.10^{-4}$	93,33
B	298	-0,65V	$7,17.10^{-4}$	35,80
C	298	-0,57V	$5,26.10^{-4}$	50,75

A amostra A se mostra mais resistente à corrosão, pois possui maior taxa de resistência a corrosão ( $R_p$ ), isso também é comprovado pela variação de potencial ( $\Delta E$ ), que permite a comparação de quem é mais estável em termos de corrosão, pela menor variação de potencial.

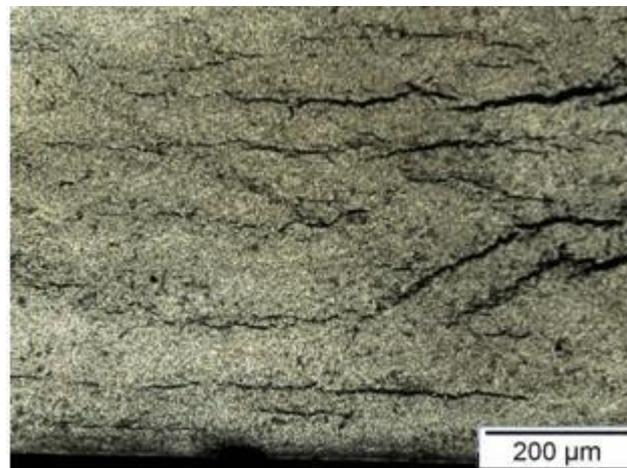
### 4.3. Microscopia ótica

De acordo com a figura 31, em 48 horas de hidrogenação é observada a formação de hidretos nas 3 amostras. Na amostra A há mais hidretos que na amostra B. Na amostra C os hidretos aparecem em grande quantidade, porém, em menor tamanho.

**Amostra A**



**Amostra B**



**Amostra C**

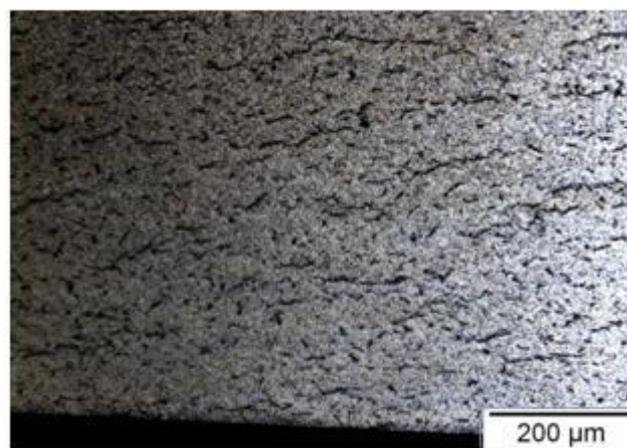


Figura 31 - Formação de hidretos durante a hidrogenação gasosa por 48 horas nas três amostras.

A figura 32, mostra que para hidrogenação durante 72 horas, todas as amostras apresentaram grande quantidade de hidretos orientados na direção de laminação da chapa. A morfologia dos hidretos sugere forte degradação da liga em função da quantidade de hidreto.

**Amostra A**



**Amostra B**



**Amostra C**

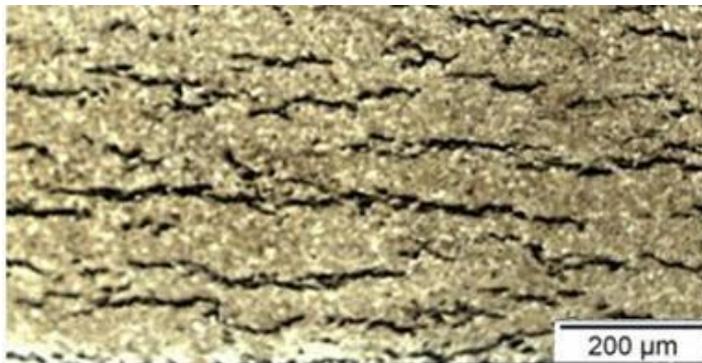


Figura 32 - Formação de hidretos durante a hidrogenação gasosa por 72 horas nas três amostras.

#### **4.4. Permeação do Hidrogênio por Via Gasosa**

Foram realizados testes de hidrogenação por via gasosa nas amostras A, B e C. Esse ensaio teve como objetivo avaliar o crescimento da camada de hidreto a uma pressão de 10 bar na temperatura de 350°C.

No teste de permeação de H<sub>2</sub> durante 12 horas a amostra A apresentou muito hidreto.

O depósito de paládio pelas duas faces permitiu medir a permeação do hidrogênio sendo que a amostra A, apresentou uma permeabilidade consideravelmente maior que as outras duas.

Na figura 33, as curvas de permeação apresentaram formato sigmoidal. Os valores do coeficiente de difusão do hidrogênio nas amostras A, B e C para as amostras hidrogenadas por 12 h são mostrados na tabela 9 a seguir.

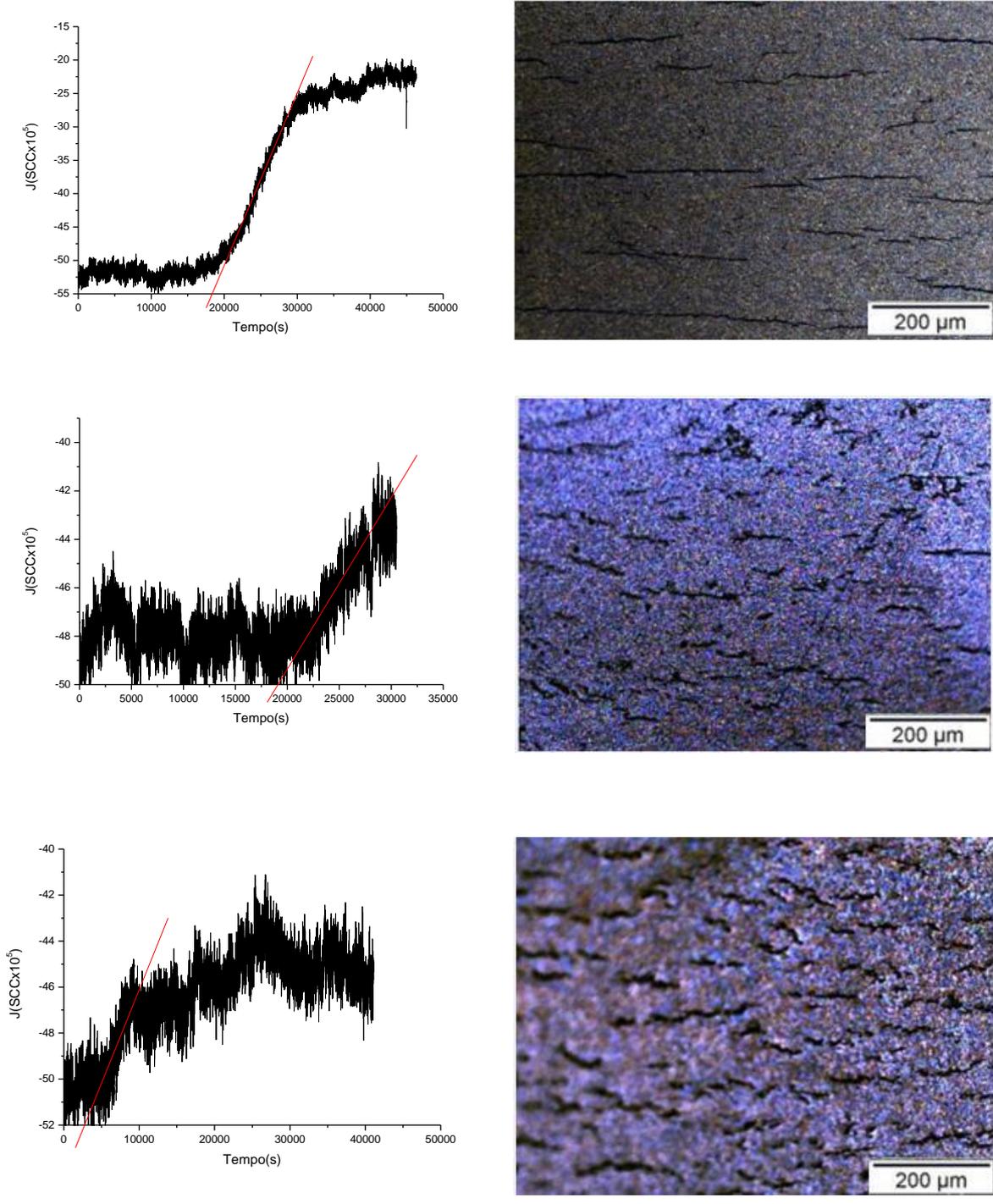


Figura 33 – resultados obtidos de permeação das amostras A, B e C respectivamente para a condição de hidrogenação dos dois lados durante 12h.

Tabela 9 - Coeficientes de difusão do hidrogênio para as amostras A, B e C à 350°C.

<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>	<b>Amostra C</b>
$L=455 \times 10^{-6} \text{ m}$	$L=1040 \times 10^{-6} \text{ m}$	$L=1070 \times 10^{-6} \text{ m}$
$T_b=18596,45 \text{ s}$	$T_b=19059,63 \text{ s}$	$T_b=2702,41 \text{ s}$
$D=5,72 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	$D=2,87 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D=2,15 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Comparando com o resultado de permeação gasosa obtido por Silva [49] para a liga Zr-1Nb, nota-se que para sua condição não houve permeação. Isto pode ser devido:

- A sua temperatura de teste ter sido mais baixa (300°C);
- O estado da microestrutura da amostra. Isto porque as amostras testadas por Silva eram provenientes do tubo laminado por passo peregrino, o que confere uma textura na amostra que pode influenciar na permeação.

Comparando os resultados de permeação deste trabalho, observa-se que a amostra C possui maior difusibilidade do que as demais amostras. O valor encontrado para a amostra A é da mesma ordem de grandeza que aquele encontrado por Silva [49] na amostra 1Nb-1Sn-0,1Fe, entretanto, a temperatura de teste aqui utilizada foi maior, o que aumenta o coeficiente de difusão do hidrogênio na liga. Isso demonstra a grande efetividade desta microestrutura em dificultar a mobilidade do hidrogênio na rede cristalina.

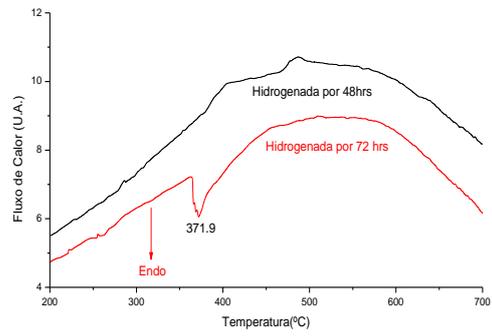
De acordo com os valores de  $T_b$ , a amostra B apresentou melhor resultado, pois permeou mais tarde. O que significa maior resistência a formação de  $H_2$ .

#### **4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

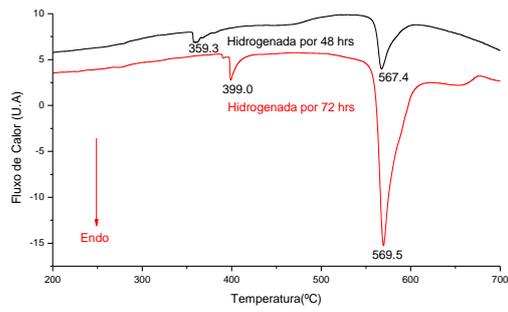
A análise de calorimetria diferencial de varredura tem como objetivo o estudo da liberação de hidretos. A figura 34 mostra os resultados do teste de DSC obtido para as três amostras hidrogenadas por 48 e 72 horas, utilizando taxas de aquecimento de 10°C/min.

Pode-se verificar pelas figuras, que amostra A possui um pico a 371,9 °C e não apresenta 2 picos endotérmicos relativos a dessorção do hidreto. O que demonstra que essa liga absorveu uma menor quantidade do hidrogênio em relação as demais. Isto não necessariamente pode confirmar a melhor resistência dessa liga a formação de hidreto. Este efeito pode ser devido a problemas experimentais tal como oxidação superficial da amostra. Os gráficos das amostras B e C exibem 2 picos , sendo o segundo mais intenso e em torno de 570°C.

### Amostra A



### Amostra B



### Amostra C

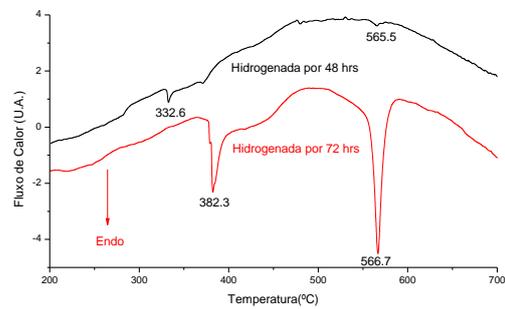


Figura 34 - Curvas de DSC das amostras A, B e C hidrogenadas por 48 horas e 72 horas.

Com base nos resultados obtidos é possível prever sobre os efeitos da adição de Tx na liga ZrNb. Aparentemente, a redução do teor de Nb para 0,8% não traz o benefício de retardar a formação de hidreto tal como era apurado para a liga B (ver figura 31).

A curva de permeação gasosa do hidrogênio da figura 33 (amostra A) atingiu o estado estacionário o que demonstra que essa liga pode ser suficientemente permeável ao H<sub>2</sub>. Já as demais curvas de permeação apresentam-se muito ruidosas, o que sugere uma baixa permeabilidade do H<sub>2</sub>. Este resultado pode ser corroborado com o resultado obtido por Silva [48], embora a amostra utilizada por ela fosse proveniente de um tubo comercial.

Nos resultados de calorimetria diferencial de varredura da figura 34 são observados claramente que nas ligas com 1% de Nb (amostras B e C) liberam hidrogênio mais tarde que a liga com 0,8% de Nb (amostra A), embora as ligas B e C apresentem 2 picos de decomposição do H, essas amostras são menos permeáveis que a amostra A. Este resultado complementa de forma clara os efeitos benéficos da adição de 1% Nb concomitante ao Tx.

Por fim a análise conjunta dos resultados demonstra a maior resistência à formação de hidreto da amostra B.

## 5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho é possível concluir que:

- Comparando os resultados de permeação deste trabalho, observa-se que o Zr-1Nb possui maior difusibilidade do que as demais amostras ( $D=2,15 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ).
- A amostra B apresentou melhor resultado, pois permeou mais tarde. O que significa maior resistência a formação de  $\text{H}_2$ .
- De acordo, com o teste de DSC, a amostra B libera hidrogênio mais tarde em comparação com as outras duas ligas.
- Os resultados demonstram com clareza que a amostra B desenvolvida no presente trabalho é bastante promissora para aplicação em reatores nucleares do tipo água pressurizada, PWR.

## **6. Sugestões para trabalhos futuros**

- Testar as amostras em alta temperatura em solução aquosa usando autoclaves nas condições de funcionamento de um reator 160 bar 320°C para medir a resistência a corrosão a quente das ligas.
- Desenvolver a amostra B em maior volume de modo a avaliar a microestrutura resultante do processo de deformação plástica.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1]: RARE METALS HANDBOOK, 2ª ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- [2]: HINRICHS, R.A.& KLEINBACH, M. “Energia e meio ambiente”. São Paulo: Thomson Learning, 2004.
- [3]: Disponível em:  
<<http://www.museulight.com.br/Biblioteca/BibliotecaDetalhe.aspx?id=56>>. Acesso em: 30 jan. 2013, 09:41:30.
- [4]: Disponível em:  
< <http://museunuclear.com/arquivosdedownload/GeracaoNucleletrica>>. Acesso em: 30 jan. 2013, 09:45:30.
- [5]: Disponível em:  
<<http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf>>. Acesso em: janeiro de 2011.
- [6]: Disponível em:  
<[www.ipen.br/scs/ipen-cidadao/perguntas-respostas/reatores.htm](http://www.ipen.br/scs/ipen-cidadao/perguntas-respostas/reatores.htm)>. Acesso em: janeiro de 2011.
- [7]: Disponível em: <[www.inb.gov.br](http://www.inb.gov.br)>. Acesso em: fevereiro de 2011.
- [8]: BACKOFEN, W.A., “Deformation Processing”, Addison-Wesley, Massachusetts, (1972).
- [9]: HUANG, F.H e MILLS, W.J.; Delayed hydride cracking behavior for zircaloy-2 Tubing, Metalurgical Transactions, vol.22A, pp. 2049-2060, 1991.
- [10]: MASSALSKI, T. B.; Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, 1997.
- [11]: KALLEND, J.S.; Quantitative Analysis of Texture Data, Doctoral Thesis, University of Cambridge, November 1970.
- [12]: DUDERSTADT, J. J.; HAMILTON, L. J. *Nuclear Reactor Analysis*, Appendix A, pags.606-608, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [13]: OTHMER, K., Encyclopedia of Chemical Technology, 3º Ed. v. 23, pp.98-121, 1978, Willey Interscience, N. York.
- [14]: LONG, M., RACK, H. J., “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective”, Biomaterials, v.19, pp. 1621-1639, 1998.
- [15]: RHODES, C. G.; “Microscopy and titanium alloy development”, Applied Metallography, Rockwell International Center, pp. 237-249, 1986.
- [16]: FUKAI, Y., “The metal-hydrogen system”, *Springer Series in Materials Science*, 21, 1993.

- [17]: Metallurgy and properties of Zr alloys for nuclear applications, INSTN, November 30-december 4, 2009.
- [18]: Phase Diagram ASM International, 1995
- [19]: LELIEVRE, G., *Etude du Rôle des Précipités 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.
- [20]: MENG, X., NORTHWOOD, D.O., “Second Phase Particles in Zircaloy-2”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 168, pp. 125-136, 1989.
- [21]: GROS, J.P., WADIER, J.F., “Precipitate Growth Kinetics in Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 172, pp. 85-96, 1990.
- [22]: GRIFFITHS, M., “A review of Microstructure Evolution in Zirconium Alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 159, pp. 190-218, 1988.
- [23] : 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.
- [24]: 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.
- [25]: Intermetallic Compounds, Robert E. Krieger, Publishing Company Huntington, New York, edited by J.H. Westbrook, 1977.
- [26]: 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.
- [27]: Disponível em: <[www.astm.org/cgi-bin/scholar.cgi?JAI12942](http://www.astm.org/cgi-bin/scholar.cgi?JAI12942)>. Acesso em: Julho de 2009.
- [28]: Disponível em:  
<[http://www.senado.gov.br/web/comissoes/cct/ap/AP20080702\\_ProdEnergiaNuclear\\_I NB.pdf](http://www.senado.gov.br/web/comissoes/cct/ap/AP20080702_ProdEnergiaNuclear_I NB.pdf)>. Acesso em: fevereiro de 2011.
- [29]: Disponível em:  
<<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/TWGFPT2004Perrotta.pdf>>. Acesso em: fevereiro de 2011.
- [30]: 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.

- [31]: MEYERS, M.A., CHAWLA, K.K., *Princípios de Metalurgia Mecânica*, Editora Edgard Blücher Ltda., 1982.
- [32]: PÊCHEUR, D., et al. “Oxidation of Intermetallic Precipitates in Zircaloy-4: Impact of Irradiation,” *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*, ASTM STP 1245, A.M. Garde and E.R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 687-708, 1994.
- [33]: HONG, H.S., et al. “Long-term oxidation characteristics of oxygen-added modified Zircaloy-4 in 360°C water”, *Journal of Nuclear Materials*, 273, pp. 177-181, 1999.
- [34]: GARCIA, E.A., BÉRANGER, G., “Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400°C in steam. The influence of metallurgical structure (precipitates and grain size)”, *Journal of Nuclear Material*, 273, pp.221-227, 1999.
- [35]: BLOCH, J. e MINTZ, M.H., “Effects of hydrogen content and temperature on fracture toughness of Zircaloy-4”, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254, pp. 529-541, 1997.
- [36]: COX, B., “Hydrogen trapping by oxygen and dislocations in zirconium alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 256, pp. L4-L7, 1997.
- [37]: 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.
- [38]: 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.
- [39]: 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.
- [40]: 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.
- [41]: ELLS, C.E., “Hydrides Precipitates in Zirconium Alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 28, pp. 129-151, 1968.
- [42]: MIRANDA, P.E.V. e RODRIGUES, J.A., “*Gases em Metais e Ligas Fundamentos e Aplicações na Engenharia*”, Editora Ditática Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.
- [43]: 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.

[44]: 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.

[45]: PEARSON'S Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases, P. Villars, V.2, Ed. ASM, EUA, 1997.

[46]: 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.

[47]: LEE, S., et al. “Influences of laser surface alloying with niobium (Nb) on the corrosion resistance of Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, 321, pp. 177-183, 2003.

[48]: SILVA, K.R.F., *Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares: Estudo das propriedades mecânicas e difusão*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.