

EFEITOS DO HIDROGÊNIO EM LIGAS DE ZIRCÔNIO UTILIZADAS
EM REATORES NUCLEARES

Monique Monteiro Azambuja

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Dílson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Hugo Ricardo Zschommler Sandim, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2005

AZAMBUJA, MONIQUE MONTEIRO

Efeitos do Hidrogênio em Ligas de Zircônio utilizadas em Reatores Nucleares

[Rio de Janeiro] 2005

VIII, 92 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Ligas de Zircônio de aplicação nuclear
2. Hidreto
3. Difusibilidade do Hidrogênio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Em memória do meu Pai e à minha Mãe, razões de minha vida.

Agradecimentos

À Deus por ter me iluminado, guiado e dado forças para concretizar este sonho.

Aos meus irmãos por acreditarem em mim e em especial à Vivi, por ter me ajudado tanto, sem sua ajuda eu não teria conseguido.

Aos meus familiares por torcerem por mim.

Ao Beto pelo amor e conversas de carinho e incentivo.

Às minhas amigas Débora, Cíntia, Gabriela, Érika e Maria Laura pela amizade verdadeira e duradoura.

Aos meus amigos da Propmec Paula, Fred, Raquel Reis, Maurício, Flávia, Raphael, Gilberto, Thaís, Rafaela, Cíntia, Wagner, Renata, Monique F., Raquel e Léo pelo apoio.

Ao Dílson pela orientação, paciência e ensinamentos.

Ao professor Luiz Henrique por não ter me deixado desistir.

Ao pessoal do Nucat Anacleto, Ricardo, Sidney, Leila, Carlos André e Dora pela ajuda nas medidas de TPD e difração de raios-X.

Ao pessoal do CNRS, Daniel Fruchart, Amélie Lecchi, Jean Charbonnier e Roger Argoud pela acolhida na França e ajuda no tratamento térmico e hidrogenação.

Ao pessoal da corrosão Suzana, Ediléia, Flávio, Javier e prof. Oscar pela ajuda nos testes eletroquímicos e ao Alysson e prof. Ponciano pela ajuda na interpretação destes resultados.

Ao pessoal do IME, Capitão Pinto, Naylor, Sheila e Cláudia pela ajuda na metalografia.

Ao Oswaldo pelo polimento das amostras, ao Júlio e Nelson pela ajuda na microscopia ótica, ao Laércio e João pela ajuda na laminação, ao Reinaldo e Márcia pela ajuda no MEV e ao Robson sempre disposto a ajudar.

À CAPES pelo suporte financeiro.

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

EFEITOS DO HIDROGÊNIO EM LIGAS DE ZIRCÔNIO UTILIZADAS EM REATORES NUCLEARES

Monique Monteiro Azambuja
Março/2005

Orientador: Dílson Silva dos Santos
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho, foram estudadas duas ligas à base de zircônio utilizadas em reatores nucleares: Zircaloy-4 e M5. Estas ligas, recebidas na forma de tubos, foram cortadas e laminadas até uma espessura de 0,1 mm. Nessas amostras foram feitas análises metalográficas e difrações de raios-X para determinação da estrutura e microestrutura; testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio para a determinação da difusibilidade do hidrogênio e polarização potenciodinâmica para avaliação da resistência à corrosão. Algumas amostras de cada liga foram previamente hidrogenadas via carregamentos catódico e gasoso para a realização de testes de dessorção à temperatura programada e através do qual, determinou-se a energia de dissociação do hidreto formado. Através das difrações de raios-X foram observados que, para a hidrogenação via carregamento catódico foi formado o hidreto δ -ZrH₂ e para a hidrogenação via carregamento gasoso, foi formado o hidreto ϵ -ZrH₂. Pelo teste de dessorção à temperatura programada foi possível a obtenção da energia de dissociação do hidreto δ -ZrH₂ ($34,4 \pm 5$ kJ/mol) para o M5 e pelo teste de permeação de hidrogênio, foi determinado o coeficiente de difusão de hidrogênio para o Zircaloy-4 ($1,2 \times 10^{-12}$ m²/s) e o coeficiente de difusão de hidrogênio para o M5 ($0,75 \times 10^{-12}$ m²/s). A razão para a diferença nos coeficientes de difusão é discutida nesta tese.

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

EFFECTS OF HYDROGEN IN ZIRCONIUM ALLOYS
USED IN NUCLEAR REACTORS

Monique Monteiro Azambuja
March/2005

Advisor: Dilson Silva dos Santos
Department: Material and Metallurgical Engineering

In this work, two zirconium-based alloys: Zircaloy-4 and M5, used in nuclear reactor, were studied. These alloys, received in shape of tubes, were cut and rolled until 0,1 mm. These samples were analyzed by metallography and X-ray diffractions in order to determinate the structure and the microstructure; electrochemical tests of hydrogen permeation to determinate the hydrogen diffusivity and potentiodynamic polarization to analyze the corrosion resistance. Some samples, of which alloys, were previously hydrogenate by cathodic and gaseous charging in order to do temperature programmed desorption tests. These tests were used to determinate the energy of formed hydride dissolution. Through the X-ray diffractions were observed that, hydrogenation by cathodic charging, the δ -ZrH₂ hydride was formed and hydrogenation by gaseous charging, the ϵ -ZrH₂ hydride was formed. Through the temperature programmed desorption test, it was possible to determinate the enthalpy of δ -ZrH₂ hydride dissolution ($34,4 \pm 5$ kJ/mol) to M5 and through the hydrogen permeation test, it were determinate the hydrogen diffusivity to Zircaloy-4 ($1,2 \times 10^{-12}$ m²/s) and the hydrogen diffusivity to M5 ($0,75 \times 10^{-12}$ m²/s). The reason of this difference is discussed in this these.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1- Introdução | 1 |
| 2- Revisão Bibliográfica | |
| 2.1- O Zircônio | 3 |
| 2.1.1- Fonte de Zircônio | 4 |
| 2.1.2- Separação do Zircônio e do Háfnio | 4 |
| 2.1.3- Processo Kroll – Redução do $ZrCl_4$ com Mg | 5 |
| 2.1.4- Reações com os Gases | 7 |
| 2.1.5- Aplicações do Zircônio | 8 |
| 2.1.6- Reatores Nucleares | 8 |
| 2.2- O zircônio e suas ligas | 13 |
| 2.3- Oxidação do Zircônio | 18 |
| 2.4- Interação H-Metal | 24 |
| 2.4.1- Difusibilidade do Hidrogênio | 27 |
| 2.4.2- Teste Eletroquímico de Permeação de Hidrogênio | 28 |
| 2.4.3- Teste de Dessorção à Temperatura Programada | 33 |
| 2.5- Sistema Zircônio-Hidrogênio | 36 |
| 2.5.1- Mecanismo de absorção do hidrogênio | 39 |
| 2.5.2- Fragilização pelo Hidrogênio | 40 |
| 2.6- Efeitos da Irradiação no Zircaloy | 42 |
| 2.7- Diagrama E - pH do Zircônio | 43 |

| | |
|---|----|
| 3- Materiais e Métodos | |
| 3.1- Difração de Raios-X | 47 |
| 3.2- Metalografia | 48 |
| 3.3- Laminação e Tratamento Térmico | 49 |
| 3.4- Hidrogenação | 49 |
| 3.4.1- Carregamento Catódico | 50 |
| 3.4.2- Carregamento gasoso | 50 |
| 3.5- Polarização Potenciodinâmica | 51 |
| 3.6- Dessorção à Temperatura Programada | 52 |
| 3.7- Permeação de Hidrogênio | 53 |
| 4- Resultados e Discussão | |
| 4.1- Metalografia | 55 |
| 4.1.1- Microscopia ótica | 55 |
| 4.1.2- Microscopia eletrônica de Varredura | 56 |
| 4.2- Caracterização por Difração de Raios-X | 57 |
| 4.3- Polarização Potenciodinâmica | 64 |
| 4.4- Dessorção à Temperatura Programada | 69 |
| 4.5- Permeação de Hidrogênio | 80 |
| 5- Conclusões | 85 |
| 6- Sugestões para Trabalhos Futuros | 86 |
| 7- Referências Bibliográficas | 87 |

1- Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento de ligas à base de zircônio tem despertado um grande interesse, principalmente, para aplicações em indústrias nucleares. Isto porque, estas ligas, também chamadas de Zircalloys, são utilizadas na forma de tubos onde no seu interior são armazenadas pequenas pastilhas cilíndricas de dióxido de urânio, UO_2 . Os tubos de Zircaloy servem como isolante entre as pastilhas de UO_2 e o refrigerante, situados dentro do núcleo do reator nuclear. O Zircaloy possui elevada resistência à corrosão, baixa absorção de nêutrons, além de boas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Devido às condições de operação no núcleo do reator como altas temperatura e pressão, as varetas de Zircaloy sofrem um processo de corrosão, com a formação de uma camada de óxido de ZrO_2 , na superfície do metal, comprometendo assim, a resistência do tubo e sua eficiência térmica. No processo de corrosão, o hidrogênio que é liberado pode ser absorvido pelo Zircaloy, causando a fragilização pelo hidrogênio no metal e por conseguinte diminuição da resistência mecânica, podendo, então, levar o tubo ao rompimento.

As ligas à base de zircônio têm sido modificadas para aumentar a resistência à corrosão, além de proporcionar o aumento da queima de combustível no núcleo do reator. Assim sendo, uma nova geração de Zircaloy foi desenvolvida.

O objetivo desta tese foi o estudo das propriedades físicas e químicas da liga de última geração, M5 em comparação com a liga tradicional da geração passada, Zircaloy-4. O interesse deste estudo deve-se, principalmente, ao fato de que esta liga, M5, entrou em operação recentemente, no ano de 2004, no reator nuclear de Angra II.

Para atingir este objetivo realizaram-se análises de difração de raios-x, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura para a caracterização estrutural e microestrutural das ligas. Foram realizados ainda, testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e permeação de hidrogênio, para a determinação do

potencial de corrosão e difusibilidade do hidrogênio, além de testes de dessorção à temperatura programada para determinação da energia de dissociação do hidreto de zircônio.

2- Revisão Bibliográfica

2.1- O Zircônio

O zircônio pertence ao grupo IVA da tabela periódica, sendo seu peso atômico 91,22 e seu número atômico 40. É classificado como um metal reativo (que facilmente combina com o oxigênio em elevadas temperaturas formando uma camada de óxido muito estável). Apresenta densidade de $6,51 \text{ g/cm}^3$ e temperatura de fusão de 1852°C [1].

Antigas referências descreviam o zircônio e outros elementos do mesmo subgrupo como metais duros e frágeis. No entanto, estudos mostraram que o zircônio, se suficientemente puro, é macio e dúctil. A razão do grande interesse nessas ligas é a combinação da elevada resistência à corrosão e baixa capacidade de absorção de nêutrons, que faz das ligas de zircônio apresentarem um comportamento particular, como metais para construção de elementos combustíveis de reatores nucleares, isto quando este metal encontra-se isento de háfnio [2].

Em 1789, Klaproth [2] descobriu a presença de um novo óxido metálico no mineral zircão. Este composto recebeu o nome de zirconita. Entretanto, foi Berzelius [2] que recebeu o crédito pela primeira produção de zircônio metálico, em 1824, através da redução de K_2ZrF_6 com o metal potássio. O produto resultante se apresentava impuro, na forma de um pó preto que não pôde ser comprimido ou polido como um metal [2].

Nos anos seguintes, inúmeras pesquisas utilizaram vários métodos para a produção de zircônio, e todos obtiveram um material frágil devido à contaminação, geralmente, pelo oxigênio, carbono, nitrogênio, ou hidrogênio. Lely e Hamburger [3 apud 2], em 1914, foram os primeiros a produzir um metal suficientemente puro que apresentasse boa ductilidade. Eles reduziram o cloreto de zircônio resublimado com sódio de alta pureza em um vaso de pressão. O mesmo método foi utilizado mais

tarde, em 1923, nos Estados Unidos, por Cooper [4 apud 2], Hunter e Jones [5 apud 2].

Em 1925, van Arkel e de Boer [6 apud 2] e, em 1926, de Boer e Fast [7 apud 2] publicaram o primeiro de uma série de artigos, descrevendo a decomposição térmica de haletos metálicos como um meio de produzir um metal puro. A investigação, sob a direção de W.J. Kroll [8 apud 2], desenvolveu rapidamente um método de sucesso baseado na redução do tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$) com o magnésio.

2.1.1- Fonte de Zircônio

A ocorrência de zircônio, na crosta terrestre, é superior a porcentagem total do cobre, chumbo e zinco. Na classificação, em ordem de prevalência, este elemento está em vigésimo lugar e é tão prevalente quanto o cromo. Certamente, o abastecimento mundial pode ser considerado suficiente para qualquer demanda de produção deste metal, tal como é usado atualmente [2].

O minério zirconita é a principal fonte de zircônio, que também é encontrado em ocorrências de baddeleyta (óxido de zircônio) e de caldasito ou zirkita (mistura de óxido e silicato de zircônio). No Brasil, as reservas de minério de zircônio referem-se a zirconita e caldasito. A ocorrência de zirconita apresenta-se associada aos depósitos de areias ilmeno-monazíticas [9].

Líder no mercado mundial, a Austrália é detentora de 45,2% das reservas, dividindo o primeiro lugar em produção com a África do Sul. O Brasil registrou um pequeno aumento na participação das reservas, passando de 2,8% em 2000, para 3,4% do total mundial em 2001 [9].

2.1.2- Separação do Zircônio do Háfnio

O mineral zircão contém 0,5 a 2,0% de óxido de háfnio e o metal háfnio apresenta propriedades químicas muito semelhantes ao zircônio e, devido a estas

propriedades, nenhuma separação é alcançada com processos químicos usuais. Tubos de zircônio utilizados em reatores nucleares, entretanto, são limitados a um máximo de 0,01% de Hf, uma vez que este elemento apresenta uma alta capacidade de absorção de nêutrons. O zircônio apresenta uma absorção em seção transversal de 0,18 barns ($1\text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{núcleos}$), enquanto a do háfnio é de 115 barns, uma proporção maior do que 500 vezes. Por esta razão, o háfnio é usado como vareta controladora nos reatores nucleares [2].

Os métodos desenvolvidos para a separação do zircônio e do háfnio são destilação fracionada ou separação líquido-líquido. Dentre estes, o procedimento de separação líquido-líquido é o mais utilizado [2].

Em um processo, o cloreto de zircônio é colocado em contato com um vapor, em contracorrente, de tiocianato rico em metil-isobutil-cetona. O solvente extrai o háfnio, e o cloreto de zircônio é misturado com o ácido sulfúrico e hidróxido de amônia. O sulfato de zircônio é precipitado e depois, agitado com o hidróxido de amônia para a produção de hidróxido de zircônio, o qual é, subseqüentemente, aquecido para a produção de óxido de zircônio puro. Outros solventes e procedimentos de precipitação são utilizados. Há um aumento de interesse no processo em que o tetracloreto de zircônio é seletivamente reduzido para tricloreto; o tetracloreto de háfnio é depois sublimado e a separação é alcançada [2].

2.1.3- Processo Kroll – Redução do ZrCl_4 com Mg

A redução do tetracloreto de zircônio com o magnésio, produz um material de alta pureza que pode ser fabricado em larga escala. O método desenvolvido por Kroll e seus co-autores no “Bureau of Mines”, EUA, está descrito na figura 2.1 [2]:

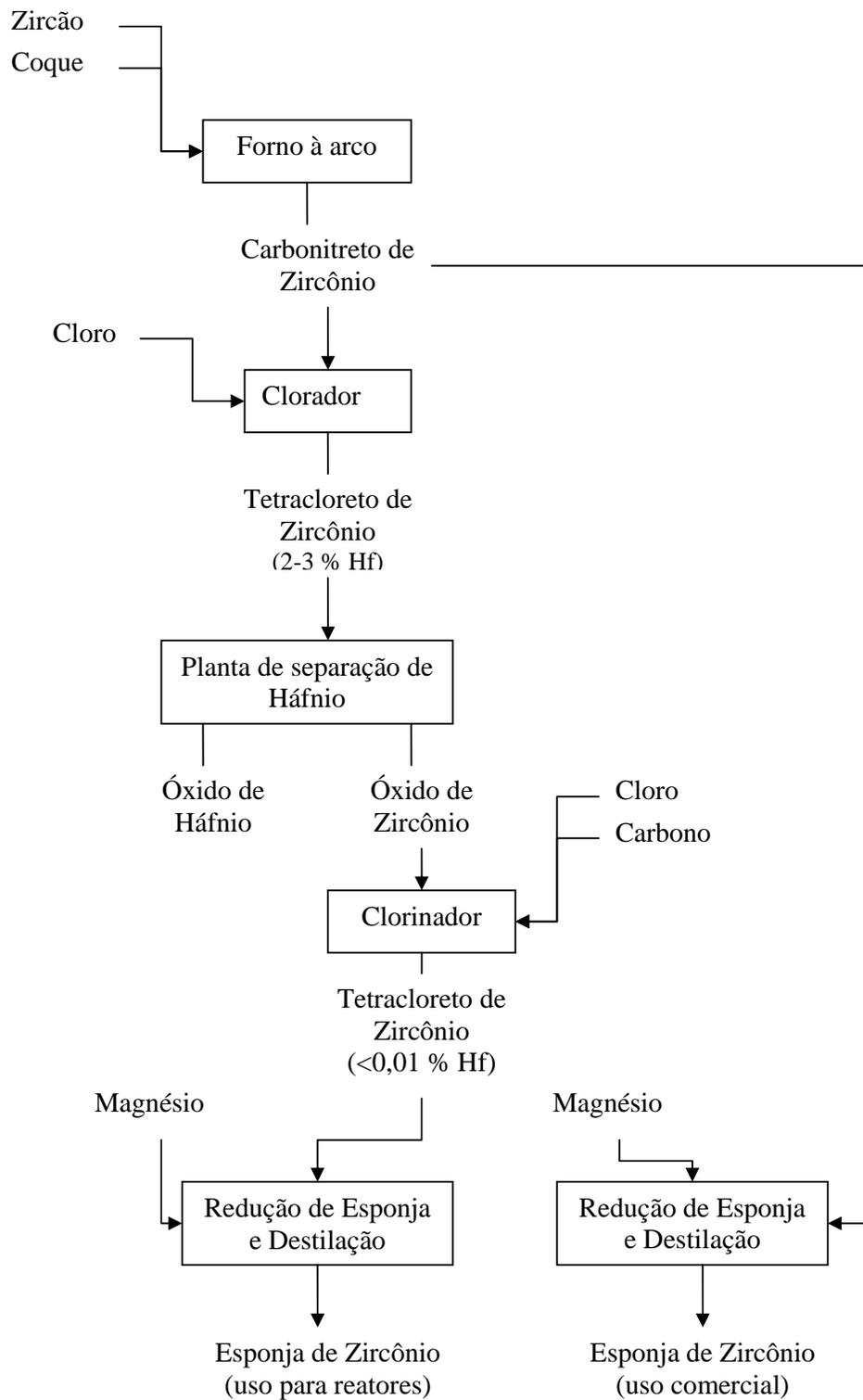


Figura 2.1: Diagrama típico das operações para o Processo de Kroll [2].

O processo Kroll utilizado para a produção de titânio em larga escala, desenvolvido primeiramente por “Bureau of Mines”, fazia uso do metal esponja, o qual era moído e lixiviado para a remoção do cloreto de magnésio e qualquer tipo de excesso de magnésio no metal. Porém, para o zircônio, este procedimento não é adequado e um método de destilação a vácuo foi desenvolvido, evitando a necessidade de moagem da esponja e reduzindo, conseqüentemente, a contaminação com o oxigênio e com o hidrogênio, encontrados no licor de lixiviação [2].

2.1.4- Reações com os Gases

Oxigênio- O zircônio reage com o oxigênio e a taxa de reação varia com o tamanho da partícula, temperatura, presença de impurezas e a natureza da superfície. Grande quantidade de oxigênio pode ser dissolvida em solução sólida no zircônio sem apresentar nenhuma formação de fase do oxigênio com o metal [2].

Hidrogênio – O hidrogênio é absorvido pelo zircônio em temperaturas entre 300 a 1000°C. Em contraste com o oxigênio e o nitrogênio, o hidrogênio pode ser completamente removido pelo aquecimento prolongado à vácuo acima de 1000°C. A absorção do hidrogênio fragiliza o zircônio podendo levá-lo à ruptura promovendo, assim, um método para a fabricação de zircônio em pó [2].

CO₂, CO e H₂O – O zircônio reage com o CO₂ acima de 800°C enquanto que, com o CO e o vapor de H₂O acima de 1000°C. O ZrO₂ é formado por todos esses três gases e, em alta temperatura, o CO e o CO₂ também levam à formação de carbetos de zircônio. Perda de resistência devido ao ataque do CO e CO₂ limita o uso do zircônio para temperatura de 500°C ou menor para reatores refrigerados a gás [2].

2.1.5- Aplicações do Zircônio

Em geral, as aplicações comerciais do zircônio dependem principalmente da sua resistência à corrosão. Ele combina, notavelmente, resistência a ácidos, assim como, resistência a fortes soluções alcalinas. Como o preço do zircônio comercial é relativamente baixo e um melhor conhecimento dos seus métodos de fabricação foi adquirido, ele é usado em uma variedade de formas, tais como: válvulas de bombas, trocadores de calor, filtros, tubos entre outros componentes [2].

Para o uso em indústrias químicas, o zircônio apresenta elevada resistência à corrosão em ácidos nítricos, hidrocloreto e sulfúrico, cloro [abaixo de 200°C], hidróxido de sódio e potássio, água do mar, sais de haletos e em hipocloreto de sódio. Esses fatores, combinados com boas propriedades mecânicas, fazem do seu uso um atrativo em equipamentos químicos [2].

Um consumo significativo do metal zircônio tem sido para aplicações em energia nuclear visto que apresenta excelente resistência à corrosão associada à baixa absorção de nêutrons, como já citado anteriormente.

2.1.6- Reatores Nucleares

Existem várias concepções de reatores nucleares, sendo possível classificá-los de acordo com a finalidade, a maneira que operam, ou ainda de acordo com os materiais que utilizam [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 (Canadian Deuterium Uranium)

LWGR – (Light Water-Cooled Graphite-Moderated Reactor) – Reator Refrigerado a Água e Moderado a Grafite, também conhecido pela denominação RBMK – uma sigla em russo para Reator Refrigerado a Água Fervente e Moderado a Grafite.

LWR – (Light Water Reactor) – Reator Refrigerado ou Moderado a Água Leve. Estes reatores se destacam por serem os mais utilizados no mundo. Compreendem dois grupos:

PWR – (Pressurized Water Reactor) – Reatores a Água Pressurizada

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

O Brasil possui dois reatores nucleares à água pressurizada (PWR – Pressurized Water Reactor), Angra I e Angra II. Estes reatores à água pressurizada são reatores que utilizam a água leve para a remoção do calor gerado e para a desaceleração (moderação) dos nêutrons liberados no processo da fissão nuclear. A água é desmineralizada e tratada quimicamente para torná-la um meio refrigerante apropriado para o reator [11].

Apesar de elevada temperatura operacional (cerca de 320°C) a água se mantém em estado líquido, devido à alta pressão do sistema (cerca de 160 atm), aproveitando o intenso poder de refrigeração da água pressurizada. A água que é aquecida ao passar pelo vaso de pressão é bombeada através de tubos até o gerador de calor, onde troca calor com a água do circuito secundário, sem que haja mistura entre elas, o que é importante sob o ponto de vista de segurança quanto ao vazamento de material radioativo. Após trocar calor, a água do circuito primário retorna ao vaso de pressão para ser aquecida novamente. O vapor é produzido no circuito secundário, sendo utilizado para acionar a turbina geradora de eletricidade. Depois de passar pela turbina, o vapor é condensado e a água bombeada novamente para o

gerador de vapor [11]. A figura 2.2 mostra um diagrama esquemático de uma central nuclear com reator à água pressurizada [12].

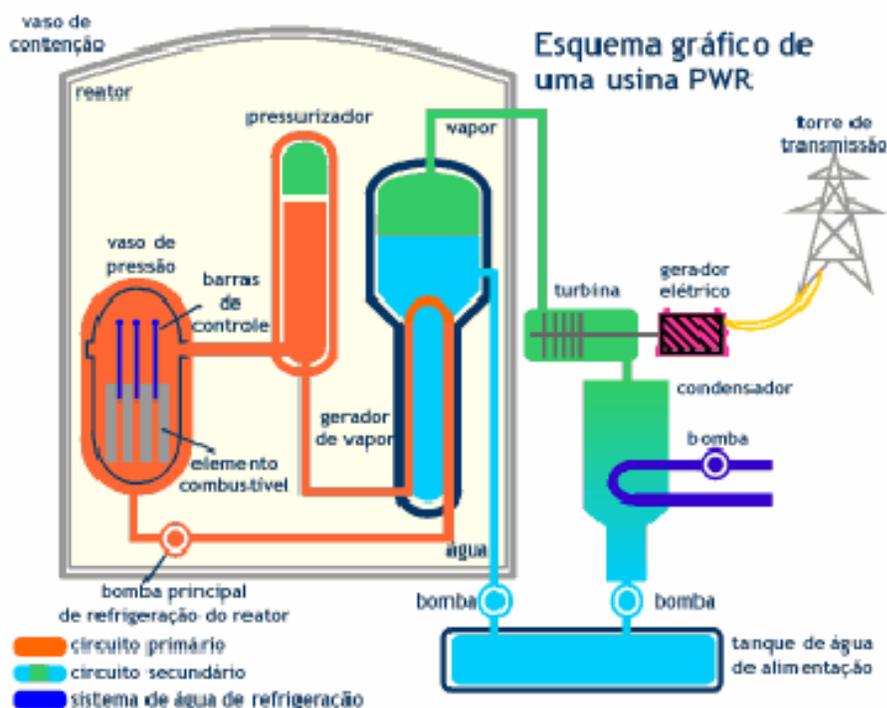


Figura 2.2: Esquema de funcionamento de uma central nuclear com reator à água pressurizada [12].

O núcleo do reator, situado dentro do vaso de pressão do reator, é a fonte de calor da central nuclear. Nele, encontram-se os elementos combustíveis que são compostos por um certo número de varetas combustíveis dispostos em forma de reticulado quadrado que contêm o combustível nuclear. O fluxo de água refrigerante passa de baixo para cima pelos elementos combustíveis. A figura 2.3 mostra um vaso de pressão de um reator à água pressurizada [11].

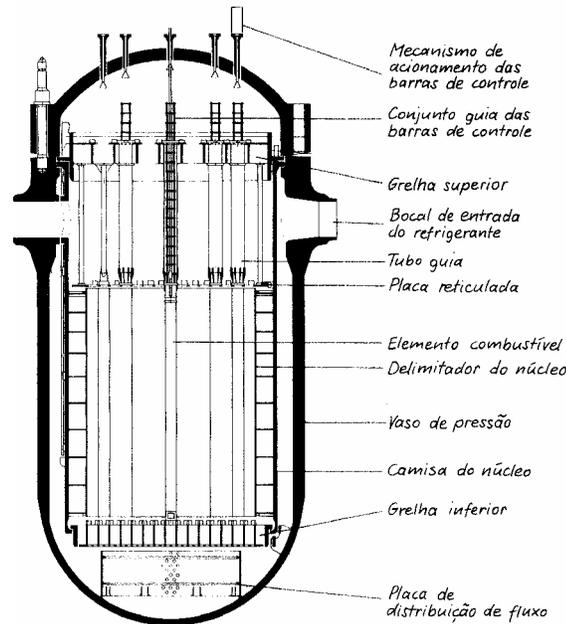


Figura 2.3: Vaso de pressão de um reator à água pressurizada [11].

As varetas combustíveis são preenchidas com hélio a uma pressão de 20 bar para aumentar a transferência de calor entre o combustível e o tubo de revestimento. Simultaneamente, isto compensa em parte a pressão exercida pelo refrigerante sobre o tubo de revestimento e reduz a solicitação mecânica sobre o tubo referido [11].

O elemento combustível é um conjunto de varetas combustíveis - fabricadas em Zircaloy - rigidamente posicionadas em uma estrutura metálica, formada por grades espaçadoras; 21 tubos-guias e dois bocais, um inferior e outro superior, como mostrado na figura 2.4. Dentro dos tubos de Zircaloy, são colocadas pastilhas combustíveis, as quais são constituídas de dióxido de urânio sinterizado (UO_2), enriquecido de 3 a 4% com material fissil U-235. A tabela 2.1 mostra a relação dos elementos combustíveis para os reatores de Angra I e Angra II, onde são utilizados componentes do elemento combustível modelo Westinghouse para Angra I e modelo Siemens para Angra II [13].

Tabela 2.1:Relação dos elementos combustíveis para os reatores de Angra I e Angra II [13].

| ElementoCombustível | Angra 1 | Angra 2 |
|----------------------------|----------------|----------------|
| 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 |
| peso - total | 600 kg | 840 kg |



Figura 2.4: Elemento Combustível [13]

Normalmente, a recarga de combustível é realizada anualmente. Durante este processo, um lote de elementos combustíveis (1/3 das varetas), aquele com maior taxa de queima, é substituído por elementos combustíveis novos e um novo plano de gerência de combustível é preparado a fim de se alcançar uma distribuição de potência o mais uniforme possível [11]. Um elemento combustível supre de energia 42.000 residências médias durante um mês [13]. A figura 2.5 mostra todos os componentes do elemento combustível e cada etapa de sua montagem [13].

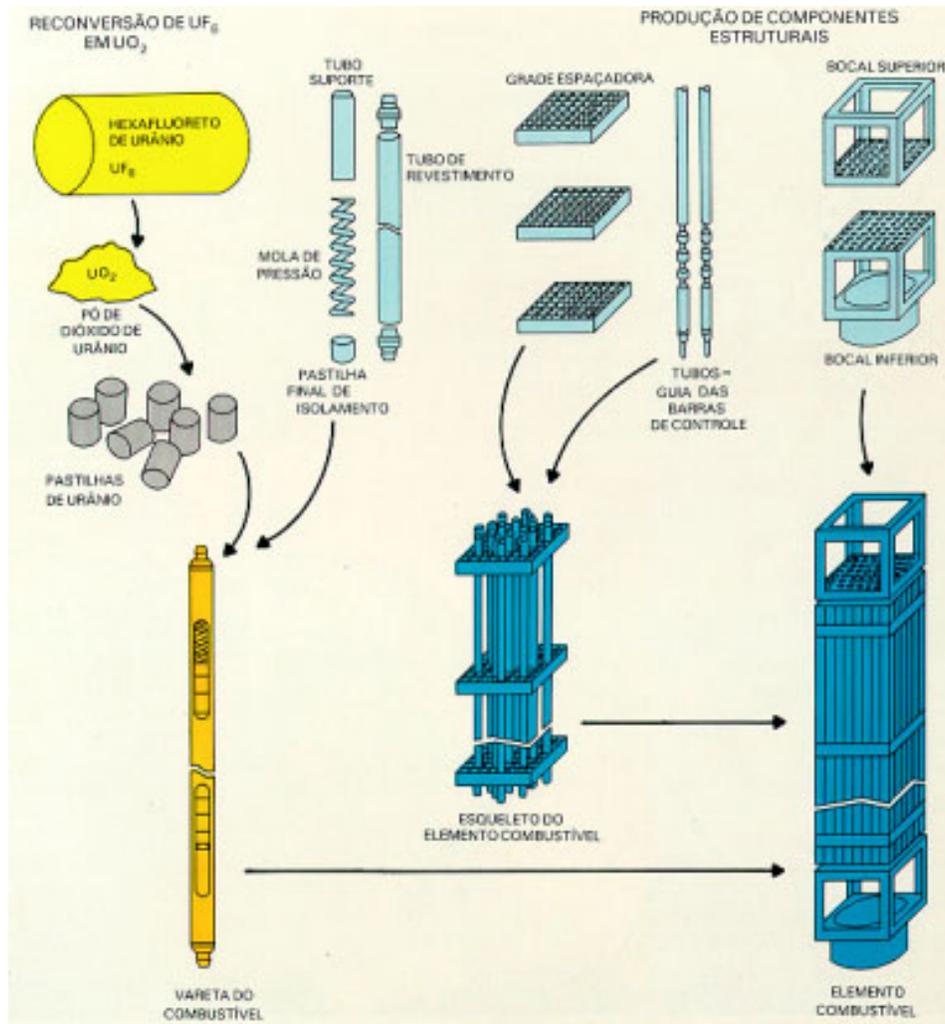


Figura 2.5: Detalhe das etapas de produção dos elementos combustíveis [13].

2.2- O zircônio e suas ligas

O zircônio e a maioria de suas ligas apresentam uma forte anisotropia devido a duas características deste metal: estrutura cristalina hexagonal compacta (hc) em temperatura ambiente e transformação alotrópica para uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) em temperatura de aproximadamente $870^{\circ}C$ [1].

O zircônio possui duas estruturas cristalográficas, uma estrutura hexagonal compacta (hc) que corresponde à fase α e uma estrutura cúbica de corpo centrada

correspondente à fase β . A temperatura de transição alotrópica da fase α para a fase β é de $863 \pm 5^\circ\text{C}$ [1].

O zircônio puro (hc) em temperatura ambiente apresenta os seguintes parâmetros de rede cristalina: $a = b = 3,23(2) \text{ \AA}$ e $c = 5,14(8) \text{ \AA}$, o que resulta numa razão de $c/a = 1,593$ [14,15]. A presença de elementos de ligas e/ou aumento da temperatura pode aumentar a razão de c/a . Já para o zircônio β (ccc), $a = 3,56(8) \text{ \AA}$ [14].

A fase estável do zircônio é influenciada pelos elementos estabilizadores de fase α e β , além da formação de compostos intermetálicos de baixa solubilidade. Os elementos α -estabilizadores aumentam a temperatura de transformação alotrópica da fase α para a fase β . Estes elementos incluem: Al, Sb, Sn, Be, Pb, Hf, N, O e Cd. O diagrama de fase para muitos sistemas formados de liga binária entre os vários elementos e o zircônio apresenta uma reação peritética na parte rica em zircônio [1]. A Figura 2.6 mostra, como exemplo, o diagrama de fase Zr-Sn [15].

Os elementos β -estabilizadores abaixam a temperatura de transformação alotrópica da fase α para a fase β . Típicos elementos β -estabilizadores incluem H, Fe, Cr, Ni, Mo, Cu, Nb, Ta, V, Th, U, W, Mn, Co e Ag. Para o sistema de liga binária entre o zircônio e esses elementos existe, geralmente, uma reação eutetóide e freqüentemente, uma reação eutética também, na parte rica em zircônio [1]. A figura 2.7 mostra, como exemplo, o diagrama de fases do Zr-Fe [15].

Ligas de zircônio para aplicação nuclear contêm elementos em solução sólida e impurezas bem controladas. A adição de elementos de ligas (no máximo até 1% atômico) como, por exemplo: Cr, Fe, Ni, Nb, Sn, entre outros, podem levar à precipitação de intermetálicos e conseqüentemente a diferentes características na cinética de corrosão sob condições à água pressurizada [16]. Devido à necessidade de um melhor rendimento das ligas com relação a severas condições de temperatura e

pressão, o desenvolvimento e aperfeiçoamento destas são realizados até os dias de hoje.

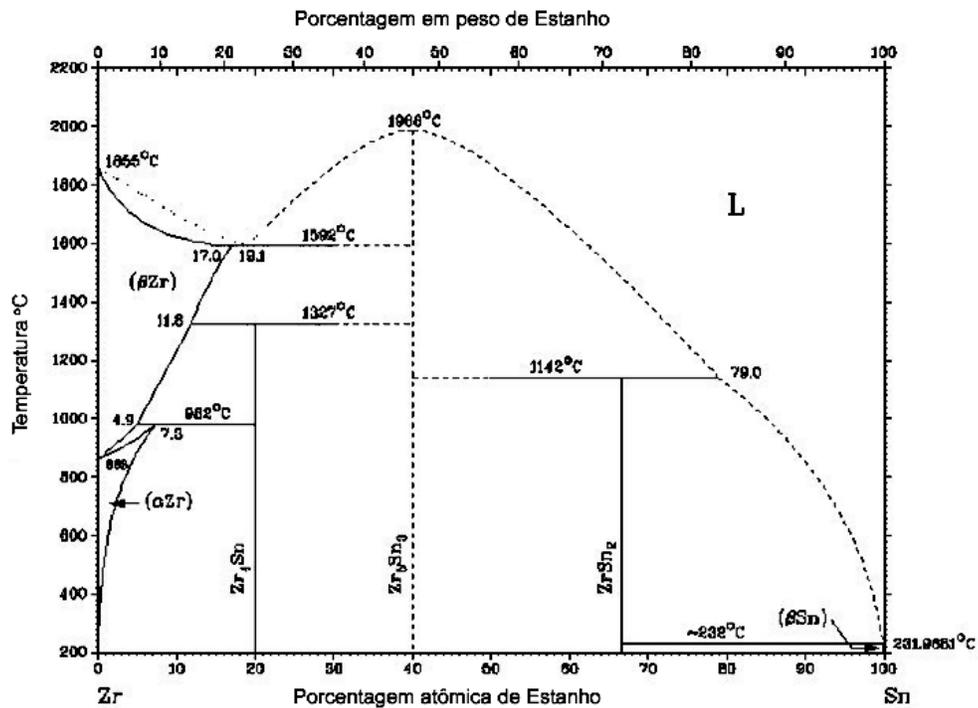


Figura 2.6: Diagrama de Fase Zr-Sn [15].

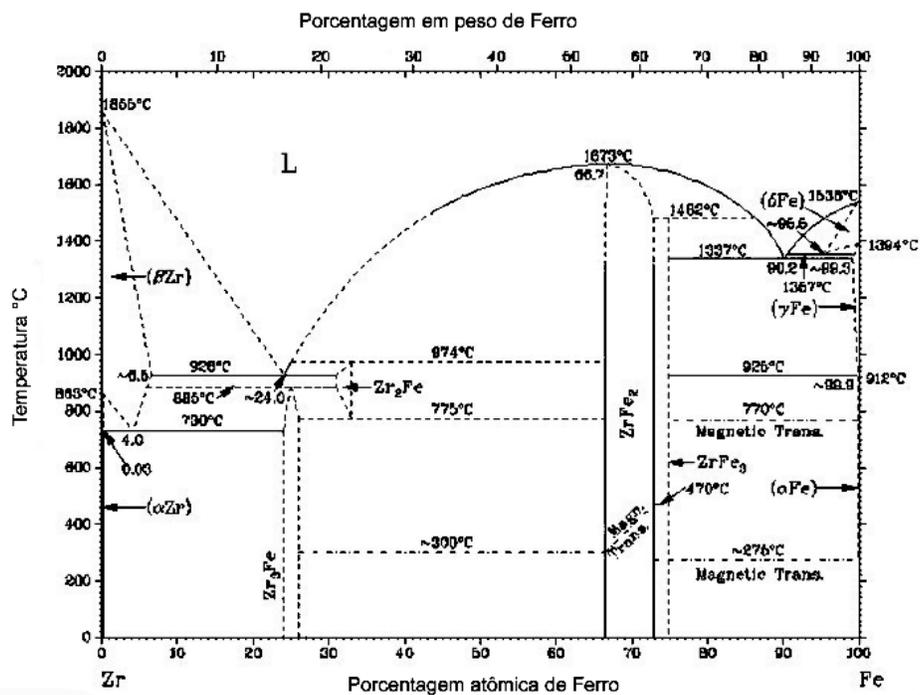


Figura 2.7: Diagrama de Fase Zr-Fe [15].

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 apresenta uma melhor resistência à corrosão. Entretanto, nessa liga, o níquel foi identificado como responsável por uma significativa absorção de hidrogênio, fenômeno indesejável em reatores à água pressurizada (PWR). Posteriormente, o Zircaloy-2 foi substituído pelo Zircaloy-4 (Zr-Sn-O-Fe-Cr), que é, atualmente, utilizado na maior parte dos (PWR), inclusive no Brasil. O Zircaloy-2 é utilizado nos reatores à água fervente (BWR) [17].

O Zircaloy-2 e o Zircaloy-4 são caracterizados por uma matriz α -Zr, de estrutura hexagonal compacta, contendo o estanho e o oxigênio em solução sólida, substitucional e intersticial, respectivamente. Os outros elementos de liga (Fe-Cr-Ni) são, praticamente, insolúveis na matriz, por isso formam precipitados intermetálicos do tipo $Zr(Fe,Cr)_2$ e $Zr_2(Fe,Ni)$ para o Zircaloy-2 e $Zr(Fe,Cr)_2$ para o Zircaloy-4. Os precipitados são encontrados no interior e nos contornos de grãos. O tamanho e a distribuição dependem do tratamento térmico e do processo de fabricação ao qual a liga é submetida [17].

As ligas binárias Zr-1Nb são, igualmente, constituídas de uma matriz Zr- α contendo em média 0,5% de Nb em solução sólida e de precipitados Zr- β (contendo ~ 85% de Nb) cujo diâmetro é de, aproximadamente, 50 nm. As ligas Zr-2,5Nb utilizadas nos reatores CANDU são constituídas de uma matriz Zr- α com uma fase Zr- β cúbica de corpo centrado (contendo 20% de Nb) nos contornos de grãos. De acordo com os tratamentos térmicos subseqüentes, podem também conter precipitados Nb- β [17].

A tabela 2.2, a seguir, mostra as principais ligas de Zircaloy utilizadas em reatores nucleares e suas composições [17].

Tabela 2.2: Principais ligas de zircônio e suas composições [16].

| Elementos (% em massa) | Zircaloy-2 | Zircaloy-4 | Zr-1Nb | Zr-2,5Nb |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|-----------------|
| Estanho | 1,2-1,7 | 1,2-1,7 | | |
| Ferro | 0,07-0,2 | 0,18-0,24 | | |
| Cromo | 0,05-0,15 | 0,07-0,13 | | |
| Níquel | 0,03-0,08 | 0,007 máx. | | |
| Nióbio | - | - | 1 ± 0,15 | 2,4-2,8 |
| Oxigênio | 0,08-0,15 | 0,08-0,15 | | 0,09-0,13 |
| Nitrogênio | 0,008 máx. | 0,008 máx | | 0,008 máx |

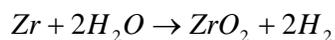
As ligas Zircaloy elucidadas, anteriormente, representam a geração passada. Desde 2002, uma nova geração de Zircaloy está entrando em uso nos reatores do mundo inteiro, após um período superior de cinco anos entre desenvolvimento e teste. Este desenvolvimento se deve à necessidade de melhorias nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão dos tubos de Zircaloy [18]. A tabela 2.3 mostra as principais ligas da nova geração de Zircaloy e suas composições.

Tabela 2.3: Composição em peso de ligas da nova geração de Zircaloy [19, 20].

| Elemento (% em massa) | M5 | Zirlo [19] | E635 [20] | E110 [20] |
|-----------------------------|---------|-------------|-----------|-------------|
| Nb | 1 | 1,02-1,04 | 0,95-1,05 | 0,95-1,05 |
| Sn | - | 0,96-0,98 | 1,20-1,30 | - |
| Fe | 300 ppm | 0,094-0,105 | 0,34-0,40 | 0,006-0,012 |
| Cr | - | 79-83 ppm | - | - |
| O, ppm | 1100 | 900-1200 | 500-700 | 500-700 |
| C, ppm | - | 60-80 | 50-100 | 50-100 |
| Si, ppm | - | < 40 | 50-100 | 50-100 |
| Ni, ppm | - | 22-30 | 30-60 | 30-60 |
| S, ppm | ≤ 10 | - | - | - |

2.3- Oxidação do Zircônio

Devido às condições de serviço no núcleo do reator como alta temperatura e pressão, as varetas de Zircaloy sofrem um processo de corrosão de acordo com a seguinte equação:



De acordo com o diagrama de fase Zr-O, em pressão de 1atm, a fase hexagonal compacta do zircônio, dissolve o oxigênio intersticialmente e a solubilidade do oxigênio varia de 28,6% at., até uma solubilidade máxima de 35% at. na temperatura eutética de 2065°C. Em temperaturas maiores que 400°C e, em baixas concentrações, o oxigênio ocupa os sítios intersticiais octaédricos, aleatoriamente [21].

Os compostos ZrO_{2-x} apresentam variações no grau de estequiometria, (onde $0 < x < 0,44$). Existem três fases de óxidos de zircônio: a fase γZrO_{2-x} , de estrutura cúbica, a fase βZrO_{2-x} , de estrutura tetragonal e a fase αZrO_{2-x} , de estrutura monoclinica. Um campo de duas fases $ZrO_2 + O(g)$ pode existir em composições acima de 66,6%at. [15] A figura 2.8 representa o diagrama de fase do Zr-O [15].

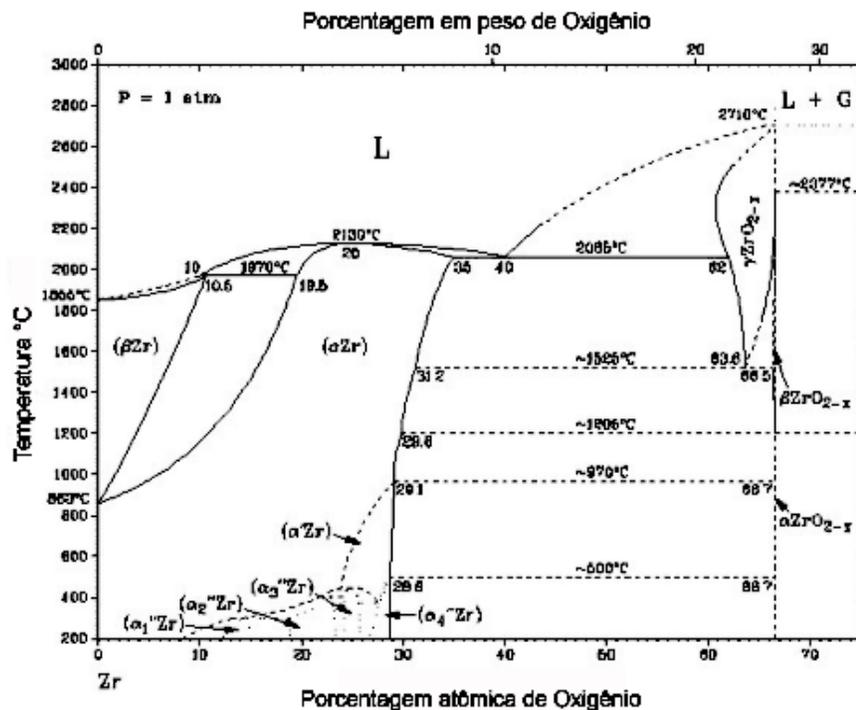


Figura 2.8: Diagrama de Fase Zr-O [15].

A geometria da célula unitária dos óxidos de zircônio é dada por [14]:

| βZrO_2 -tetragonal | αZrO_2 -monoclinico | γZrO_2 -cúbico |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------|
| $a = 3,60(5) \text{ \AA}$ | $a = 5,14(6) \text{ \AA}$ | $a = 5,09 \text{ \AA}$ |
| $b = -$ | $b = 5,21(2) \text{ \AA}$ | $b = -$ |
| $c = 5,17(9) \text{ \AA}$ | $c = 5,31(3) \text{ \AA}$ | $c = -$ |
| | $\beta = 99,22^\circ$ | |

As ligas de zircônio aplicadas em revestimento de combustíveis nucleares apresentam uma cinética de oxidação em alta temperatura em atmosfera oxidante (oxigênio, gás de dióxido de carbono ou vapor d'água) com regimes sucessivos. Para uma espessura de óxido inferior a uma espessura crítica, que varia de 2 a 3 μm , o crescimento do óxido é “parabólico” ou “cúbico”. Atingida certa espessura, denominada de “espessura de transição”, o regime se torna linear. Alguns autores observam uma sucessão de ciclos cúbicos antes da estabilização do regime linear [22-24].

A cinética de oxidação é dividida em dois períodos principais separados por uma transição: o regime parabólico ou cúbico, denominado por pré-transição e o regime linear, pós-transição.

No período de pré-transição, 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 protetiva, 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 protetiva e composta exclusivamente de cristalitos de ZrO_2 monoclinicos [25,26].

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 . No caso da primeira porção da curva (parábola) para o Zircaloy-4, o coeficiente de difusão do oxigênio no ZrO_2 , $D_0^{\text{ox}} = 1,563 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, difere do valor relatado por Piotrkowski et al. [23] da zircônia pura por um fator de 0,2. Os valores do coeficiente de difusão do oxigênio na fase $\alpha\text{Zr}_2\text{O}_3$ (hc), D_0^{α} , e os valores de concentrações na interface são os mesmos para aqueles determinados para o zircônio puro. O baixo valor do coeficiente de difusão, $D_0^{\alpha} = 1,061 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, em temperatura de 400°C , permite a aproximação para zero se comparado com o coeficiente de difusão do oxigênio no óxido [27].

A transformação microestrutural do ZrO_2 de grãos colunares grandes para grãos equiaxiais finos aumenta a área de contornos de grãos e/ou caminhos de difusão por circuitos curtos no ZrO_2 , o qual pode acelerar a difusão do íons de oxigênio [28].

Os grãos colunares crescem sob tensões compreensivas. A transformação de grãos colunares para grãos equiaxiais proporciona uma relaxação da tensão compressiva. Microporos induzidos pela transformação do óxido aceleram a corrosão. A transformação microestrutural está também associada a trincas no óxido. Quando microporos e trincas são induzidos, estes aceleram a corrosão [28].

A primeira camada de óxido formada gera um alto nível de tensão devido à diferença em volume entre o óxido e o metal, resultando em tensões compressivas no óxido e tensões trativas no metal subjacente. Estes elevados valores de tensão na interface podem explicar a presença de uma porção apreciável de zircônia tetragonal estabilizada por tensões compressivas no óxido perto da interface [24,25].

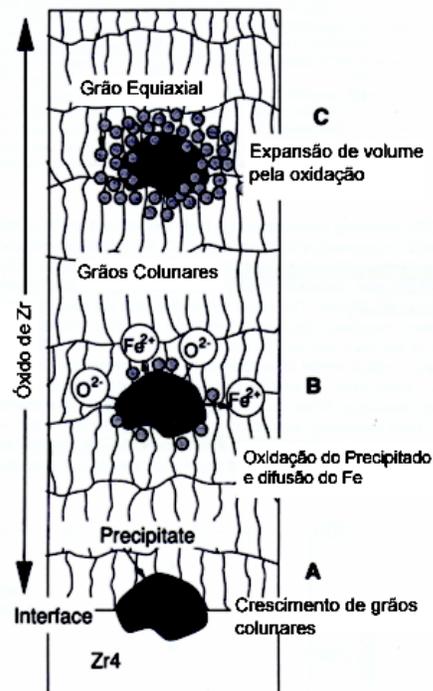
O Zircaloy-4 contém, tipicamente, estanho e oxigênio os quais estabilizam a fase α do zircônio e o ferro e o cromo que estabilizam a fase β . Entretanto, o ferro e o cromo se combinam com o zircônio formando compostos intermetálicos $Zr(Fe,Cr)_2$ [27].

Os precipitados também contribuem para a geração de tensões adicionais na camada de óxido. Quando a oxidação ocorre, os precipitados não são oxidados ao mesmo tempo que o metal. Primeiramente, eles são incorporados no óxido como precipitados intermetálicos, a fig 2.9, e, atingida uma certa distância da interface metal-óxido, são progressivamente oxidados [28]. Desta maneira, o Fe, o Cr e o Zr dos compostos intermetálicos são oxidados na camada de ZrO_2 . Parte se difunde no ZrO_2 , são oxidados e transformados em óxido de Fe e óxido de Cr (B fig 2.9). O volume destes elementos é expandido, obedecendo à razão de Pilling e Bedworth [29 apud 28], como mostra a tabela 2.4.

Tabela 2.4: Razão de Pilling – Bedworth (RPB) do Zr, Fe e Cr [28].

| Metal | Óxido | RPB |
|-------|--------------------------------|------|
| Zr | ZrO ₂ | 1,56 |
| Fe | FeO | 1,68 |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,14 |
| | Fe ₃ O ₄ | 2,10 |
| Cr | Cr ₂ O ₃ | 2,07 |

Quando a expansão de volume ocorre na ZrO₂, a camada de ZrO₂ é destruída pelas altas tensões locais e ocorre a transformação para finos grãos equiaxiais. (C na Fig 2.9) [28].

Figura 2.9: Ilustração esquemática para o papel do precipitado de ZrO₂ incorporado [28].

A transição cinética corresponde à transformação de fase do ZrO_2 tetragonal para monoclinico, começando pela interface externa. Esta transformação ocorre quando as tensões não são elevadas o suficiente para estabilização da fase tetragonal. Correspondendo ao fim da oxidação para alguns precipitados que não produzem mais tensões adicionais nos óxidos devido à expansão de volume. A zircônia tetragonal é então transformada na fase monoclinica. Durante a transição, na região externa do óxido, parte da zircônia tetragonal não é submetida à transformação de fase para estrutura monoclinica. Esta fase tetragonal, provavelmente, resultante da oxidação do zircônio proveniente dos precipitados é estabilizada quimicamente pela presença do ferro e do cromo na rede cristalina [30].

O tratamento termomecânico durante a fabricação dos tubos de Zircaloy também afeta a composição e o tamanho dos precipitados. Os precipitados que são muito pequenos são rapidamente oxidados, diminuindo o período de pré-transição. Por outro lado, grandes precipitados demoram mais para serem oxidados, mas são menos efetivos na estabilização da zircônia tetragonal. As ligas de zircônio podem melhorar sua resistência à corrosão de acordo com o tamanho dos precipitados [30].

A resistência à corrosão dos tubos de Zircaloy-4 depende da composição química e das condições de fabricação. Por exemplo, Sn e Si, são importantes elementos para controlar a resistência à corrosão do Zry-4, já que o estanho estabiliza o ZrO_2 monoclinico. A condição de tratamento térmico no processo de fabricação é outro fator importante para a resistência à corrosão. Os precipitados intermetálicos no Zry-4, $Zr(Cr,Fe)_2$, que são incorporados no óxido durante o processo de corrosão, são oxidados parcialmente de acordo com a pressão parcial do oxigênio [28]. Zircaloys ricos em Nb são eficientes no aumento da resistência à corrosão, já que o Nb reduz a quantidade de ZrO_2 tetragonal, responsável pela formação de trincas quando se torna instável, transformando-se em ZrO_2 monoclinico [31]. O ítrio estabiliza a zircônia e sua transformação estrutural pois, atrasa a transição da fase tetragonal para monoclinica, diminuindo as tensões nos óxidos. Desta maneira, o crescimento do filme de óxido

crescerá de forma compacta e a difusão do oxigênio será menor e conseqüentemente a taxa de oxidação será reduzida [32]. O tamanho de grão do ZrO_2 também é um importante parâmetro para a estabilização da fase tetragonal na camada de óxido, pois existe um tamanho de grão crítico, cerca de 30nm, o qual acima deste o ZrO_2 tetragonal é instável [33].

2.4- Interação H-Metal

O hidrogênio encontra-se sob diferentes formas na estrutura dos metais, tais como: solução sólida, seja sob a forma atômica (H), ou ligado a defeitos como as discordâncias, vazios, precipitados e partículas de segundas fases [34-37]. O hidrogênio também pode se encontrar 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 (H_xMe) [38].

No sistema metal-hidrogênio, todos os tipos de ligações químicas são realizadas: iônica, covalente e metálica. Muitos compostos sólidos inorgânicos, formados pela combinação direta de um elemento químico metálico (ou composto) com o hidrogênio, são chamados hidretos, os quais são tradicionalmente classificados de acordo com a ligação química entre os elementos e o hidrogênio [39].

Nos metais, o hidreto é caracterizado por uma ocupação ordenada dos sítios intersticiais da rede cristalina pelos átomos de hidrogênio. Devido à natureza metálica da ligação, a estrutura ordenada é estável numa faixa em torno de uma composição estequiométrica. Nos hidretos, os sítios intersticiais da rede metálica são ocupados por átomos de hidrogênio aleatoriamente em temperaturas elevadas e em alguns caminhos preferenciais em temperaturas baixas, ou seja, a distribuição dos átomos de hidrogênio em solução sólida se torna ordenada conforme a temperatura é diminuída [39].

Em alguns casos, a rede metálica se submete a uma mudança estrutural a fim de acomodar intersticialmente um grande número de átomos de hidrogênio. Desta maneira, uma variedade de fases pode existir nos sistemas binário metal-hidrogênio. A formação de hidreto, em metais e ligas metálicas, ocorre efetivamente quando a solubilidade do hidrogênio aumenta expressivamente [39]. Conseqüentemente, ocorre uma expansão na rede metálica para acomodação dos hidretos visto que o volume de uma célula de hidreto é maior do que o volume da célula da rede metálica.

A figura 2.10 mostra os sítios de ocupação do hidrogênio em três principais estruturas cristalinas: cúbica de fase centrada (cfc), hexagonal compacto (hc) e cúbico de corpo centrado (ccc). O hidrogênio se localiza nos interstícios tetraedrais ou octaedrais da rede cristalina, sendo que em alguns sistemas é encontrada ocupação em ambos os sítios. 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) [39,40].

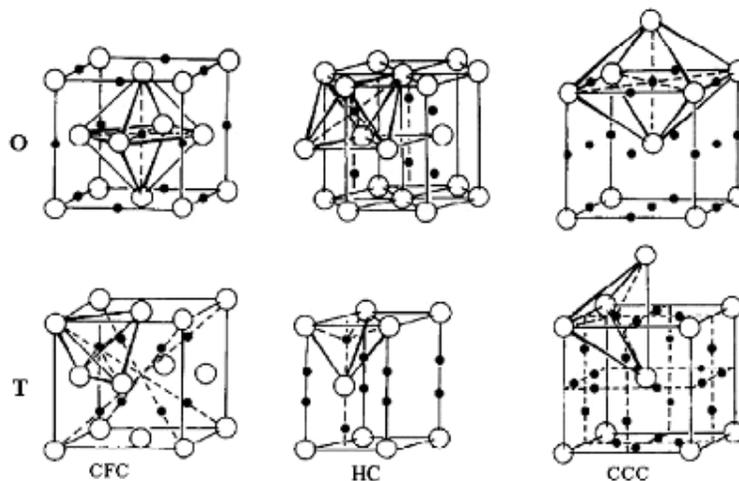


Figura 2.10: Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) para o hidrogênio nas estruturas cristalinas metálicas cfc, hc e ccc [39].

Na interação H-Metal, onde a superfície do metal se encontra em contato direto como o gás H_2 , o processo que ocorre é a dissolução do gás no metal, ou seja, a absorção dos átomos deste gás na superfície metálica. Em condições de operação

de contato direto com a água sob uma pressão P , a uma dada temperatura T , o processo que ocorre é a dissociação da molécula diatômica H_2 , da molécula complexa H_2O , sendo o H_2 , o gás que está em contato direto com o metal e a reação entre o gás e o metal descrita como [40]:



A figura 2.11 mostra esquematicamente o mecanismo de absorção do hidrogênio na superfície metálica [40]:

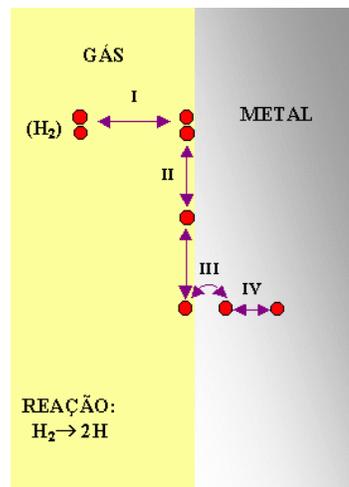


Figura 2.11: Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal [40].

Podemos definir as equações de reação para cada etapa de reação [40]:

- (I) Adsorção física
- (II) Adsorção química dissociativa
- (III) Penetração através da superfície
- (IV) Difusão no metal

2.4.1- Difusibilidade do Hidrogênio

No processo de absorção de gases em metais, no qual a difusão é a etapa controladora da velocidade da reação, é necessário o conhecimento do perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal, $c(x,y,z)$ e sua dependência com o tempo de reação, t , ou seja, $c(x,y,z,t)$. 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 iniciais (distribuição uniforme ou não da concentração) e da geometria do corpo sólido [40].

A primeira lei de Fick trata da concentração entre o gradiente de concentração, c , e o fluxo, J , de átomos transportados. No caso mais simples de uma única dimensão, x , a relação que se segue é:

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

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 [40].

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 não estacionário. 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:

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

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

2.4.2- Teste Eletroquímico de Permeação de Hidrogênio

Métodos eletroquímicos utilizados para a investigação do sistema metal-hidrogênio são melhores que outras técnicas devido ao seu procedimento simples e sua flexibilidade voltada para variações de condições experimentais, possibilitando o estudo da difusão, permeação e solubilidade do hidrogênio em metais como o zircônio e suas ligas [41].

A seguir, é apresentada uma técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio: o método degrau-potenciostático, baseado nas técnicas desenvolvidas por Boes e Züchner [41]. A evolução do perfil de concentração de hidrogênio, gerado através da espessura da amostra por este método, é mostrado na figura 2.12 [42].

O método degrau-potenciostático, usado no seguinte trabalho, se baseia em um fluxo constante de hidrogênio, através da aplicação de uma corrente catódica constante, iniciando-se em $t = 0$, que é estabelecido em um lado da amostra, o qual denomina de lado de geração de hidrogênio. Enquanto que, no outro lado, onde é feita a detecção de hidrogênio, a $t > 0$ mede-se a diferença de potencial a partir do circuito aberto. Com a chegada do H na superfície da amostra, após difundir-se através do metal, ele altera a diferença de potencial, ddp, anteriormente em equilíbrio, na mesma

proporção do aumento da concentração de hidrogênio. A variação do potencial, ΔE (mV/ECS) entre amostra e o eletrodo de referência, é medido como uma função do tempo no compartimento oposto [43].

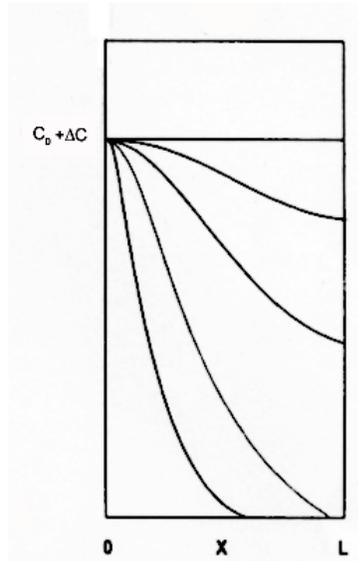


Figura 2.12: Diagrama esquemático do perfil de geração de hidrogênio obtido em técnicas de permeação eletroquímicas pelo método degrau-potenciostático [42].

O perfil de concentração de hidrogênio pela espessura da amostra, L , é definido, para a técnica de degrau potenciostático, pelas seguintes condições iniciais de contorno:

$$\text{Em } t=0 \quad C = C_0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq L$$

$$\text{Para } t > 0 \quad C_L(t) = C_1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)_{x=L} = 0$$

Onde t = tempo; C = concentração de hidrogênio; C_0 = concentração de hidrogênio inicial; L = espessura total da amostra; x = dimensão pela espessura da amostra e C_1 é a constante do estado estacionário da concentração de hidrogênio.

A concentração de hidrogênio que satisfaz estas condições pode ser descrita como [41]:

$$C(x, t) = C_L + \Delta C \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{2n+1} \times \text{sen} \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right) \right) \quad (6)$$

Onde D é o coeficiente de difusão na liga e $n = 1, 2, 3, \dots$

A dependência com o tempo da concentração de hidrogênio, na superfície de detecção oposta à da geração de hidrogênio, é dada por [43]:

$$C_L(t) = C_0 + \Delta C \left(1 - \left(\frac{4}{\pi} \right) \sum_0^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{2n+1} \right) \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right) \right) \quad (7)$$

A correlação entre a variação de concentração de hidrogênio e a diferença de potencial medida durante o teste é dada pela Lei de Nerst [43].

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln C_L(t) \quad (8)$$

Onde E_0 é uma constante relacionada com $C_L(t)$, R é a constante dos gases, F é a constante de Faraday, T é a temperatura (K).

Combinando as equações (7) com (8), pode-se obter a seguinte equação:

$$E(t) = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_0} \sum_0^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{2n+1} \right) \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right) \right) \quad (9)$$

A curva experimental obtida por um teste de permeação de hidrogênio utilizando a técnica degrau-potenciostático é representada na figura 2.13. Esta curva é descrita pela equação (9) [43].

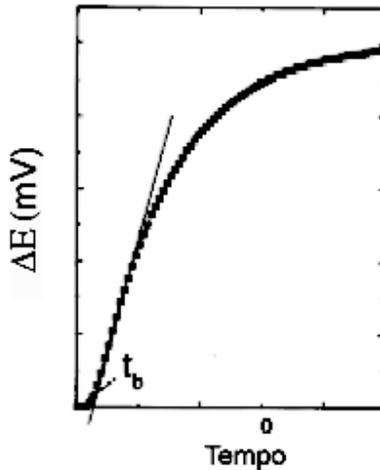


Figura 2.13: Curva Potencial versus Tempo resultante de um teste de permeação de hidrogênio pelo método degrau-potenciostático, mostrando a determinação de t_b , de acordo com a equação (9) [43]

A forma mais adequada para se determinar a difusibilidade do hidrogênio a partir de uma curva de permeação é através do ajuste da curva experimental em relação à curva construída através da equação (9) [43]. O coeficiente de difusão pode ser determinado através da equação (10), onde se obtém t_b através da tangente ao ponto de inflexão da curva, como mostrado na figura 2.13.

$$D = \frac{0,76 L^2}{\pi^2 t_b} \quad (10)$$

Quando ocorre formação de hidreto durante um teste de permeação de hidrogênio, a curva experimental desvia da forma sigmoide perfeita. A figura 2.14 mostra duas curvas, uma sigmoide perfeita e outra com desvio na curva caracterizando a formação de hidreto.

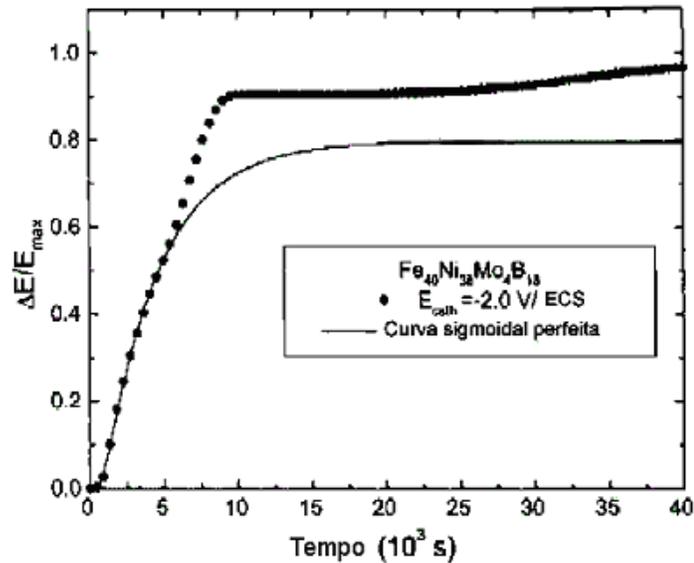


Figura 2.14: Curvas de permeação de hidrogênio obtidas em temperatura de 40°C, para a liga metálica amorfa $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$, utilizando um carregamento de potencial catódico de -2000mV/ECS [43].

No teste de permeação degrau potencioestático, quando as amostras estão sujeitas a elevados níveis de carregamento catódico, um segundo estágio bem definido, também sigmoidal, é observado sobreposto na curva básica. Este desvio se deve a nucleação e crescimento de uma camada de hidreto, a partir da superfície da amostra. Durante o crescimento da camada de hidreto, a ddp permanece invariante com o tempo. Quando a amostra é totalmente transformada em hidreto, a difusão volta a ocorrer [42].

Como, na técnica degrau potencioestático, não há extração forçada de hidrogênio no lado de detecção, existe um crescimento no acúmulo de hidrogênio por todo o volume da amostra. Sob condições de formação de hidreto, leva-se a formação de uma camada de hidreto com $x = 0$. Esta camada cresce e, com o tempo, avança pela amostra para a face oposta [42].

Durante o crescimento da camada de hidreto, a ddp não varia com o tempo, indicando que todo o hidrogênio atômico que entra no material é consumido para a

formação da fase β . A partir do momento que esta transformação para a fase β está completa, a permeação começa a ocorrer via a esta fase [42].

A figura 2.15, a seguir, mostra o diagrama esquemático da evolução do perfil de concentração do hidrogênio, sob condições de formações de hidreto, utilizando a técnica degrau potenciostático [43].

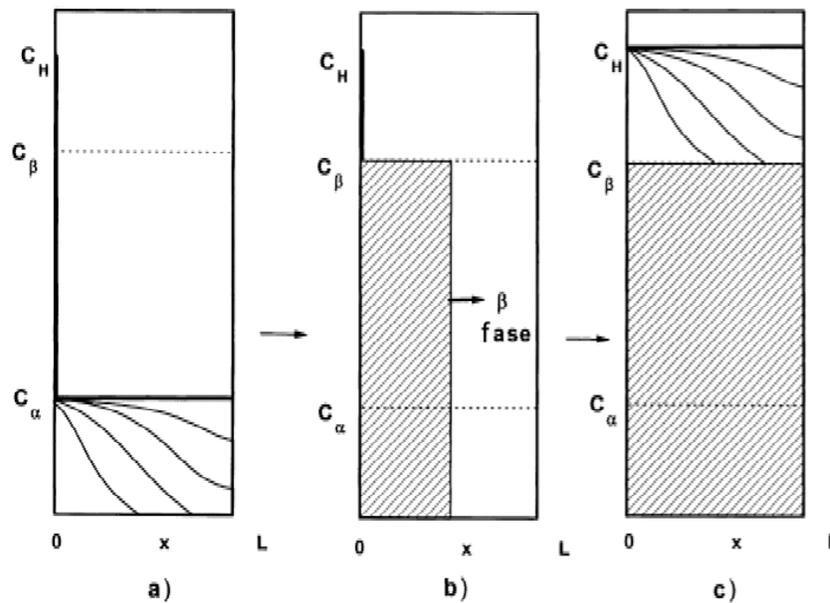


Figura 2.15: Evolução do perfil de concentração de hidrogênio através da espessura da amostra para teste de permeação eletroquímica degrau potenciostático. A, indica a permeação de hidrogênio pela fase α ; B, o início da formação da fase β e C, tempo longo de teste [43]

2.4.3- Teste de Dessorção à Temperatura Programada

A interação do hidrogênio com a matriz metálica pode ser estudada utilizando a técnica da dessorção à temperatura programada. A quantidade de hidrogênio aprisionada na matriz metálica e a energia de dissociação do hidrogênio dos sítios aprisionadores pode ser medida [44].

Existem muitos tipos de defeitos estruturais que agem como sítios aprisionadores de hidrogênio como: contornos de grãos, defeitos pontuais, discordâncias, entre outros. Além disso, uma grande quantidade de hidrogênio pode estar contida no metal na forma de hidreto. Pela técnica da dessorção à temperatura programada, podem-se separar os eventos que acontecem quando se tem a retirada do hidrogênio do metal, ou seja, pode-se saber a quantidade de hidrogênio aprisionada nos hidretos e/ou nos sítios aprisionadores, além da energia de dissociação do hidrogênio dos hidretos e de cada sítio aprisionador [44].

A reação de evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo termicamente ativado e a derivada da taxa de evolução do hidrogênio é dada pela equação (11) [44]:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde:

$$x = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Onde N_0 é a quantidade de hidrogênio em um sítio aprisionador em $t = 0$, N é a quantidade de hidrogênio em um sítio aprisionador em $t \neq 0$, T é a temperatura em Kelvin, R é a constante dos gases (8,31 J/mol.K) e A é uma constante da reação [44].

Se uma amostra carregada com hidrogênio é aquecida a uma taxa de aquecimento constante ϕ , a taxa de evolução do hidrogênio aumentará de acordo com a temperatura, já que reação de evolução do hidrogênio dos sítios aprisionadores é um processo termicamente ativado. Entretanto, a quantidade de hidrogênio remanescente nos sítios aprisionadores decresce depois de ser atingido um valor máximo. Então, quando a curva da taxa de evolução do hidrogênio versus temperatura é traçada, esta terá a forma de um pico. Se existirem mais de um tipo de sítio aprisionador no material, mais de um pico poderá aparecer como resultado do teste da

dessorção à temperatura programada. A temperatura do pico é relacionada com a energia de um determinado sítio aprisionador e pela taxa de aquecimento. A altura do pico depende da quantidade de hidrogênio aprisionada dentro do sítio aprisionador. Então a posição de um pico associado a um determinado sítio aprisionador pode ser comparada com a posição deste pico em diferentes taxas de aquecimento [44].

A energia de dissociação do hidrogênio de um determinado sítio aprisionador é obtida da relação entre a taxa de aquecimento ϕ e a temperatura máxima do pico T_p . Através da equação (11), admitindo um taxa de evolução de hidrogênio máxima, tem-se que [44]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{E\phi}{RT^2} - A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \frac{dx}{dt} = 0 \quad (12)$$

Onde $T = T_0 - \phi t$, sendo T_0 a temperatura inicial.

Da equação (12), a temperatura máxima do pico T_p pode ser escrita como:

$$\frac{E\phi}{RT^2} = A \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad (13)$$

Pela equação (13), a temperatura máxima do pico decresce com o aumento da taxa de aquecimento, podendo-se, então, obter equação (14):

$$\frac{\ln(\phi/T_p^2)}{1/T_p} = -\frac{E}{R} \quad (14)$$

A energia de dissociação do hidrogênio de um sítio aprisionador é calculada pela inclinação da reta $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ através da mudança da temperatura máxima do pico com a taxa de aquecimento [44].

2.5- Sistema Zircônio-Hidrogênio

Durante a operação do reator nuclear, os tubos de Zircaloy são submetidos à oxidação na sua camada externa como resultado do contato com a água de resfriamento em temperatura próxima a 350°C, ocorrendo a seguinte reação:



Apesar da presença do óxido agir como uma barreira para o ingresso do hidrogênio no tubo de revestimento, uma fração de hidrogênio, proveniente da reação acima, permeia através da camada de óxido formada e é absorvido no metal [18].

Nos metais que ocorrem diferentes transformações alotrópicas, a estabilidade relativa destas fases é afetada pela dissolução do hidrogênio. No sistema Zr-H, a temperatura de transição hc-ccc é diminuída pela dissolução do hidrogênio, formando uma fase ccc (β), correspondente à fase de alta temperatura da reação eutetóide entre a fase hc (α) e a fase cfc (δ) de estrutura CaF_2 [39], tal como mostra diagrama de equilíbrio de fases para Zr-H, em pressão de 1atm, da figura 2.16 [39].

Considerando uma isoterma a 100°C. No início da hidrogenação, o hidrogênio ocupa os sítios intersticiais tetraedrais da rede hc do Zr e forma uma solução sólida intersticial α -Zr que apresenta uma concentração máxima de $\text{H/Zr} \approx 0,01$. Com o aumento da concentração, ocorre a precipitação da fase hidreto δ . As distorções da rede cristalina são minimizadas pela ocupação apenas parcial dos sítios intersticiais. As duas fases coexistem até que toda a fase α se converta em δ em torno de $\text{H/Zr} \approx 1,7$. Após completa formação de δ , mais absorção de hidrogênio causa um aumento linear no parâmetro da rede cfc do hidreto, até $\text{H/Zr} \approx 1,8$. Acima desta concentração de hidrogênio, inicia-se uma transição de fase $\delta \rightarrow \epsilon$, que corresponde a uma transição do tipo cúbica \rightarrow tetragonal ($c/a=1,1$), provocada pela presença do hidrogênio nos interstícios remanescentes da rede cfc. Em torno de $\text{H/Zr} \approx 1,9$, a transição $\delta \rightarrow \epsilon$ é

completa, e a fase ϵ se estende até próximo da estequiometria ZrH_2 , quando a razão c/a se aproxima de 1 [45].

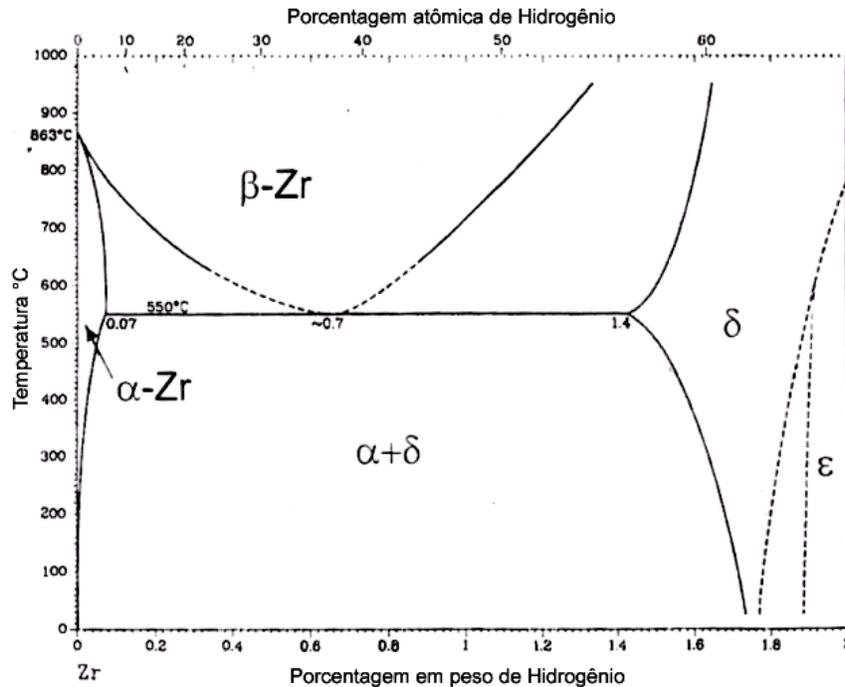


Figura 2.16: Diagrama de fases Zr-H [39]

O diagrama de fase do sistema binário Zr-H, proposto por Beck [46 apud 47], em 1962, consiste de duas formas alotrópicas do Zircônio, α -Zr (hc) e β -Zr (ccc); duas fases estáveis de hidretos, δ -hidreto (cfc) e ϵ -hidreto (tfc), e uma fase metaestável, γ -hidreto (tfc), que pode existir em temperaturas mais baixas na região de fase ($\alpha+\delta$). Entretanto, para zircônio de baixa pureza (< 99,8% em peso), assim como para ligas de zircônio – hc, não houve nenhuma evidência experimental da estabilidade da fase γ -hidreto e nem mesmo a existência de uma transformação eutetóide do tipo ($\alpha+\delta$) \rightarrow γ . Enquanto que, para zircônio de alta pureza, houve uma evidência experimental de uma reação em torno de 250°C. Ligas de Zr-2,5%Nb de tubos pressurizados com hidretos pré-existent também sofreram transformação no intervalo de temperatura

de 170 a 220°C. Para o Zircaloy-4, assim como para o zircônio- α de baixa pureza, a fase γ -hidreto não apresenta estabilidade. Em geral, a fase γ -hidreto não se apresenta em equilíbrio quando estão presentes elementos α -estabilizadores como, por exemplo, O, Hf e Sn [47].

A maioria do hidrogênio absorvido precipita-se como hidreto na forma de plaquetas, estrias ou agulhas. A orientação dos hidretos precipitados é dependente da textura do tubo e do estado de tensão, contudo, a maioria dos hidretos é orientada na direção circunferencial do tubo devido à sua orientação cristalográfica preferencial [18].

A geometria da célula unitária dos hidretos é dada por: [14]

| δ -hidreto (cfc) | ϵ -hidreto (tfc) | γ -hidreto (tfc) |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| a = 4,77(7) Å | a = 3,53(6) Å | a = 4,58(6) Å |
| b = - | b = - | b = - |
| c = - | c = 4,44(0) Å | c = 4,94(8) Å |

A solubilidade sólida terminal do hidrogênio para o zircônio, Zircaloy-2 e Zircaloy-4, na fase α , em temperatura abaixo de 550°C, é dada pela equação (15) [48]:

$$C_H = 9,9 \times 10^4 \cdot \exp(-8250 / RT) \text{ ppm} \quad (15)$$

Sendo R = 1,987 cal /mol.K

De acordo com a equação (15), em temperatura ambiente de 25°C, $C_H = 0,09$ ppm e, em temperatura de 320°C, $C_H = 90$ ppm.

Porém, esta equação é afetada pelos aspectos microestruturais como tamanho de grão e grau de encruamento [48].

2.5.1- Mecanismo de absorção do hidrogênio

O hidrogênio se difunde pelo óxido através das microtrincas geradas durante o crescimento da camada de ZrO_2 devido à transformação do ZrO_2 tetragonal em ZrO_2 monoclínico. Estas microtrincas promovem o rápido transporte do hidrogênio pela camada de óxido. O hidrogênio se difunde também via poro seguindo os contornos de grãos do óxido. Os precipitados intermetálicos agem como aprisionadores de hidrogênio, atrasando assim, a difusão deste pela camada de óxido, até atingir a matriz metálica [49].

A figura 2.17 mostra um diagrama esquemático do papel dos precipitados intermetálicos e microtrincas no mecanismo de transporte do hidrogênio no Zircaloy.

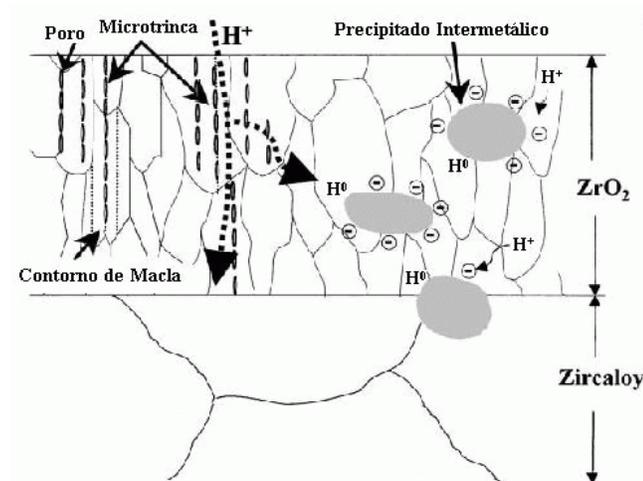


Figura 2.17: Diagrama esquemático do papel dos precipitados e microtrincas no processo de transporte do hidrogênio. Figura adaptada [49]

De acordo com LIM et al. [49], a difusibilidade do hidrogênio no Zircaloy-4 é $D=1,51 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e o tamanho de grão médio da matriz de zircônio é $17,6 \text{ }\mu\text{m}$.

2.5.2- Fragilização pelo Hidrogênio

Pequenas quantidades de hidrogênio podem produzir fragilização severa em diversos metais. Os metais ccc e hc são os mais suscetíveis a fragilização pelo hidrogênio. Este fenômeno se caracteriza pelo rápido crescimento e propagação de trincas sob uma tensão aplicada, ocorrendo fratura frágil catastrófica nos materiais originalmente dúcteis [50].

Um conceito comumente aceito sobre a fragilização por hidrogênio é a precipitação do hidrogênio monoatômico em microporos internos sob a forma de hidrogênio molecular. Estes poros podem ser poros reais, microtrincas ou talvez simples regiões de elevada densidade de discordâncias [51]. À medida que o hidrogênio se difunde para dentro dos poros, ocorre um aumento de pressão que leva à fratura [50].

As teorias mais recentes de fragilização consideram que o hidrogênio se comporta como um próton, ligando-se covalentemente aos átomos metálicos e enfraquecendo as ligações entre os átomos do metal, diminuindo, desta forma, a resistência mecânica nas regiões de elevada concentração de hidrogênio, o que possibilita a propagação das trincas [40]. A presença de lacunas na rede cristalina favorece a formação de “clusters” H-Lacuna. No metal cfc, por exemplo, uma lacuna é cercada de 6 átomos de hidrogênio, igualmente como ocorre na matriz hc.

O micromecanismo de fratura no Zircaloy-4 contendo hidretos é fortemente dependente do teor de hidrogênio. Para baixas concentrações de hidrogênio, ocorre fratura dúctil e o mecanismo de fratura é a formação e o coalescimento de lacunas. Com alto teor de hidrogênio são apresentadas áreas frágeis, indicando fratura através dos hidretos [35].

A maioria dos hidretos metálicos formados são frágeis. Portanto, quando estes são formados em metais dúcteis, um campo de tensão é gerado resultando na formação de trincas no metal para o alívio destas tensões [34].

Uma outra fonte de fragilização dos tubos de Zircaloy é a formação de compostos intermetálicos como estrutura de fases de Laves.

As fases de Laves são uma família de estruturas politípicas, ou seja, estruturas diferentes de igual composição que possuem vizinhanças atômicas semelhantes. As fases de Laves têm fórmula aproximada AB_2 e cristalizam em estruturas do tipo: cúbica C15 (fase protótipo $MgCu_2$, grupo espacial 225), hexagonal C14 (fase protótipo $MgZn_2$, grupo espacial 197) e hexagonal C36 (fase protótipo $MgNi_2$, grupo espacial 194) [45].

Os sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio nas fases de Laves, AB_2 , são sítios tetraedrais formados por: dois átomos de A e dois átomos de B (sítio A_2B_2) ou por um átomo de A e três de B (sítio AB_3) ou por quatro átomos de B (sítio B_4). Existem 17 sítios intersticiais por fórmula: 12 sítios A_2B_2 , 4 sítios AB_3 e 1 sítio B_4 [52].

O interesse no estudo de hidretos metálicos de Zr, de composto intermetálico do tipo AB_2 , onde $A = Zr$ e $B = Ni, V, Mn, Cr, Fe, Co$, entre outros, é devido à alta capacidade de armazenamento de hidrogênio [53].

A máxima quantidade de hidrogênio que o $Zr(Fe,Cr)_2$ pode absorver é menor se comparada com o $Zr_2(Fe,Ni)$. Isto porque a molécula de $Zr(Fe,Cr)_2$ só pode absorver no máximo 3 átomos de hidrogênio, enquanto que, o Zr_2Fe e o Zr_2Ni absorvem 3 e 4,5 átomos de hidrogênio, respectivamente [39], o que é muito maior do que a capacidade do Zr puro.

Alguns exemplos de compostos intermetálicos de Zr como: $ZrCo_2$, $ZrCr_2$ (alta temperatura), $ZrFe_2$, $ZrMnNi$, $ZrV_{0,5}Ni_{1,5}$, $ZrMo_2$, ZrV_2 , ZrW_2 , possuem estrutura do tipo cúbica C15 e os compostos $ZrAl_2$, $ZrCr_2$ (baixa temperatura), $ZrMn_2$, Zr_2VCo_3 , possuem estrutura do tipo hexagonal C14 [54]. A estrutura das fases C15 e C14 são mostrada na figura 2.18 [45].

Os precipitados $Zr(Fe,Cr)_2$ são acomodados no filme de óxido em estado não oxidados e são oxidados posteriormente de forma gradual [49,55]. Os precipitados reagem com os íons de hidrogênio agindo como sítios aprisionadores. Pode-se

concluir, então, que os precipitados no estado metálico têm uma grande afinidade eletrônica com o hidrogênio e por isso, o hidrogênio absorvido no óxido é aprisionado nos precipitados e espécies com grandes frações de precipitados possuem baixos coeficientes de difusão [49].

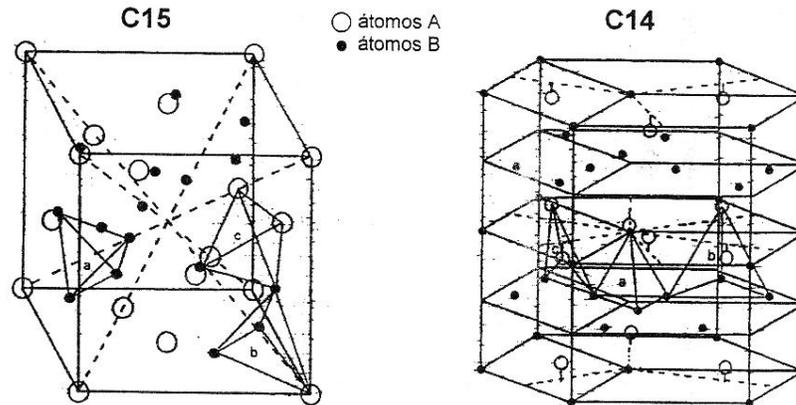


Figura 2.18: Estrutura de fases de Laves C15 e C14 mostrando os sítios tipo B_4 (a), AB_3 (b) e A_2B_2 (c) [45].

2.6- Efeitos da Irradiação no Zircaloy

Um efeito induzido pela irradiação no Zircaloy é a amorfização dos precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ no Zircaloy-4.

A amorfização depois da irradiação de nêutrons sempre é observada com a difusão do Fe. Uma força motriz para a transformação amorfa pode ser proposta pela mudança da composição induzida pela irradiação [56,57]. Existem dois vales eutéticos na parte rica em Zr dos diagramas de equilíbrio binários do Zr-Cr e Zr-Fe. A difusão do Fe e Cr dos precipitados para a matriz leva a composição química dos precipitados a se aproximar da composição eutética, o que facilita a transição cristalina para a eutética. A amorfização começa na superfície dos precipitados e atinge progressivamente o centro. Isto porque, no interior dos precipitados, a dose de irradiação produzida intersticialmente não afeta a estequiometria dos precipitados [57].

A transformação amorfa pode ser considerada como uma transformação de fase induzida pelo excesso de energia livre devido à acumulação de defeitos pontuais, e a mudança (transformação) química é ocasionada pela quebra do equilíbrio químico depois da transformação de fase amorfa no cristal [57].

Outro efeito que também é induzido pela irradiação é o aumento da solubilidade do hidrogênio no Zircaloy-4, ou seja, aumento da solubilidade sólida terminal. Isto se deve ao fato da interação entre os defeitos, causados pela irradiação, e os átomos de hidrogênio. Os defeitos agem como aprisionadores de hidrogênio [58].

2.7- Diagrama E - pH do Zircônio

A figura 2.19 mostra o diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Zr/H₂O a 25°C.

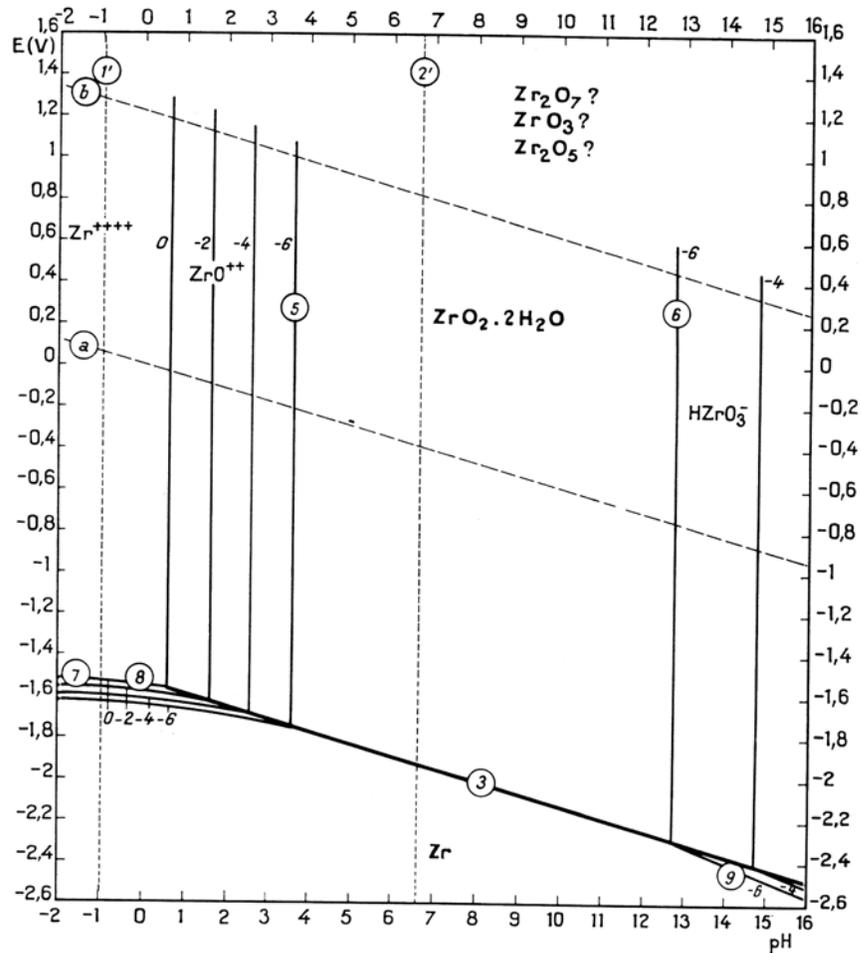


Figura 2.19: Diagrama de equilíbrio Potencial –pH para o sistema zircônio – água a 25°C [59].

O diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Zr/H₂O, a 25°C, apresenta três domínios de estabilidade termodinâmica do zircônio: domínio de imunidade, domínio de corrosão e domínio de passivação. No domínio de imunidade, o zircônio é, termodinamicamente, estável; no domínio de corrosão, o zircônio se apresenta na forma de íons (Zr⁺⁺⁺, ZrO⁺⁺ e HZrO₃⁻) e, no domínio de passivação, o zircônio se apresenta na forma de óxido (ZrO₂.2H₂O). A figura 2.20 representa as condições teóricas de imunidade, corrosão e passivação.

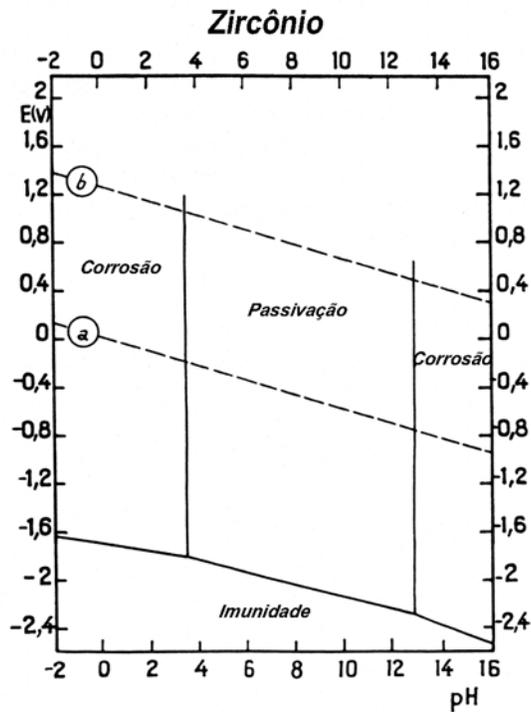
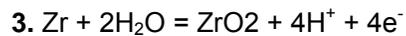
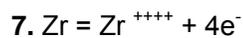


Figura 2.20: Condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do zircônio em 25°C [59]

As reações eletroquímicas envolvendo o zircônio e suas condições de equilíbrio serão descritas abaixo com as suas respectivas numerações apresentadas pelo diagrama de equilíbrio Potencial –pH para o sistema zircônio – água a 25°C, representado pela figura 2.19 [59].



$$E_0 = -1,553 - 0,0591 \text{ pH}$$



$$E_0 = -1,539 + 0,0148 \log (\text{Zr}^{++++})$$



$$E_0 = -1,570 - 0,0295 \text{ pH} + 0,0148 \log (\text{ZrO}^{++})$$



$$E_0 = -1,276 - 0,0740 \text{ pH} + 0,0148 \log (\text{HZrO}_3^-)$$

Para a reação $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$:

$$E_0 = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log P_{\text{H}_2}$$

Considerando $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, tem-se:

$$E_0 = 0,000 - 0,0591 \text{ pH}$$

3- Materiais e Métodos

As amostras estudadas no presente trabalho, Zircaloy-4 e M5, recebidas pelas INB (Indústrias Nucleares do Brasil), foram adquiridas na forma de tubos, apresentando as dimensões descritas pela tabela 3.1:

Tabela 3.1: Dimensões dos tubos Zircaloy-4 e M5.

| | Diâmetro Interno (mm) | Diâmetro Externo (mm) | Comprimento (mm) |
|------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| Zircaloy-4 | 8,45 | 9,3 | 150 |
| M5 | 9,45 | 10,55 | 150 |

Os tubos das duas amostras foram cortados longitudinalmente, abertos e prensados de modo a ficarem planificados na forma de chapa.

Tabela 3.2: Composição em Peso das ligas Zircaloy-4 e M5 (cedida pela INB).

| | Nb | Sn | Fe | Cr | O | S | Zr |
|------------|--------|-------|---------|-------|----------|----------|-----|
| Zircaloy-4 | 0,01 % | 1,5 % | 0,2 % | 0,1 % | 0,1 % | - | Bal |
| M5 | 1 % | - | 300 ppm | - | 1100 ppm | ≤ 10 ppm | Bal |

3.1- Difração de Raios-X

Os testes de raios-X foram realizados com o objetivo de caracterizar cristalograficamente as amostras de Zircaloy e observar o aparecimento de novas fases e mudanças no parâmetro cristalinos das amostras submetidas à hidrogenação.

As identificações das fases foram feitas com a utilização dos programas Powdercell e Celref e da base de dados do Pearson's Handbook [14]. A difração de raios-X foi realizada num difratômetro Miniflex da marca Rigaku com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5405$), instalado no Laboratório de Núcleo de Catálise da COPPE (NUCAT).

As condições para os testes de difração de raios-X foram para o ângulo de 2θ , um intervalo de 20 a 95°, passo de 0,05° e tempo de contagem de 5 segundos para cada ângulo.

3.2- Metalografia

Para a caracterização microestutural das amostras, foram feitas análises no microscópio ótico, modelo OLIMPUS BX60M, e microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DSM940A da Zeiss. A utilização do MEV permitiu uma observação mais precisa dos contornos de grãos.

Para tal, as amostras foram polidas mecanicamente até lixa 600 de SiC. Posteriormente, polimento químico em 250 ml de H_2O , 20 ml HNO_3 65% e 2-3 ml de HF 48% por 5 min e, finalmente, ataque químico com 20 ml de glicerol, 20 ml HNO_3 65% e 2-3 ml de HF 48% aplicado com a ajuda de algodão por 5 s [60].

Vale ressaltar que diferentes ataques e polimentos foram testados para ambas amostras, porém a maioria se mostrou ineficaz para a revelação da microestrutura, sobretudo para o Zircaloy-4.

3.3- Laminação e Tratamento Térmico

As amostras foram laminadas a frio em um laminador duo utilizando vários passes, por condução manual, até a redução da espessura para um valor de, aproximadamente, 0,1 mm. A redução de espessura foi de, aproximadamente, 76% e 82% para as amostras de Zircaloy-4 e M5, respectivamente.

O tratamento térmico foi realizado para o alívio de tensões internas resultantes da laminação a frio. Sendo a temperatura de transição alotrópica do Zircônio $862 \pm 5^\circ\text{C}$ [2], o tratamento térmico para alívio de tensões foi realizado na temperatura de 800°C .

Para as amostras de Zircaloy-4, o tratamento térmico foi realizado em um forno tubular, sendo estas, previamente, encapsuladas a vácuo em tubo de quartzo em temperatura de 800°C por 24 h.

Para as amostras de M5, o tratamento térmico foi realizado em um forno a vácuo em temperatura de 800°C por 24 h. Este tratamento térmico foi realizado no CRETA/CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) – França.

3.4- Hidrogenação

Para obtenção de amostras contendo hidrogênio foram feitos dois métodos de carregamento: carregamento catódico e carregamento gasoso.

3.4.1- Carregamento Catódico

Para realização da hidrogenação via carregamento catódico, as amostras de M5 e Zircaloy-4 laminadas foram, previamente, lixadas com lixa 600 e lixa 1000 de SiC, polidas, mecanicamente, com alumina 1 μm e 0,3 μm e, posteriormente, com sílica coloidal.

Foram feitos dois tipos de eletrólise com diferentes tipos de eletrólito:

- Solução 1 N de H_2SO_4 , com aplicação de densidade de corrente catódica: 10 mA/cm^2 , por 72 h;
- Solução de 0,1 N de NaOH, com aplicação de densidade de corrente catódica: 5 mA/cm^2 , por 90 h.

Depois da hidrogenação, teve-se o cuidado de não secar as amostras no secador para que não houvesse a liberação do hidrogênio adsorvido na superfície.

Foram realizados carregamentos catódicos com amostras de M5 e Zircaloy-4 laminadas com e sem tratamento térmico.

3.4.2- Carregamento gasoso

A hidrogenação via carregamento gasoso foi feita com amostras de M5 laminadas com e sem tratamento térmico. Estas amostras foram, previamente, lixadas com lixa 2400 de SiC e colocadas em um tubo de quartzo dentro de um reator degaseificado a vácuo. Este carregamento gasoso foi realizado no CRET/CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) – França.

Foram feitas duas condições diferentes de carregamento gasoso:

- Temperatura de 550°C, com pressão de hidrogênio de 10 bar por 48h, condição que refere-se ao limite de temperatura do autoclave usado;
- Temperatura de 470°C, com pressão de hidrogênio de 5 bar por 70h.

As amostras foram resfriadas com uma taxa de resfriamento lenta dentro do reator.

3.5- Polarização Potenciodinâmica

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas nas amostras de Zircaloy-4 e M5 para avaliar a resistência à corrosão das amostras em temperatura ambiente. Estas amostras foram utilizadas como eletrodo de trabalho com área de aproximadamente 1 cm², embutidas em resina, previamente, lixadas com lixa 1000 de SiC para a obtenção de uma superfície livre de óxidos. Utilizou-se platina como contra-eletrodo e, como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de sulfato de cobre (ESC, Cu//CuSO₄) já que, como eletrólito, utilizou-se a solução 1 N de H₂SO₄ em temperatura ambiente (25°C).

A solução foi desaerada borbulhando nitrogênio puro por 1 h antes de iniciar as medidas e até a finalização destas.

Para as curvas de polarização catódica foi, aplicado uma varredura do potencial, em circuito aberto, até um potencial de -2 V e, para a polarização anódica, uma varredura do potencial em circuito aberto até um potencial de 2 V, utilizando uma taxa de varredura de 600 mV/h.

As medidas foram feitas utilizando o equipamento Autolab AUT70811 no Laboratório de Corrosão-PEMM/UFRJ.

3.6- Dessorção à Temperatura Programada

Os testes de dessorção à temperatura programada foram realizados com amostras de M5 laminadas e hidrogenadas via carregamento catódico com e sem tratamento térmico e amostras de M5 hidrogenadas via carregamento gasoso. A quantidade utilizada foi de aproximadamente 500 mg para as amostras hidrogenadas via carregamento catódico e 50 mg para as amostras hidrogenadas via carregamento gasoso. O objetivo deste teste é medir a quantidade de hidrogênio das amostras e a energia de liberação dos hidretos originados na hidrogenação.

Para a realização do teste de dessorção à temperatura programada, a amostra é colocada em um reator de quartzo que é colocado dentro de um forno.

Antes de iniciar o teste, o sistema é estabilizado utilizando uma vazão de 0,5 ml/s de argônio e, depois, utilizando uma vazão de 0,5 ml/s de uma mistura volumétrica de H₂/Ar contendo 1,74% de H₂. Depois de estabilizado o sistema, esta vazão de argônio é lançada no reator e depois da estabilização, inicia-se o aquecimento a uma taxa de aquecimento pré-determinada. Conforme progride o aquecimento, o hidrogênio localizado nos sítios aprisionadores e nos hidretos é liberado. Através do detector de condutividade térmica, obtém-se um sinal de acordo com a liberação de hidrogênio e a faixa de temperatura relativa a esta liberação.

As taxa de aquecimento utilizadas nos testes foram: 3,5; 5 e 10°C/min e temperatura máxima de 1000°C.

Os testes foram realizados em uma Unidade de multipropósito acoplada a um detector de condutividade térmica no Laboratório de Núcleo de Catálise, NUCAT/COPPE, como representado na figura 3.1.



Figura 3.1: Unidade de multipropósito acoplada a um detector de condutividade térmica.

3.7- Permeação de Hidrogênio

Foram realizados testes de permeação de hidrogênio nas amostras Zircaloy-4 e M5 para a determinação da difusibilidade do hidrogênio.

Para realização dos testes de permeação de hidrogênio, as amostras de M5 e Zircaloy-4 laminadas com tratamento térmico foram previamente lixadas com lixa 600 e lixa 1000 de SiC, polidas mecanicamente com alumina 1 μm e 0,3 μm e, posteriormente, com sílica coloidal em ambos os lados da amostra.

Os testes foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de dois compartimentos idênticos separados pela amostra como mostrado na figura 3.2 [38]. Utilizou-se, como eletrólito, uma solução de 0,1 N de NaOH, previamente, desaerada borbulhando nitrogênio puro por 1 h, em temperatura ambiente (25°C). Durante os testes, foi mantido nitrogênio borbulhando em ambos os compartimentos para minimizar a

quantidade de oxigênio dissolvido na solução e, assim, garantir uma melhor precisão eficiência na eletrólise.

A técnica utilizada foi o método degrau-potenciostato. Nesta técnica, se aplica uma corrente catódica constante, em um dos compartimentos, para a geração de hidrogênio, o qual é reduzido na superfície do material. Primeiramente, o hidrogênio é adsorvido à superfície do material, em seguida, acontece a penetração do hidrogênio pela superfície e depois a difusão do hidrogênio através da espessura do material. No outro compartimento, é aplicado um circuito aberto.

A corrente catódica aplicada para a geração de hidrogênio é de 11,2 mA, correspondente a 10 mA/cm² de densidade de corrente.

Os testes de permeação de hidrogênio foram realizados no Laboratório de Corrosão-PEMM/UFRJ.

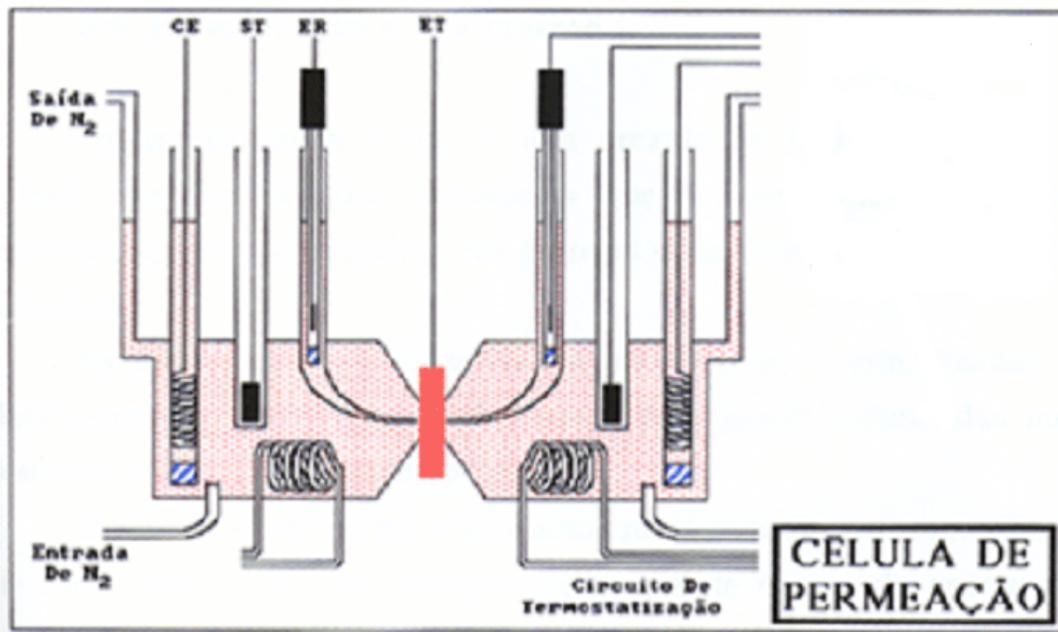


Figura 3.2: Diagrama esquemático da célula de permeação de hidrogênio, onde ET= eletrodo de trabalho, ER= eletrodo de referência, CE= contra-eletródo e ST= sensor de temperatura [38].

4- Resultados e Discussão

4.1- Metalografia

4.1.1- Microscopia Ótica

A seguir serão apresentados os resultados da investigação microestrutural da amostra M5. A figura 4.1 mostra a microestrutura da amostra M5, obtida através do microscópio ótico, com aumento de 500x. A figura 4.1(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 4.1 a existência de grãos equiaxiais de dimensões média menores que 10 μm .

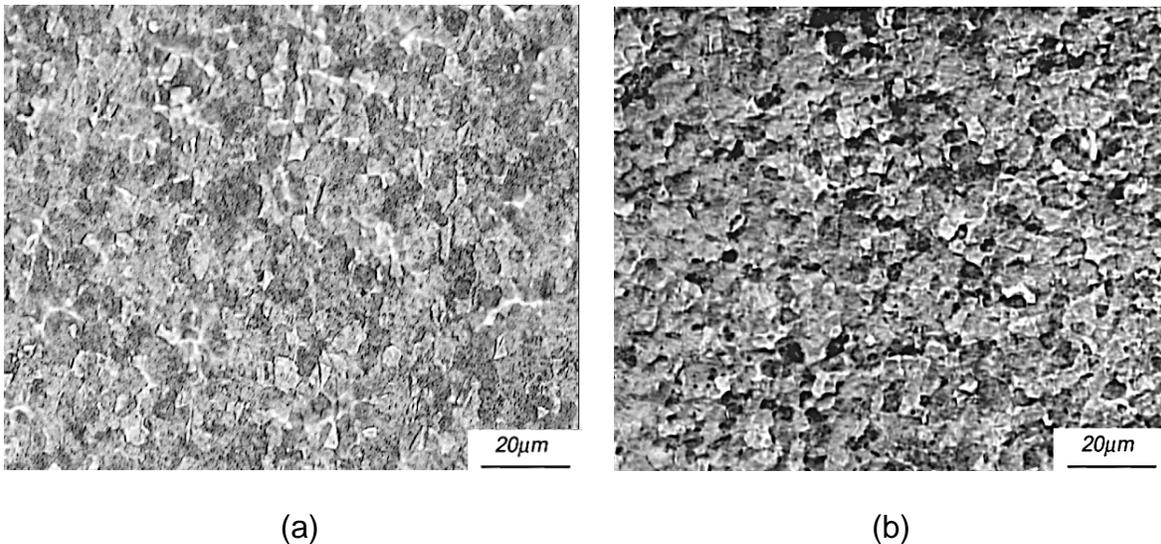


Figura 4.1:(a) Microscopia ótica para a amostra de M5 com aumento de 500x; (b) com aumento de 500x, utilizando luz polarizada.

A microestrutura encontrada para as amostras de M5 é semelhante à microestrutura mostrada na literatura para amostras de Zircaloy-4 [60].

4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 4.2 mostra a microestrutura da amostra M5 obtida por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um aumento de 1000x. Pode-se notar que, os grãos apresentam tonalidades que variam entre a cor branca à cor preta. Isto acontece nos materiais à base de zircônio devido ao efeito do ataque o qual provoca diferenças de profundidade nos grãos cristalinos [61].

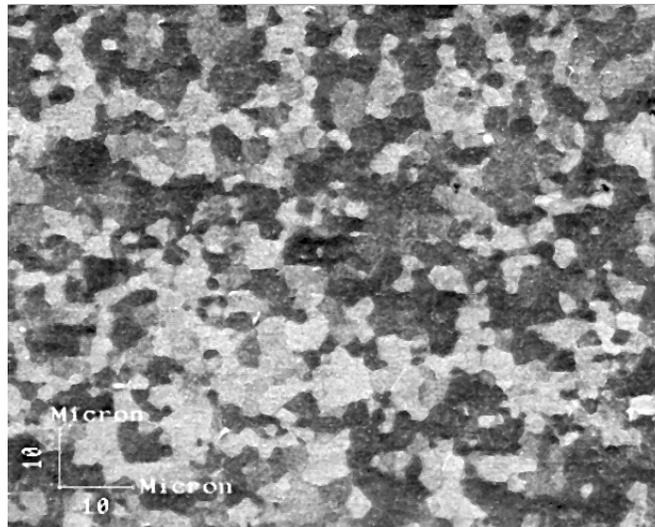


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de M5 com aumento de 1000x.

Como esta liga é majoritariamente de zircônio, não é esperada a presença de outras fases visíveis neste aumento. A presença de precipitados dispersos na matriz do zircônio é, em geral, observada através de microscopia eletrônica de transmissão.

Embora diferentes ataques tenham sido utilizados para revelar a microestrutura do Zircaloy-4, não foi obtido êxito na revelação da microestrutura como no M5. Isto sugere que a existência de Sn no Zircaloy-4, aumente a resistência ao ataque químico da liga, em contraste com o M5, que contém o Nb como principal elemento de adição.

4.2- Caracterização por Difração de Raios-X

Serão apresentados, a seguir, os resultados das análises de difração de raios-X para as amostras de Zircaloy-4 e M5.

A figura 4.3 mostra os difratogramas de raios-X para amostras de: (a) Zircaloy-4 como recebido; (b) Zircaloy-4 laminada e hidrogenada via carregamento catódico, utilizando solução 1 N de H_2SO_4 com densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e (c) nas mesmas condições que (b) porém, com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h. Para as amostras de Zircaloy-4 como recebido, observa-se apenas picos referentes à fase α do zircônio, de estrutura hexagonal compacta (hc), com parâmetro de rede de: $a = 3,23(2) \text{ \AA}$ e $c = 5,14(8) \text{ \AA}$. Entretanto, para as amostras de: Zircaloy-4 laminada e hidrogenada utilizando solução de H_2SO_4 , com e sem tratamento térmico prévio, observam-se picos referentes ao hidreto de zircônio, ZrH_2 , correspondente à fase δ , de estrutura cúbica de face centrada (cfc), com parâmetros de rede de: $a = 4,77(7) \text{ \AA}$, além dos picos referentes à fase α do zircônio, remanescente.

Observa-se, portanto, na figura 4.3 que o tratamento térmico não interferiu na formação dos hidretos, já que, os resultados para as amostras de Zircaloy-4 laminadas e hidrogenadas utilizando solução de H_2SO_4 , com e sem tratamento térmico prévio, são semelhantes, ou seja, foram apresentadas as duas fases: α -Zr e δ - ZrH_2 .

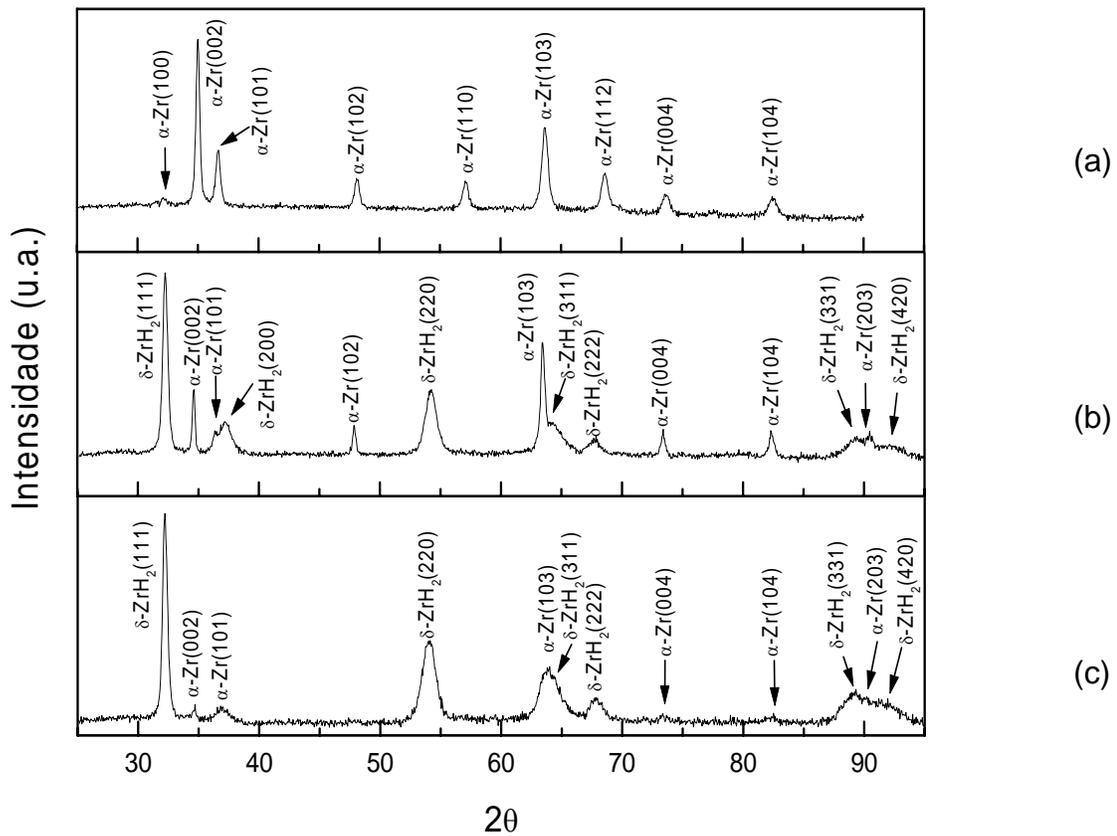


Figura 4.3: Difratogramas de raios-X para amostras de: (a) Zircaloy-4 como recebido; (b) Zircaloy-4 laminada e hidrogenada via carregamento catódico, utilizando solução 1 N de H_2SO_4 com densidade de corrente de 10 mA/cm^2 sem tratamento térmico prévio e (c) com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h.

A figura 4.4 mostra os difratogramas de raios-x para amostras de: (a) M5 como recebido; (b) M5 laminada e hidrogenada via carregamento catódico, utilizando solução 0,1 N de NaOH com densidade de corrente de 5 mA/cm^2 ; (c) M5 laminada e hidrogenada via carregamento catódico, utilizando solução 1 N de H_2SO_4 com densidade de corrente

de 10 mA/cm² e (d) nas mesmas condições que (c) porém, com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h.

Para as amostras de M5 como recebido, ou seja, sem hidrogenação, observam-se apenas picos referentes à fase α do zircônio, de estrutura hexagonal compacta (hc), com parâmetro de rede de: $a= 3,23(2) \text{ \AA}$ e $c= 5,14(8) \text{ \AA}$, este resultado também foi obtido para o Zircaloy-4, como mostrado na figura 4.3. Entretanto, para as demais amostras de M5 laminadas e hidrogenadas utilizando solução de NaOH e solução de H₂SO₄, com e sem tratamento térmico prévio, foram observados picos referentes ao hidreto de zircônio, ZrH₂, correspondente à fase δ , de estrutura cúbica de face centrada (cfc), com parâmetros de rede de: $a= 4,77(7) \text{ \AA}$, além da fase α do zircônio, remanescente. Resultado semelhante ao obtido para as amostras de Zircaloy-4.

Os resultados das amostras de M5 laminadas e hidrogenadas utilizando solução de H₂SO₄ e solução de NaOH, são semelhantes, apresentando as duas fases: α -Zr e δ -ZrH₂. Embora seja conhecido na literatura que o trabalho a frio aumenta a solubilidade sólida do hidrogênio no metal e, por conseguinte, retarda a formação de hidreto [41], a exposição de ambas as ligas, com e sem tratamento térmico prévio, mostraram a mesma fase de hidreto formada.

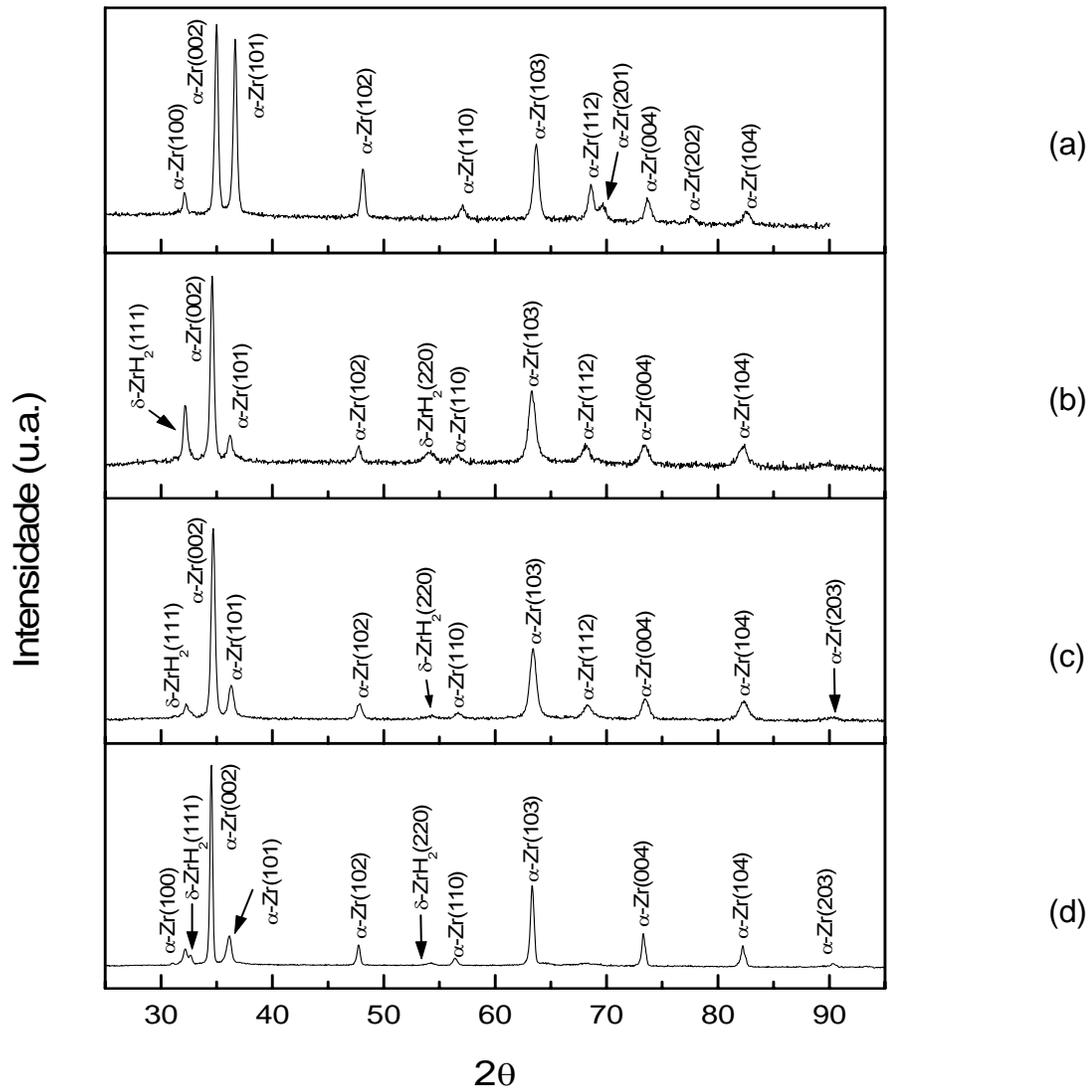


Figura 4.4: Difratogramas de raios-X para amostras de: (a) M5 como recebido; (b) M5 laminada e hidrogenada via carregamento catódico, utilizando solução 0,1N de NaOH com densidade de corrente de 5 mA/cm²; (c) M5 laminada e hidrogenada via carregamento catódico, utilizando solução 1N de H₂SO₄ com densidade de corrente de 10 mA/cm² sem tratamento térmico prévio e (d) com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h.

A figura 4.5 mostra os difratogramas de raios-x para amostras de M5 laminada e hidrogenada via carregamento gasoso com pressão de 10 bar de hidrogênio, por 48 h em temperatura de 550°C, sendo (a), sem tratamento térmico prévio e (b) com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24h. Nestas amostras, foram observados apenas picos referentes ao hidreto de zircônio, ZrH_2 , correspondente à fase ϵ , de estrutura tetragonal de face centrada (tfc), com parâmetros de rede de: $a = 3,53(6) \text{ \AA}$ e $c = 4,44(0) \text{ \AA}$.

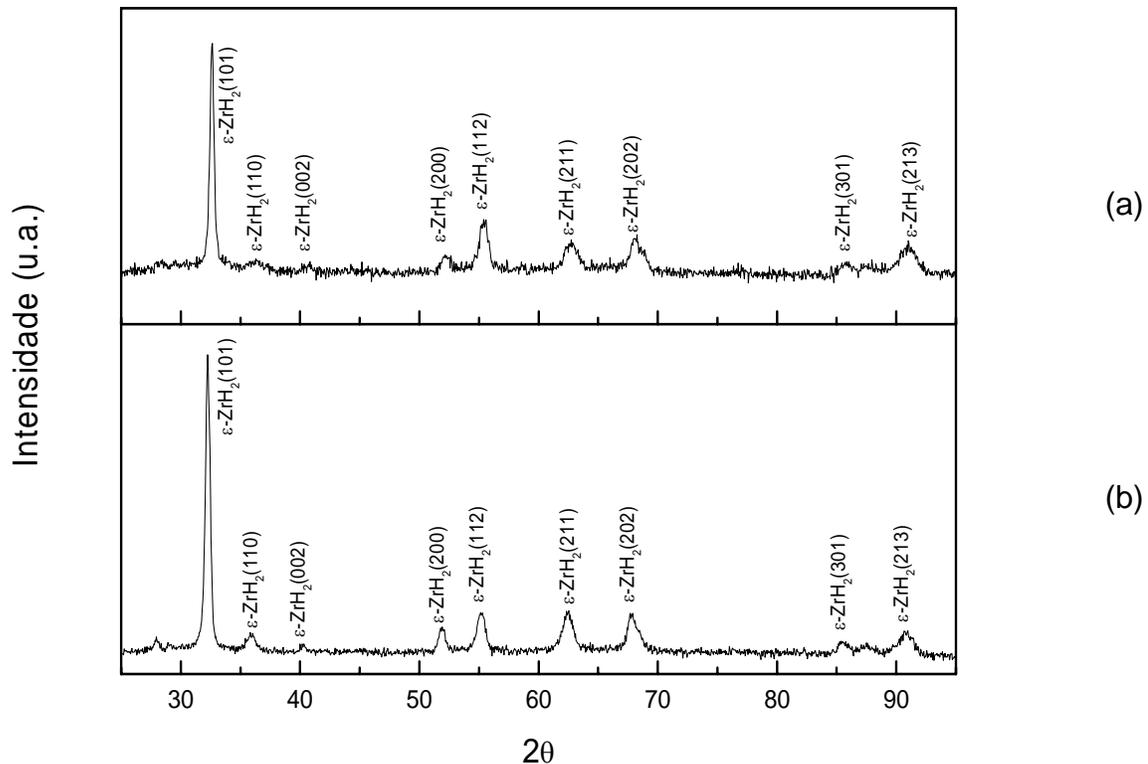


Figura 4.5: Difratogramas de raios-X para amostras de: (a) M5 laminada e hidrogenada via carregamento gasoso com pressão de 10 bar de hidrogênio, por 48 h em temperatura de 550°C, sem tratamento térmico prévio e (b) com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h.

Observa-se na figura 4.5 que os difratogramas apresentam as mesmas fases, o que demonstra também, neste caso, que o tratamento térmico prévio não interferiu na formação do hidreto. Antes e após o teste de hidrogenação, as amostras foram pesadas e foi, portanto, confirmado que a quantidade de hidrogênio presente nas amostras, depois da hidrogenação, era de aproximadamente 2% em peso e de acordo com o diagrama de fases Zr-H, apresentado na figura 2.17, apenas a fase ϵ -ZrH₂ é estável quando a quantidade de hidrogênio presente na amostra é superior a 1,8% em peso, o que está de acordo com os resultados obtidos pelos difratogramas de raios-X.

A figura 4.6 mostra os difratogramas de raios-x para amostras M5 laminada e hidrogenada via carregamento gasoso com pressão de 5 bar de hidrogênio, por 70 h em temperatura de 470°C, sendo (a), com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h e (b) sem tratamento térmico prévio. Na amostra de M5, sem tratamento térmico prévio, foram observados apenas picos referentes ao hidreto de zircônio, ZrH₂, correspondente à fase ϵ , de estrutura tetragonal de face centrada (tfc), com parâmetros de rede de: $a=3,53(6)$ Å e $c=4,44(0)$ Å. Já para amostra de M5 com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24 h, foram observados além dos picos referentes ao hidreto de zircônio, ZrH₂, correspondente à fase ϵ , de estrutura tetragonal de face centrada (tfc), com parâmetros de rede de: $a=3,53(6)$ Å e $c=4,44(0)$ Å, e picos extras que sugerem uma indexação como o hidreto de zircônio, ZrH, correspondente à fase γ , de estrutura tetragonal de face centrada (tfc), com parâmetros de rede de: $a=4,58(6)$ Å e $c=4,94(8)$ Å. Esta fase é uma fase metaestável e não foi observada na amostra M5 laminada e hidrogenada via carregamento gasoso com pressão de 5 bar de hidrogênio, por 70 h em temperatura de 470°C, sem tratamento térmico prévio.

Estas amostras também foram pesadas antes e depois da hidrogenação via gasosa e constatou-se que a quantidade de hidrogênio presente nas amostras, depois da hidrogenação, era de aproximadamente 2% em peso.

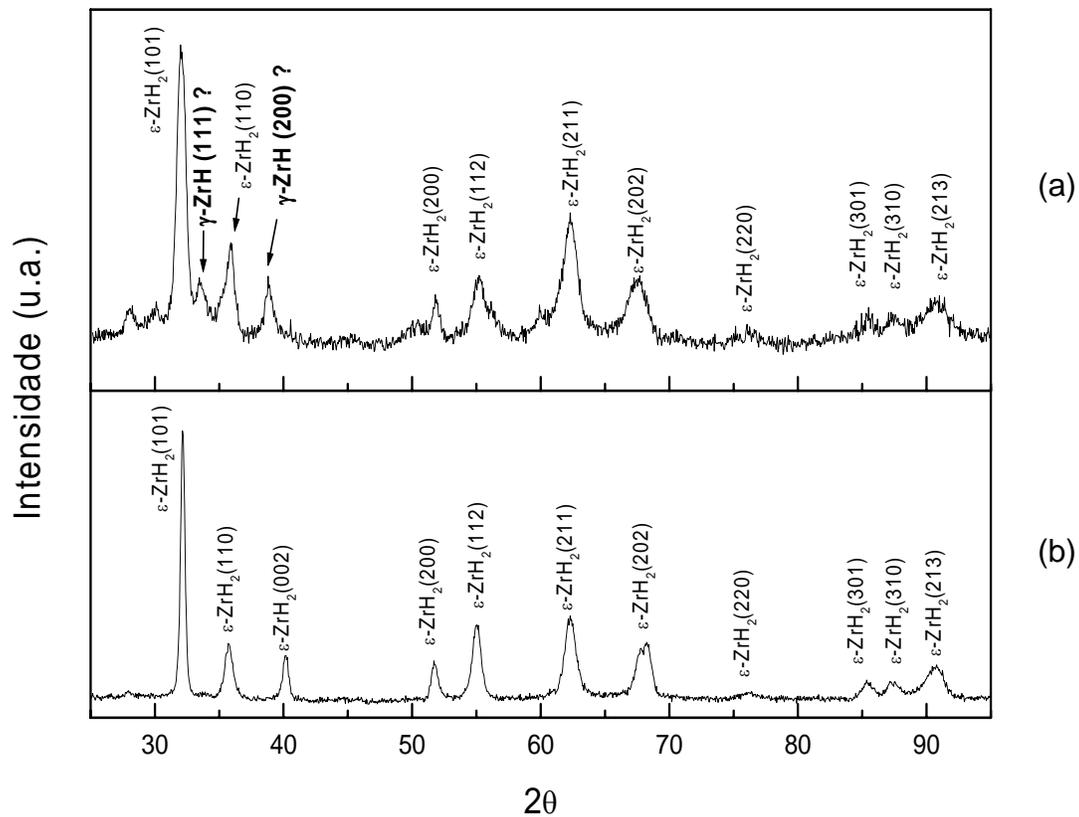


Figura 4.6: Difratoformas de raios-X para amostras de: (a) M5 laminada e hidrogenada via carregamento gasoso com pressão de 5 bar de hidrogênio, por 70 h em temperatura de 470°C, com tratamento térmico prévio a 800°C a vácuo por 24h e (b) sem tratamento térmico prévio.

4.3- Polarização Potenciodinâmica

As figuras 4.7 e 4.8 mostram as curvas de polarização catódica e anódica para as amostras de Zircaloy-4 e M5 em solução de 1 N de H_2SO_4 nas condições desaeradas, através do borbulhamento de $N_2(g)$ e naturalmente aeradas.

Estão representados nas figuras o potencial de equilíbrio H/H^+ , considerando $P_{H_2} = 1\text{atm}$ e o potencial de equilíbrio Zr/ZrO^{++} , considerando a concentração para ZrO^{++} de 10^{-6} ion g/l, para o $pH = 0$, de acordo com o diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema zircônio – água a $25^\circ C$ [59]. A tabela 4.1 mostra os valores do potencial de equilíbrio H/H^+ e do potencial de equilíbrio Zr/ZrO^{++} como explicado acima.

Tabela 4.1: Valores de potenciais de equilíbrio do H/H^+ e do Zr/ZrO^{++} para $pH = 0$ [59].

| pH | $E_{0,Zr}$ (V) Zr/ZrO^{++} | | $E_{0,H}$ (V) H/H^+ | |
|----|---------------------------------|------------|--------------------------|-------|
| | 0 | -1,659/EHS | -1,9/ECS | 0/EHS |

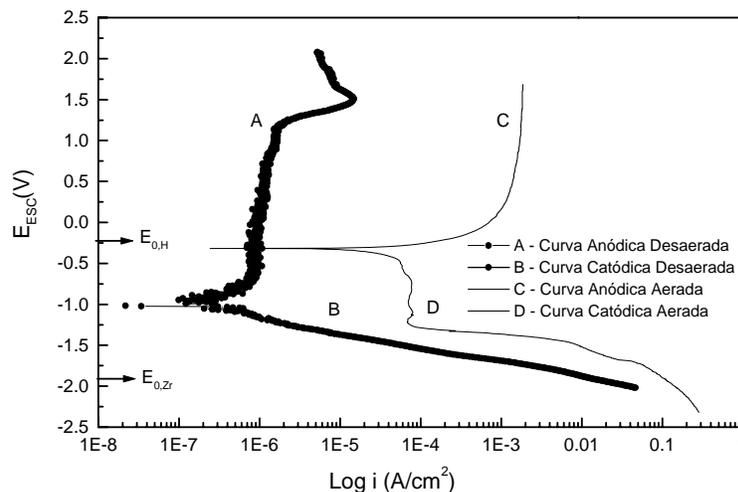


Figura 4.7: Curva de polarização catódica e anódica para amostra de Zircaloy-4 nas condições desaeradas e aeradas com $pH = 0$.

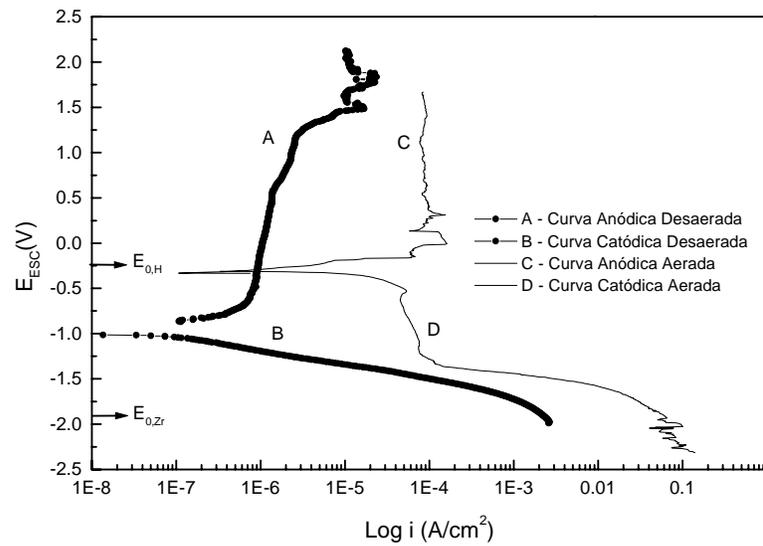
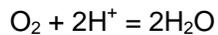


Figura 4.8: Curva de polarização catódica e anódica para amostra de M5 nas condições desaeradas e aeradas com pH = 0.

De acordo com as figuras 4.7 e 4.8, um domínio de passivação foi encontrado para amostras desaeradas numa faixa 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_2SO_4 . 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.

As curvas catódicas das amostras de Zircaloy-4 se superpõem a partir do potencial $-1,25$ V/ECS da curva catódica aerada e para a amostra de M5, as curvas catódicas se superpõem a partir do potencial $-1,3$ V/ECS da curva catódica aerada, onde, após estes potenciais das curvas catódicas, verifica-se apenas a redução H^+ em H. Este fenômeno ocorre devido à diferença de comportamento do meio aerado para o meio desaerado. Já que, meio aerado, também ocorre a redução do oxigênio gasoso em água, presente no meio aerado, de acordo com a seguinte reação [62]:



A tabela 4.2 mostra os potenciais de corrosão para as amostras Zircaloy-4 e M5 nas condições aeradas e desaeradas.

Tabela 4.2: Potenciais de corrosão para as amostras de Zircaloy-4 e M5.

| Amostra | $E_{\text{corrosão}}(\text{V})$ | | | |
|------------|---|------------|--|-----------|
| | Solução 1 N de H_2SO_4 naturalmente aerada | | Solução 1 N de H_2SO_4 desaerada com $\text{N}_2(\text{g})$ | |
| M5 | -0,084/EHS | -0,326/ECS | -0,759/EHS | -1/ECS |
| Zircaloy-4 | -0,07/EHS | -0,318/ECS | -0,779/EHS | -1,02/ECS |

Verificou-se que para as curvas de polarização desaeradas, os potenciais de corrosão se apresentam com -700 mV dos potenciais de corrosão das curvas aeradas.

As figuras 4.9 e 4.10 mostram as curvas das amostras Zircaloy-4 e M5, na condição aerada e desaerada, respectivamente.

De acordo com a tabela 4.2 e figuras 4.9 e 4.10, verifica-se que o potencial de corrosão das amostras Zircaloy-4 e M5 nas condições aeradas e desaeradas se assemelham, isto porque, aproximadamente 98% destas ligas apresentam com posição de Zr. Porém, pelas curvas de polarização catódicas das amostras Zircaloy-4 e M5 na condição aerada, mostrada na figura 4.9, verifica-se que a amostras de M5 é mais resistente à corrosão do que a amostra Zircaloy-4, pois apresenta densidade de corrente catódica mais baixa.

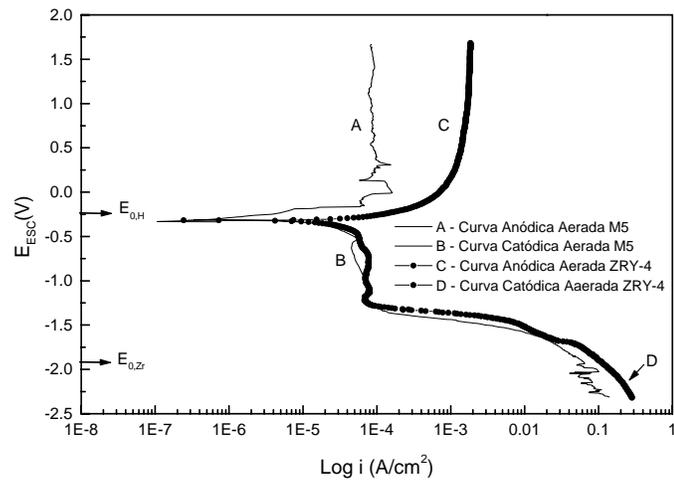


Figura 4.9: Curva de polarização catódica e anódica para amostra de Zircaloy-4 e M5 na condição aerada com pH = 0.

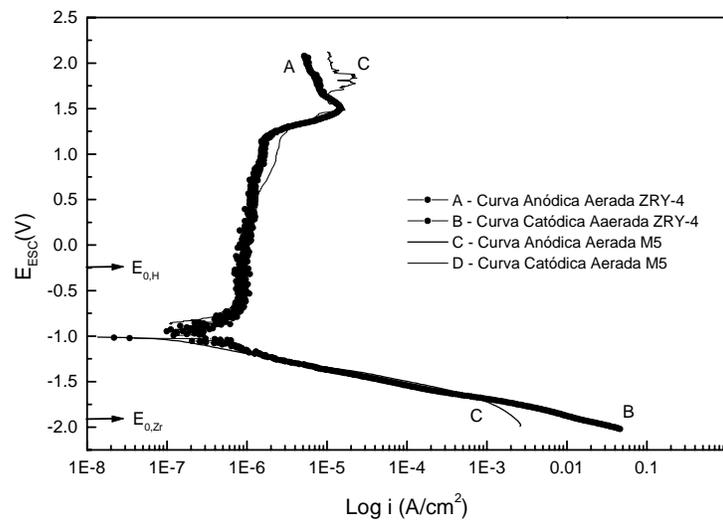


Figura 4.10: Curva de polarização catódica e anódica para amostra de Zircaloy-4 e M5 na condição desaerada com pH = 0.

Embora, vários resultados de potencial de corrosão sejam reportados na literatura para o Zircaloy -4, os resultados obtidos neste trabalho não se assemelham devido às diferenças de eletrólito e eletrodos de referência utilizados.

A tabela 4.3 mostra os valores de potencial de corrosão para o Zircaloy-4, reportados na literatura, em comparação com este trabalho, utilizando diferentes eletrólitos e eletrodos de referência na polarização potenciodinâmica.

Tabela 4.3: Valores de potencial de corrosão para o Zircaloy-4

| Eletrólito | Eletrodo de Referência | Potencial de Corrosão(V/ECS) | Referência |
|--|------------------------|------------------------------|---------------|
| 4M NaCl (80°C) | ECS | -0,9 | [60] |
| 1N H ₂ SO ₄ (25°C) | ECS | -0,217 | [63,64] |
| | | 0,0234 | [65] |
| | ESC | -1,02 | Este trabalho |
| 90% HNO ₃ (25°C) | ECS | 0,920 | [66] |
| 40% HCl + 500 ppm FeCl ₃ | ECS | 0,003 | |

Sendo, ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado e ESC = Eletrodo de Sulfato de Cobre

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 [65,67,68]. É observado que a formação de óxidos destes íons na superfície do metal, contribui para um aumento da resistência à corrosão do Zircaloy.

A amostra de 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 [31], pois reduz a quantidade de ZrO₂ tetragonal, responsável pela formação de trincas quando se torna instável, transformando-se em ZrO₂ monoclinico.

4.4- Dessorção à Temperatura Programada

Serão apresentados a seguir, os resultados dos testes de dessorção à temperatura programada, TPD, feitos nas amostras de M5 laminadas e hidrogenadas via carregamento catódico e gasoso, com e sem tratamento térmico prévio.

A figura 4.11 mostra um gráfico típico do teste de dessorção à temperatura programada, onde é representada a liberação de hidrogênio aprisionado na amostra, de acordo com a evolução da taxa de aquecimento. A região da figura indicada pelo número 1 representa a quantidade de hidrogênio usada como referencia no teste. Essa medida foi feita com uma mistura gasosa contendo uma porcentagem volumétrica de hidrogênio de 1,74. Já a região indicada pelo número 2, indica o pico referente a liberação de hidrogênio na amostra.

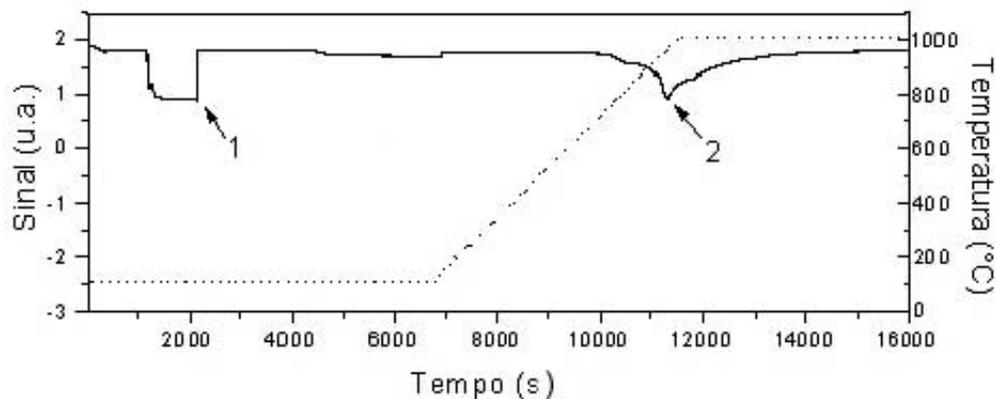


Figura 4.11: Gráfico típico do teste de dessorção à temperatura programada com a representação da evolução da taxa de aquecimento, linha tracejada.

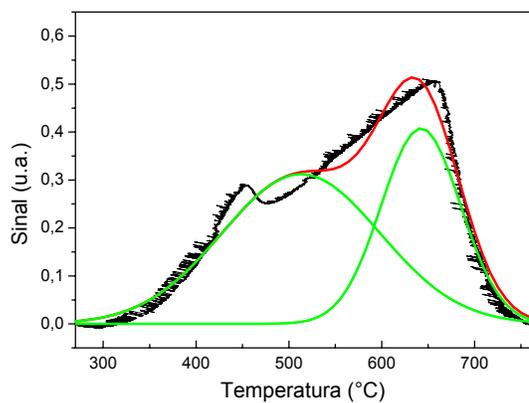
A seguir serão apresentados os testes de TPD, para a amostra M5 laminada e hidrogenada em solução de 1 N de H_2SO_4 , com aplicação de densidade de corrente catódica de 10 mA/cm^2 , por 72 h, sem tratamento térmico prévio, utilizando diferentes taxas de aquecimento.

A figura 4.12 mostra as curva de TPD para amostra de M5, utilizando taxas de aquecimento de 3,5, 5 e 10°C/min .

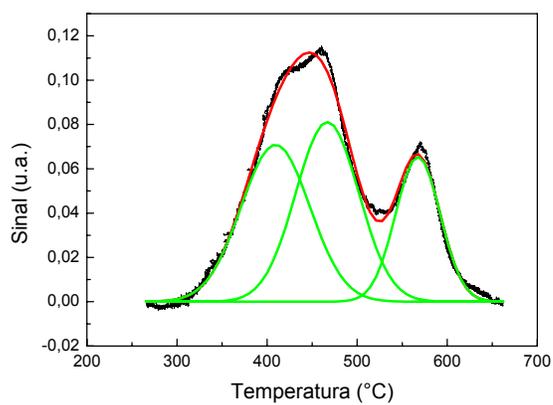
Pode-se verificar pela figura 4.12, a presença de dois picos convolucionados durante a dessorção à temperatura programada para todas as taxas de aquecimento aplicadas. Com o aumento da taxa de aquecimento, os picos apresentam-se mais convolucionados, isto porque, o tempo para a liberação de hidrogênio é menor. Observa-se ainda que o 1º pico passa a ser mais importante do que o 2º pico, à medida que a taxa de aquecimento aumenta.

A deconvolução dos picos, bem como, o cálculo da temperatura máxima dos picos e das áreas das curvas, foram feitos utilizando o programa Microcal Origin, supondo as curvas bem ajustadas pela função gaussiana.

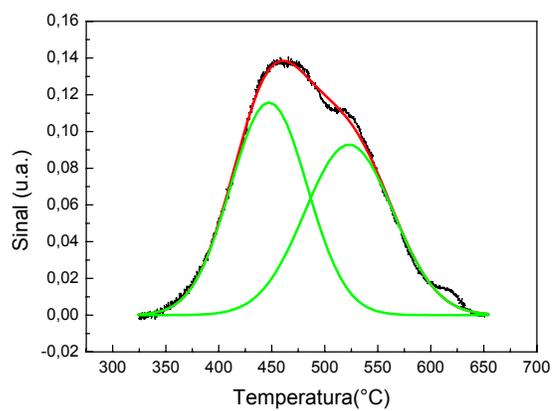
A tabela 4.4, a seguir, mostra os valores da temperatura máxima dos picos, as quantidades de hidrogênio total e de cada pico, obtidos pelo teste de TPD, referentes às curvas da figura 4.12.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12: Curvas de TPD para a amostra M5 hidrogenada em solução 1N de H_2SO_4 com taxa de aquecimento de (a) 3,5; (b) 5 e (c) 10°C/min.

Tabela 4.4: Resultados obtidos da dessorção à temperatura programada para as amostras de M5 hidrogenadas via carregamento catódico em solução 1N de H₂SO₄.

| Taxa de Aquecimento (°C/min) | | 3,5 | 5 | 10 |
|------------------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temperatura máxima do 1º Pico (°C) | | 512,97 | 441,78 | 447,4 |
| Temperatura máxima do 2º Pico (°C) | | 642,18 | 569,89 | 522,83 |
| Quantidade de H (% em peso) | 1º Pico | $1,14 \times 10^{-2}$ | $7,6 \times 10^{-3}$ | $2,78 \times 10^{-3}$ |
| | 2º Pico | $8,19 \times 10^{-3}$ | $1,93 \times 10^{-3}$ | $2,34 \times 10^{-3}$ |
| | Total | $1,96 \times 10^{-2}$ | $9,52 \times 10^{-3}$ | $5,1 \times 10^{-3}$ |
| Quantidade de H (ppm) | 1º Pico | 113,93 | 76,02 | 27,76 |
| | 2º Pico | 81,91 | 19,29 | 23,41 |
| | Total | 195,84 | 95,17 | 50,96 |

Pela análise dos resultados da tabela 4.4, a quantidade de hidrogênio total obtida é menor que 200 ppm. De acordo com BLAT et al. [69], a quantidade de hidrogênio varia de 100 a 500 ppm para amostras de Zircaloy-4 hidrogenadas via carregamento catódico em solução 1N de H₂SO₄, com aplicação de densidade de corrente catódica de 5 mA/cm², por 72 h.

Pode-se verificar também, que a temperatura máxima do 2º pico decresce com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto que a temperatura máxima do 1º pico não apresenta uma linearidade com a taxa de aquecimento. Essa não linearidade é,

possivelmente, devido à existência de mais de um tipo de aprisionador atuando simultaneamente, como por exemplo: contornos de grãos, discordâncias, precipitados e lacunas [51].

A temperatura máxima do 2º pico segue uma tendência linear com a taxa de aquecimento, β , sendo $T = T_0 - t$ [44].

Se β/T_p é medido numa série de taxas de aquecimento, o gráfico $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$, se comporta como uma função linear de acordo com a equação Kissinger (14) [44], de onde podemos obter a energia de liberação do hidrogênio, referente ao 2º pico. Cada taxa de aquecimento estudada representa um ponto no gráfico e ajustando a melhor reta entre estes pontos, onde o coeficiente angular da reta descrita por esta equação é E/R , como mostrado pela figura 4.13. Então, multiplicando o valor encontrado para o coeficiente angular pelo valor da constante dos gases (8,314 J/mol.K), obtém-se diretamente o valor da energia de liberação do hidrogênio, referente ao 2º pico. O valor calculado para a energia de liberação do hidrogênio, através do coeficiente angular da reta, foi de $34,4 \pm 5$ kJ/mol.

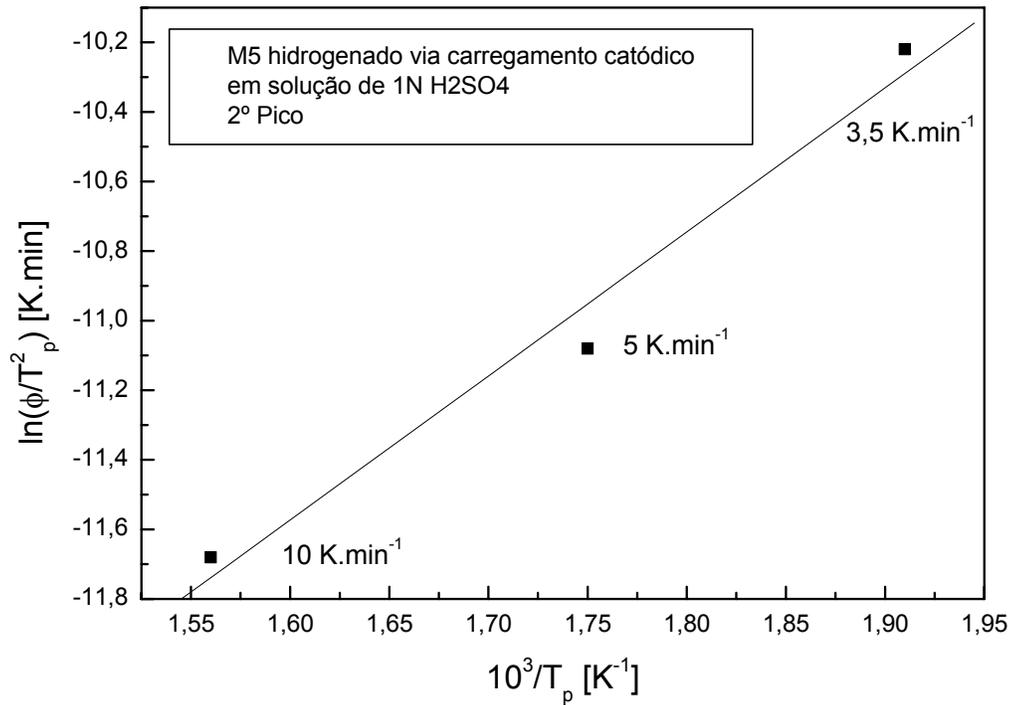


Figura 4.13: Gráfico $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1/T_p$ para a determinação da energia de liberação do hidrogênio.

Para se conhecer a natureza do pico e o tipo de sítio aprisionador de hidrogênio é necessário a utilização de amostras em diferentes condições microestruturais. Um exemplo disso pode ser observado através da figura 4.14, a seguir, que representa o pico de dessorção obtido pelo teste de TPD, para a amostra de M5 tratada termicamente a vácuo por 24 h na temperatura 800°C e posteriormente hydrogenada na mesma condição que as amostras representadas na figura 4.12.

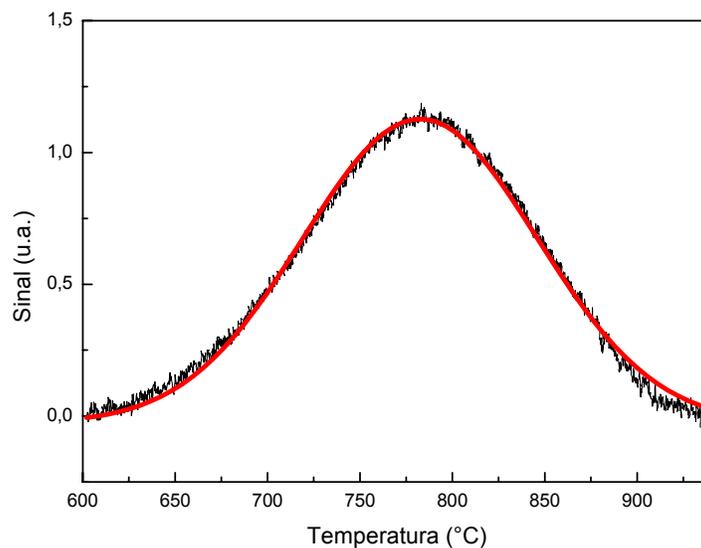


Figura 4.14: Amostra de M5 hydrogenada via carregamento catódico em solução de 1N H_2SO_4 com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com tratamento térmico prévio. A linha com ruído refere-se à curva experimental, enquanto que a linha lisa, ao ajuste do pico.

Isto sugere, portanto, que o 1º pico é referente à liberação do hidrogênio aprisionado nos defeitos, enquanto que, o 2º pico é referente à liberação do hidrogênio localizado nos hidretos. Isto porque, o tratamento térmico realizado é suficiente para reduzir os defeitos originados pela laminação.

Foram realizados testes de difração de raios-X para essas amostras de M5 utilizadas no teste de TPD, os quais revelaram a presença do hidreto $\delta\text{-ZrH}_2$ como mostrado pela figura 4.4. Então, o 2º pico é referente à dissociação do hidreto $\delta\text{-ZrH}_2$.

A tabela 4.5 mostra os valores da energia de dissociação do hidreto $\delta\text{-ZrH}_2$, para diferentes tipos de ligas a base de zircônio, em comparação com este trabalho.

Tabela 4.5: Valores da energia de dissociação do hidreto δ -ZrH₂.

| Ligas a base de zircônio | $E_{\delta \rightarrow \alpha}$ (kJ/mol) | Referência |
|--------------------------|--|---------------|
| Zr-2,5Nb | 34,5 | [70] |
| Zircaloy-2 | 30,0 – 34,5 | [70] |
| Zircaloy-4 | $39,8 \pm 1$ | [71] |
| M5 | $34,4 \pm 5$ | Este Trabalho |

Embora as ligas apresentem composições diferentes, a maior porcentagem de elemento é o zircônio (acima de 97%), que é à base destas ligas e o hidreto em questão é um hidreto de zircônio que, com base nesta análise, não sofre efeito dos elementos de adição de liga. Portanto, os valores da energia de dissociação do hidreto δ -ZrH₂, está de acordo com os demais resultados da literatura.

Testes adicionais de TPD foram também realizados para as amostras de M5 hidrogenadas em solução 0,1 N de NaOH. A figura 4.15 a seguir mostra a curva de TPD para a amostra M5, laminada e hidrogenada via carregamento catódico em solução 1 N de NaOH com aplicação de densidade de corrente catódica de 5 mA/cm², por 90 h, sem tratamento térmico prévio, na taxa de aquecimento igual a 10 °C/min.

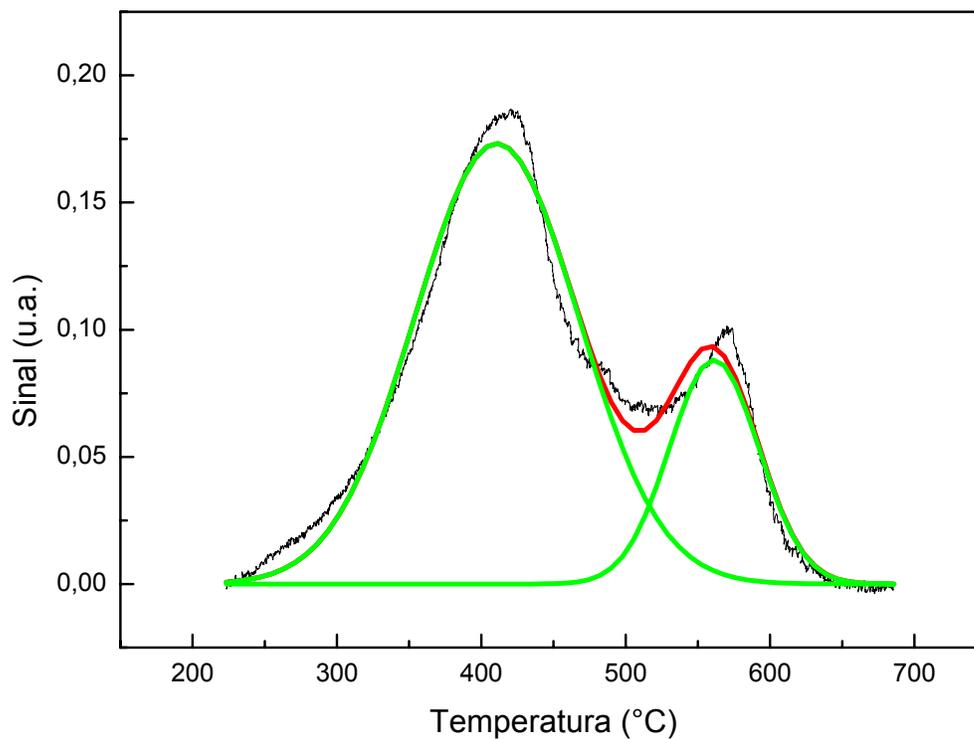


Figura 4.15: Amostra M5 hidrogenada via carregamento catódico em solução 0,1N de NaOH com taxa de aquecimento de 10°C/min, sem tratamento térmico prévio.

Da mesma forma que foi visto na figura 4.12 para os resultados de TPD em amostras hidrogenadas com solução de H_2SO_4 , os testes com solução de NaOH da figura 4.15, também apresentaram dois picos. Isto mostra que a cinética de dissociação de hidreto também pode ser analisada através de testes realizados com a solução NaOH. A tabela 4.6 mostra os valores obtidos para o teste de TPD da figura 4.15.

Tabela 4.6: Resultados obtidos da dessorção à temperatura programada para as amostras de M5 hidrogenadas via carregamento catódico em solução 1N de NaOH.

| | | |
|------------------------------------|---------|-----------------------|
| Taxa de Aquecimento (°C/min) | | 10 |
| Temperatura máxima do 1º Pico (°C) | | 410,88 |
| Temperatura máxima do 2º Pico (°C) | | 561,27 |
| Quantidade de H (% em peso) | 1º Pico | $7,89 \times 10^{-3}$ |
| | 2º Pico | $2,13 \cdot 10^{-3}$ |
| | Total | 1×10^{-2} |
| Quantidade de H (ppm) | 1º Pico | 78,9 |
| | 2º Pico | 21,27 |
| | Total | 100,34 |

A figura 4.16 mostra o gráfico obtido pelo teste de TPD realizado na amostra de M5 laminada e hidrogenada via carregamento gasoso em temperatura de 550°C, com pressão de hidrogênio de 10 bar por 48 h, sem tratamento térmico prévio. A taxa de aquecimento utilizada neste teste foi de 10°C/min. A temperatura máxima de dessorção foi de 800°C e a evolução do pico procedeu-se com uma isoterma de 800°C. O hidreto formado nestas amostras hidrogenadas via carregamento gasoso foi o hidreto mais estável, $\epsilon\text{-ZrH}_2$, como mostrado no difratograma de raios-X na figura 4.5.

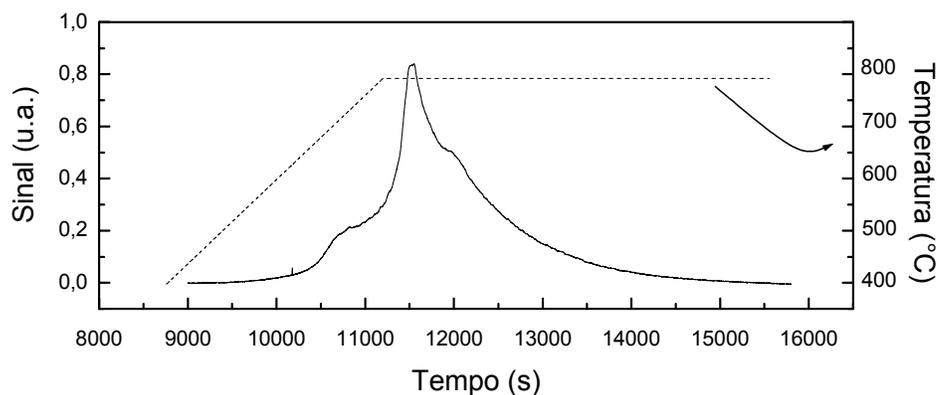


Figura 4.16: Amostra M5 sem tratamento térmico prévio, hidrogenada via carregamento gasoso nas condições de 550°C, com pressão de hidrogênio de 10 bar por 48 h. Gráfico de linha tracejada, representa a evolução da taxa de aquecimento.

A tabela 4.7 mostra os valores da quantidade total de hidrogênio obtidos pelo teste de TPD para as amostras de M5 laminadas e hidrogenadas via carregamento gasoso em temperatura de 550°C, com pressão de hidrogênio de 10 bar por 48 h, sem tratamento térmico prévio.

Tabela 4.7: Resultados obtidos da dessorção à temperatura programada para as amostras de M5 sem tratamento térmico prévio, hidrogenada via carregamento gasoso nas condições de 550°C, com pressão de hidrogênio de 10 bar por 48 h.

| Taxa de Aquecimento (°C/min) | | 10 | 20 |
|------------------------------|-------|----------|----------|
| Quantidade de H (% em peso) | Total | 2,66 | 2,1 |
| Quantidade de H (ppm) | Total | 26619,21 | 21005,29 |

A hidrogenação via carregamento gasoso realizada por BLAT et al. [69], nas condições de 470°C, com pressão de hidrogênio de 3 a 4 bar por 40 h, obteve uma quantidade de hidrogênio menor que 800 ppm e por 70 h, uma quantidade de hidrogênio maior que 800 ppm.

4.5- Permeação de Hidrogênio

Os resultados apresentados, a seguir, foram obtidos a partir de testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio, utilizando a técnica degrau com aplicação de uma corrente catódica para a geração de hidrogênio, para as amostras de Zircaloy-4 e M5, laminadas com tratamento térmico. Os resultados das curvas de permeação referem-se à aplicação de densidade de corrente de 10 mA/cm².

As figuras 4.17 e 4.18 mostram a permeação de hidrogênio, a temperatura ambiente, para o Zircaloy-4 e o M5, respectivamente.

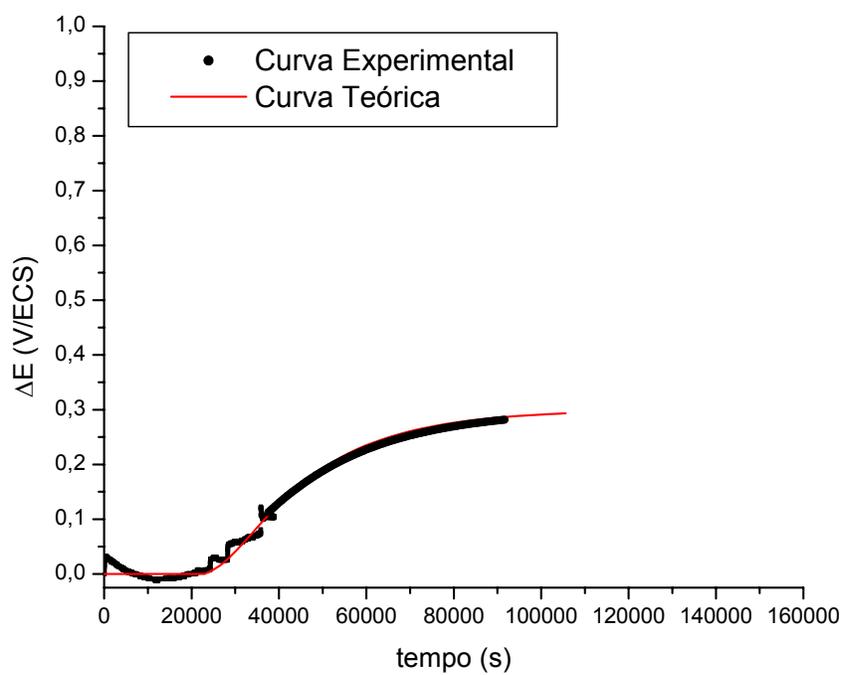


Figura 4.17: Permeação de hidrogênio para a amostra Zircaloy-4.

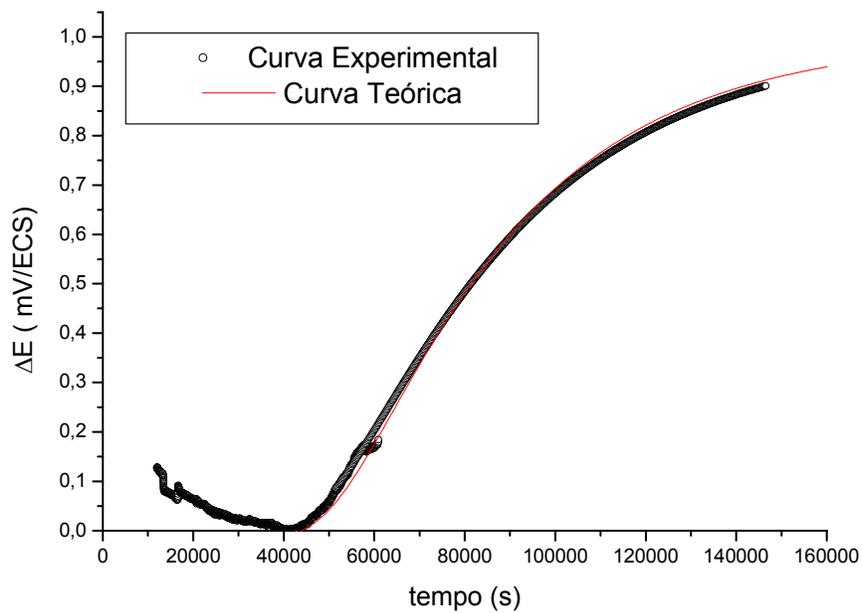


Figura 4.18: Permeação de hidrogênio para a amostra M5.

Observa-se nas figuras 4.17 e 4.18 um grande atraso na permeação de hidrogênio. Este atraso deve-se, inicialmente, ao preenchimento dos sítios aprisionadores, bem como, a permeação de hidrogênio na barreira de óxido existente.

Os valores de difusibilidade do hidrogênio obtidos para o Zircaloy-4 e o M5, obtidos pela equação (10), são compatíveis com o valor apresentado na literatura para o Zircaloy-4.

A tabela 4.8 mostra os valores de difusibilidade do hidrogênio para ligas de zircônio a temperatura ambiente.

Tabela 4.8: Valores de difusibilidade do hidrogênio para ligas de zircônio.

| Ligas de zircônio | D (m ² /s) | Referência |
|-------------------|--------------------------|---------------|
| Zircaloy-4 | 1,51 x 10 ⁻¹² | [49] |
| Zircaloy-4 | 1,20 x 10 ⁻¹² | Este Trabalho |
| M5 | 0,75 x 10 ⁻¹² | Este Trabalho |

Para o ajuste da curva de permeação teórica, equação (9), à curva experimental, foi necessário fazer um deslocamento no tempo desta curva. O valor do deslocamento refere-se ao tempo que a amostra absorveu hidrogênio antes de iniciar a permeação, ou seja, antes de ocorrer uma variação na diferença de potencial no lado oposto a geração de hidrogênio.

A figura 4.19 mostra uma curva esquemática da difusão do hidrogênio para um caso em que um deslocamento é feito de modo a permitir um melhor ajuste da curva de permeação.

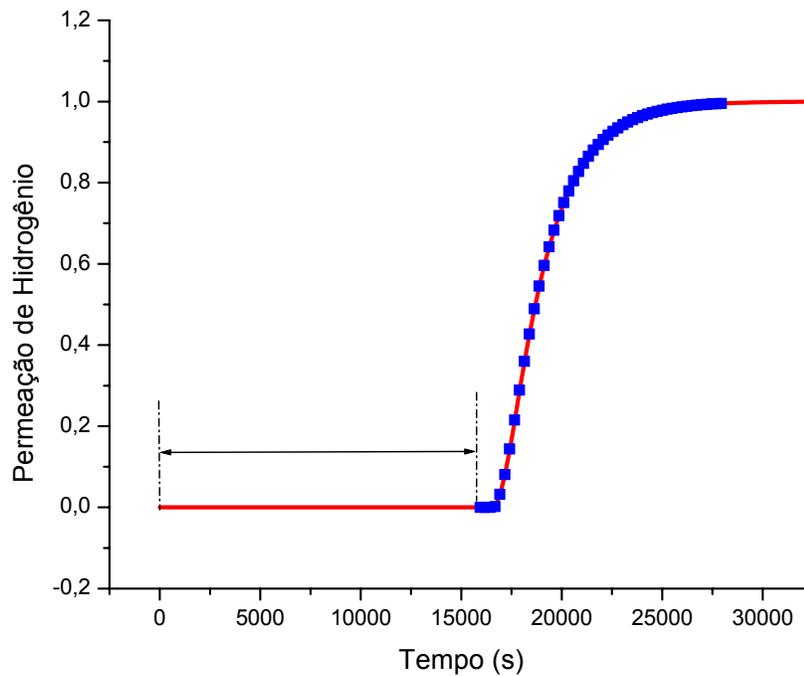


Figura 4.19: Curva esquemática de permeação de hidrogênio.

Este deslocamento é necessário apenas no caso das amostras, que são submetidas à permeação de hidrogênio, possuam sítios aprisionadores profundos, tal como ocorre para compósitos metal-cerâmico [72]. Nestas ligas o hidrogênio preenche primeiramente os sítios aprisionadores formados pelos óxidos cerâmicos para depois então permear a amostra ao longo de sua espessura. A existência de arranjos de discordâncias oriundas da laminação a frio, bem como a presença de lacunas contribui para um forte atraso na permeação do hidrogênio. Além dos defeitos causados pela laminação a frio, deve-se, também, considerar a presença de óxidos de zircônio na superfície que também contribuem para um atraso na permeação [72]. Pode-se ainda considerar a presença de precipitados de compostos intermetálicos do tipo fases de Laves que são comumente encontrados na microestrutura das ligas de zircônio [17]. Esses precipitados possuem forte interação com o hidrogênio, além de solubilizarem

grande quantidade deste elemento, em inúmeros casos, essa solubilidade é maior que aquela da matriz metálica [39].

O hidrogênio é aprisionado fortemente pelos aprisionadores gerados durante a laminação a frio (discordâncias e lacunas) [73]. Apesar do tratamento térmico realizado, nem todos os defeitos são aniquilados.

O Nb quando adicionado a matriz do zircônio, dependendo da sua quantidade, pode proporcionar uma mudança estrutural na liga de zircônio pois, este elemento é β -estabilizador. Entretanto, para quantidades que são adicionadas nas ligas usadas em reatores nucleares, apenas a fase α do zircônio é observada. Entretanto, uma baixa adição de Nb pode aumentar significativamente a resistência mecânica, devido a diferença de estrutura entre o Zr e Nb. Um aumento da densidade de discordâncias é então esperado para ligas de zircônio com Nb. Além da melhoria das propriedades mecânicas, destaca-se ainda, o aumento da resistência à corrosão que este elemento proporciona na matriz do zircônio. Esta resistência não é diferenciada nas curvas de polarização potenciodinâmica, porém nos testes de permeação de hidrogênio uma maior resistência à difusão do hidrogênio é observada para o M5.

5- Conclusões

Foram estudados os efeitos do hidrogênio nas ligas de zircônio usadas em reatores nucleares denominadas por Zircaloy-4 e M5. Com base nos resultados pode-se concluir que:

- As hidrogenações via carregamento catódico, tanto em solução de NaOH quanto em solução H_2SO_4 , proporcionaram a formação do hidreto $\delta-ZrH_2$, de estrutura cúbica de face centrada (cfc) para as amostras de Zircaloy-4 e M5. Para hidrogenações via carregamento gasoso foi observada, nas amostras de M5, a formação do hidreto mais estável, $\epsilon-ZrH_2$, de estrutura tetragonal de face centrada (tfc).

- As curvas de polarização potenciodinâmica, utilizando como eletrólito solução de H_2SO_4 , não apresentaram diferenças no potencial de corrosão para o Zircaloy-4 e M5, porém para o meio aerado, o M5 apresentou maior resistência à corrosão que o Zircaloy-4.

- Os testes de dessorção à temperatura programada, TPD, revelaram a presença de dois picos, sendo o 1° referente à liberação do hidrogênio aprisionado nos defeitos da microestrutura e o 2° referente à dissociação do hidreto. Foi determinada a energia de dissociação do hidreto $\delta-ZrH_2$ que corresponde ao valor de $34,4 \pm 5$ kJ/mol para o M5.

- Através dos testes eletroquímicos de permeação de hidrogênio, foram determinados o coeficiente de difusão de hidrogênio, à temperatura ambiente, para o Zircaloy-4 ($D=1,2 \times 10^{-12}$ m²/s) e M5 ($D=0,75 \times 10^{-12}$ m²/s). Sendo, então, o M5 mais resistente à difusão do hidrogênio, à temperatura ambiente, do que o Zircaloy-4.

6- Sugestões para Trabalhos Futuros

- Testes de dessorção à temperatura programada para as amostras de M5 hidrogenadas via carregamento gasoso nas condições de 550°C, com pressão de hidrogênio de 10bar por 48h, para determinação da energia de dissociação do hidreto ϵ -ZrH₂.
- Microscopia eletrônica de transmissão para o Zircaloy-4 e M5 para identificação dos precipitados intermetálicos presente na ligas.
- Testes de permeação de hidrogênio para o Zircaloy-4 e M5 em temperatura de 350°C, para simulação da temperatura de trabalho do reator nuclear.

7- Referência Bibliográfica

- 1- METALS HANDBOOK, Desk Edition, 2^a ed, ASM International, 1998.
- 2- RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 3- LELY, D., HAMBURGER, L., Z, 1914 apud RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 4- COOPER, H. S., 1923 apud RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 5- HUNTER, M.A., JONES, A., 1923 apud RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 6- VAN ARKEL, A. E. DE BOER, J. H., 1925 apud RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 7- DE BOER, J.H., FAST, J.D., 1926 apud RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 8- KROLL, W. J, et al. 1946 apud RARE METALS HANDBOOK, 2^a ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- 9- <www.dnrm.gov.br/dnrm_legis/suma2002/zirconio_revisado_.doc>. Acesso em: maio de 2004.
- 10- <www.ipen.br/scs/ipen-cidadao/perguntas-respostas/reatores.htm>. Acesso em: maio de 2004.
- 11- SIEMENS AG e NUCLEN Nuclebrás Engenharia S.A., “Reator à Água Pressurizada”, 1993.
- 12- <www.cnem.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf>. Acesso em: maio de 2004.
- 13- <www.inb.gov.br>. Acesso em: agosto de 2004.
- 14- VILLARS, P., Pearson's Handbook, Desk Edition Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, 1995.
- 15- Binary - Phase Diagram , ASM International, 1995.
- 16- LELIÈVRE, G., et al “Characterisation by neutron diffraction in high temperature pressurised water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of zircaloy-4”, Journal of Alloys and Compounds, 347, pp. 288-294, 2002.
- 17- LELIEVRE, G., “Etude du Role des Precipites Intermetalliques dans L’Absorption D’Hydrogene lors de la Corrosion Aqueuse D’ Alliages de Zirconium”, Tese de D.Sc., Universite Joseph Fourier, Grenoble, França, Outubro de 1998.

- 18- PIERRON, O., "Influence of Hydride – Blisters- on Failure of Zircaloy-4 Sheet", Tese de M.Sc., The Pennsylvania State University, Pensilvânia, EUA, Agosto de 2002.
- 19- SABOL, G.P., et al "In- Reactor Corrosion Performance of ZIRLO and Zircaloy-4" *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. 724-744, 1994.
- 20- NIKULINA, A.V., et al. "Zirconium Alloy E635 as a Material for fuel Rod cladding and Other Components of VVER and RBMK" *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, E.R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 785-804, 1996.
- 21- ARROYAVE, R., et al. "Thermodynamic modeling of the Zr---O system", *Calphad*, vol 26, pp. 95-118, 2002.
- 22- PARISE, M., "Mecanismos de Corrosion des Alliages de Zirconium", Tese de D.Sc., Ecole Nationale Superieure dès Mines de Paris, Paris, França, Dezembro de 1996.
- 23- PIOTRKOWSKI, R., et al. "Materials interactions during high temperature transients: Discussion about the use of the kinetic rate constants in Zircaloy oxidation", *Journal of Nuclear Material*, 202, pp.252-265, 1993.
- 24- ELOFF, G.A., et al. "Improvement in oxidation resistance of Zircaloy-4 by surface alloying with a thin layer of palladium", *Journal of Nuclear Materials*, 202, pp. 239-244, 1993.
- 25- 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.
- 26- 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.
- 27- 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.
- 28- ANADA, H., et al. "Effect of Annealing Temperature on Corrosion Behavior and ZrO₂ Microstructure of Zircaloy-4 Cladding Tube," *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, E.R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 74-93, 1996.
- 29- KOFSTAD, P., 1988 apud ANADA, H., HERB, B. J., et al. "Effect of Annealing Temperature on Corrosion Behavior and ZrO₂ Microstructure of Zircaloy-4

- Cladding Tube,” *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, E.R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 74-93, 1996.
- 30- GODLEWSKI, J., “How the Tetragonal Zirconia is Stabilized in the Oxide Scale that is Formed on a Zirconium Alloy Corroded at 400°C in Steam”, *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. 663-686, 1994.
- 31- BERGER, P., et al. “The air oxidation of yttrium ion implanted zircaloy-4 at 500°C”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 201*, pp. 519-525, 2003.
- 32- BAI, X., et al. “Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 160*, pp. 49-53, 2000.
- 33- BARBERIS, P., “Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review”, *Journal of Nuclear Materials*, 226, pp. 34-43, 1995.
- 34- 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.
- 35- BERTOLINO, G., et al. “Hydrogen uptake during oxidation of zirconium alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, 320, pp. 272-279, 2003.
- 36- COX, B., “Hydrogen trapping by oxygen and dislocations in zirconium alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 256, pp. 244-246, 1997.
- 37- COX, B., “Hydrogen trapping by oxygen and dislocations in zirconium alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 256, pp. L4-L7, 1997.
- 38- AZAMBUJA, V.M., “Efeito do Hidrogênio em Ligas Metálicas à Base de Paládio Oxidadas Internamente”, Tese de M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, Novembro de 2002.
- 39- FUKAI, Y., “The Metal-Hydrogen System”, *Springer Series in Materials Science* (eds), Gonser, U., Springer – Verlag, vol.21, 1993.
- 40- 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.
- 41- BOES, N. e ZÜCHNER, H., “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less Common Metals*, 49, pp. 223-240, 1976.
- 42- DOS SANTOS, D.S. e DE MIRANDA, P.E.V., “The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in

- amorphous metallic alloys” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 232-234, pp. 133-139, 1998.
- 43- DOS SANTOS, D.S. e DE MIRANDA, P.E.V., *Journal of Alloys and Compounds*, 348, pp. 241-246, 2003.
- 44- HONG, G., LEE, J., “The interaction of hydrogen with iron oxide inclusions in iron”, *Materials Science and Engineering*, 61, pp.219-225, 1983.
- 45- COSTA, A.L.M., “Hidretos Metálicos Nanoestruturados Processados por Moagem Reativa”, Tese D.Sc., Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil, Março de 2003.
- 46- BECK, R. L., *Trans. ASM*, 55, 542, 1962 apud LANZANI, L., RUCH, M., J., “Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy”, *Journal of Nuclear Materials*, 324, pp. 165-176, 2004.
- 47- LANZANI, L., RUCH, M., J., “Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy”, *Journal of Nuclear Materials*, 324, pp. 165-176, 2004.
- 48- KEARNS, J.J., “Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, 22, pp. 292-303, 1967.
- 49- LIM, B.H., et al. “Measurements of hydrogen permeation and absorption in zirconium oxide scales”, *Journal of Nuclear Materials*, 312, pp. 134-140, 2003.
- 50- DIETER, G.E., “Metalurgia Mecânica”, 2ª Edição, Guanabara Dois, 1981.
- 51- HIRTH, J.P., *Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and steel*, *Metallurgical Transactions A- Physical Metallurgy and Materials Science*, 11A, pp.861, 1980.
- 52- HONG, S. e FU, C.L., “Hydrogen in Laves Phase ZrX_2 (X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) compounds: binding energies and electronic and magnetic structure”, *Physical Review*, B 66, 094109, 2002.
- 53- PERETTI, H.A., et al. *Latin American Applied Research*, 32, pp. 299-302, 2002.
- 54- WESTBROOK, J.H., “*Intermetallics Compounds*”, John Willey & Sons, Inc., New York, 1995.
- 55- HATANO, Y., et al. “Influence of size distribution of $Zr(Fe, Cr)_2$ precipitates on hydrogen transport through oxide film of Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, 248, pp. 311-314, 1997.
- 56- GRIFFITHS, M., “A TEM Study of Stability of Intermetallic Precipitates in Zircaloy Nuclear Reactor Components”, et al. Pergamon, vol 26, No. 6, pp. 551-553, 1995.

- 57- LEFEBVRE, F., LEMAIGNAN, C., "Analysis with heavy ions of the amorphisation under irradiation of $Zr(Fe,Cr)_2$ precipitates in zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, 171, pp. 223-229, 1990.
- 58- VIZCAÍNO, P., et al. "Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery", *Journal of Nuclear Materials*, 304, pp. 96-106, 2002.
- 59- POURBAIX, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria", 2^a ed, EUA, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- 60- 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.
- 61- MANNHEIMER, W.A., "Microscopia dos Materiais", Ed da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Rio de Janeiro, E-papers, 2002.
- 62- POURBAIX, M., "Lições de Corrosão e Eletroquímica", Ed. INII, Lisboa, 1966.
- 63- BAI, X.D., et al. "Corrosion resistance and microstructure of zircaloy-4 subjected to ion irradiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 217, pp. 293-299, 2004.
- 64- CHEN, X.W., et al. "Microstructure and electrochemical properties of Zircaloy-4 under Fe ion irradiation", *Vacuum*, 72, pp. 467-473, 2004.
- 65- PENG, D.Q., et al. "Effect of Sn ion implantation on electrochemical behavior of zircaloy-4", *Surface and Coatings Technology*, 190, pp. 271-280, 2005.
- 66- CHOI, Y., et al. "Hydride formation by high temperature cathodic hydrogen charging method and its effect on the corrosion behavior of Zircaloy-4 tubes in acid solution", *Journal of Nuclear Materials*, 256, pp. 124-130, 1998.
- 67- CHEN, X.W., et al. "Electrochemical behavior of niobium-implanted zircaloy-4 induced by heat treatment", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 211, pp. 512-518, 2003.
- 68- PENG, D.Q., et al. "Comparison of electrochemical behavior of zirconium and zircaloy-4 implanted with Y and Ce ions", *Applied Surface Science*, 221, pp. 259-271, 2004.
- 69- BLAT, M., NOEL, D., "Detrimental Role of Hydrogen on the Corrosion Rate of Zirconium Alloys", *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, E.R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 319-337, 1996.
- 70- SINGH, R.N., et al. "Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 389, pp. 102-112, 2005.

- 71- VIZCAÍNO, P., et al. "Hydrogen determinations in a zirconium based alloy with a DSC", *Thermochímica Acta*, 2005, in press.
- 72- AZAMBUJA, V.M., et al. "Effects of internal oxidation on the hydrogen permeation in $\text{Pd}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$ and $(\text{Pd}_{0.9}\text{Pt}_{0.1})_{0.97}\text{Al}_{0.03}$ alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 346, pp. 142-146, 2002.
- 73- KIRCHHEIM, R., "Hydrogen Solubility and Diffusivity in Defective and Amorphous Metals", *Progress in Material Science*, 32, pp. 262, 1988.