



ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÕES NUCLEARES

Carla Woyames Gabriel

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

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro
Novembro de 2011

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA
APLICAÇÕES NUCLEARES

Carla Woyames Gabriel

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

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. André Luiz Pinto, D.Sc.

Dra. Andrea Porto Carreiro Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2011

Gabriel, Carla Woyames

Estudo da Precipitação de Hidretos em Ligas de Zircônio para Aplicações Nucleares/ Carla Woyames Gabriel. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

VII, 114 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Dissertação – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 110-114.

1. Hidretos. 2. Ligas de zircônio. 3. Nuclear. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus protetores, pelas oportunidades que surgem em minha vida, permitindo-me resgatar a força interior e evoluir continuamente.

À minha família, pelo apoio incondicional. Em especial ao meu filho, que me faz acordar todos os dias e sorrir para seguir adiante.

Ao Prof. Luiz Henrique de Almeida, pela orientação, amizade e incentivo.

Ao Prof. Dilson Silva dos Santos, pelas valiosas sugestões e incentivo.

Aos demais membros da banca, André Luiz Pinto e Andrea Porto Carreiro Campos, pela honra da presença e por suas sugestões construtivas. A esta última, também pelas imagens de alta resolução.

À Jessica Oliveira de Almeida, pela amizade e colaboração no trabalho em conjunto, através do estágio de Iniciação Científica.

Aos técnicos do Laboratório de Microscopia Ótica, Nelson e Oswaldo, pela ajuda no preparo metalográfico das amostras.

Ao Laércio, pela ajuda com software de análise de imagem.

Aos amigos do Laboratório de Microscopia Eletrônica: Adriana, Manoel, Renan, Jader e Diego, pela amizade e confiança profissional que pude neles depositar, podendo assim me dedicar às tarefas do mestrado.

Ao pessoal da Prop Mec, pela amizade e ajuda com equipamentos de hidrogenação e preparo de amostras: Monique, Alejandro, Matheus, Luís, Gabriela, Sonia, Marcelo e Felipe.

Aos amigos doutorandos e pós-doutorandos: Leonardo, Claudinei, Sinara, e Mariana, pelas dicas e ajuda quando os professores não estavam disponíveis.

Aos técnicos do CEPTEL: Roberta, Josélio, Michel e Renan.

Ao Prof. Luiz Paulo Brandão do IME e seu aluno de mestrado, Rodrigo Fialho, pelas análises de DRX e ajuda no entendimento sobre textura cristalográfica.

À Mychelle Viana, pela troca de informações, dividindo dúvidas e melhorando métodos experimentais em conjunto.

Ao Prof. Marcos Farina, pelas conversas sobre difração de elétrons.

A todos, mesmo os não citados, o meu sincero agradecimento pela colaboração, incentivo, paciência e amizade, que direta ou indiretamente tornaram este trabalho viável.

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

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÕES NUCLEARES

Carla Woyames Gabriel

Novembro/2011

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar as propriedades das ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares. A precipitação de hidretos é um dos fatores determinantes da vida útil desses materiais. A compreensão dos mecanismos de precipitação dos hidretos e sua relação com as características microestruturais são ainda tema de estudo, particularmente sua caracterização por MET. Este trabalho tem como objetivo investigar a precipitação de hidretos em duas ligas de zircônio comerciais - Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb – de microestruturas bem distintas, utilizadas como tubos que formam o elemento combustível nesses reatores. A caracterização desses materiais foi realizada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, nas condições livre de hidrogênio e hidrogenadas, incluindo uma amostra modificada por tratamento térmico. Os hidretos apresentaram morfologia acicular e em forma de placas. Frequentemente estavam associados a partículas de fase β . Adicionalmente, foi avaliada a influência combinada da microestrutura e da textura sobre a precipitação de hidretos. Quanto mais intensa era a textura dos pólos basais do Zr- α (0001) $\langle uvtw \rangle$, mais os hidretos precipitavam circunferencialmente em relação à seção transversal dos tubos e independiam da morfologia dos contornos de grão.

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

STUDY OF HYDRIDES PRECIPITATION ON ZIRCONIUM ALLOYS FOR
NUCLEAR APPLICATIONS

Carla Woyames Gabriel

November/2011

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Science Engineering

Studies have been developed to improve the properties of zirconium alloys used in nuclear power reactors. The precipitation of hydrides is a limiting factor for the life of these materials. The understanding of the precipitation mechanisms for these hydrides and their relationship with the microstructural characteristics are still subject of study, particularly its characterization by TEM. This work aims to investigate the precipitation of hydrides in two commercial zirconium alloys - Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe and Zr-1Nb – with very distinct microstructures, used as tubing which are parts of the fuel element in nuclear reactors. The characterization of these materials was performed, using optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, for hydrogen-free and hydrogenated conditions, including a sample modified by heat treatment. Hydrides presented acicular and plate morphologies. They were frequently associated to the β particles. In addition, the combined influence of microstructure and texture on hydrides precipitation was evaluated. The more intense texture was for the α -Zr basal poles (0001) $\langle uvtw \rangle$, plus hydrides precipitated circumferentially in relation to the cross section of tubing, and were independent of the morphology of grain boundaries.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - A Energia Nuclear.....	3
2.2 - A Fissão Nuclear.....	3
2.3 - Reatores Nucleares.....	4
2.4 - O Zircônio.....	6
2.5 - Ligas de Zircônio.....	8
2.6 - Equilíbrio de Fases e a Microestrutura.....	9
2.7 - A Influência do Nb e de Outros Elementos Presentes nas Ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.....	13
2.8 - A Microestrutura em Função do Processamento Termomecânico.....	14
2.9 - O Sistema Zr-H.....	20
2.10 - A Absorção de Hidrogênio.....	21
2.11 - A Precipitação de Hidretos em Ligas de Zircônio.....	22
2.12 - Orientação dos Hidretos.....	26
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 - Materiais Estudados.....	29
3.2 - Hidrogenação por Carregamento Gasoso.....	30
3.3 - Microscopia Ótica.....	31
3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.5 - A Quantificação dos Hidretos.....	33
3.6 - Difração de Raios-X: Avaliação da Textura.....	33
3.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	34
4 - RESULTADOS.....	36
4.1 - Microscopia Ótica.....	36
4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.3 - A Quantificação dos Hidretos.....	71
4.4 - Textura Cristalográfica.....	72
4.5 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	75
5 - DISCUSSÃO.....	97
6 - CONCLUSÕES.....	108
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110

1- INTRODUÇÃO

No mundo atual, é crescente a necessidade de produção de energia para atender a sociedade de uma maneira geral, para criar facilidades e melhorar a qualidade de vida global. Ao mesmo tempo cresce a importância de fontes de energia limpas para o meio ambiente.

A energia nuclear tem sido uma alternativa para suprir parte desta demanda energética e vem sendo desenvolvida para, cada vez mais, utilizar plantas menores, mais seguras, com materiais mais sofisticados e produzir energia a partir de quantidades menores de combustível.

As ligas de zircônio são utilizadas como materiais constituintes dos elementos combustíveis dos reatores nucleares, devido às suas excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas, e alta resistência à corrosão e resistência à radiação de nêutrons, uma vez que as condições de trabalho são bastante severas. Nas condições de operação do reator, há liberação de hidrogênio proveniente da água de refrigeração, de umidade absorvida pelo combustível e de componentes onde fica adsorvido. O hidrogênio é absorvido pelas ligas de zircônio e, quando acima do limite de solubilidade, pode precipitar na forma de hidretos metálicos. A presença de hidrogênio nessas ligas é deletéria, podendo levar à fragilização do material devido a perdas em suas propriedades mecânicas.

Estudos vêm sendo feitos no sentido de modificar a composição das ligas de zircônio, com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas em serviço e, conseqüentemente, aumentar sua vida útil nos reatores nucleares.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a formação de hidretos em ligas de zircônio da nova geração, através da caracterização de suas microestruturas, do modo de precipitação desses hidretos e da identificação de fases presentes nas amostras nas condições livre de hidrogênio e hidrogenadas. A compreensão dos mecanismos de formação de hidretos é ainda tema de estudo e, particularmente, sua caracterização por MET não é amplamente divulgada.

Foram estudadas duas ligas de zircônio comerciais, Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb, que apresentaram características microestruturais bem distintas. Além dessas duas ligas, também foi estudada uma condição de microestrutura modificada por tratamento térmico. As ligas, em forma de tubos, foram cedidas pela INB (Indústrias Nucleares do

Brasil), como parte do projeto Zir-Brasil, que desenvolve ligas de zircônio para produção no país.

As amostras foram hidrogenadas em PCT, via carregamento gasoso, para provocar a absorção de hidrogênio pelas ligas de zircônio, com posterior precipitação de hidretos, analisados pelas técnicas descritas a seguir. A microscopia ótica (M.O.) foi utilizada para uma caracterização preliminar da morfologia das ligas. Para caracterização mais detalhada, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), juntamente com um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), que permitiram identificar fases presentes. A difração de elétrons foi utilizada junto ao MET para caracterização das estruturas cristalinas das fases presentes. A difração de raios-x (DRX) foi utilizada para obtenção de dados quanto à orientação preferencial de grãos nessas ligas. Foi avaliada a influência combinada da microestrutura e da textura sobre a precipitação de hidretos nesses materiais.

Este trabalho mostrou que, quanto mais intensa era a textura dos pólos basais do Zr- α (0001) $\langle uvtw \rangle$, mais os hidretos precipitavam circunferencialmente em relação à seção transversal dos tubos e independiam da morfologia dos contornos de grão.

Os hidretos apresentaram morfologia acicular e em forma de placas e, estavam frequentemente associados a partículas de fase β .

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- A Energia Nuclear

Nos dias atuais, é cada vez maior a preocupação com a substituição de combustíveis fósseis por outras fontes de energia mais abundantes e que não emitam (ou emitam em menor quantidade possível) gases do efeito estufa. Nesse sentido, a produção de energia nuclear não emite gases que contribuem para o aquecimento global.

O Brasil tem uma das maiores reservas de urânio do mundo, além de possuir a tecnologia de enriquecimento de urânio, que é o “combustível” utilizado nas usinas nucleares. No entanto, há que se investir no desenvolvimento de técnicas e materiais que permitam uma operação segura, de alto rendimento e de modo economicamente viável. Junto a isso, é preciso trabalhar a aceitação pública e a minimização de impactos ambientais.

2.2- A Fissão Nuclear

É o processo onde o núcleo de um átomo com elevado número de massa, por exemplo, do urânio-235, se divide em dois outros núcleos menores, de massas próximas. Para que isso ocorra, é necessário bombardear o núcleo do átomo com nêutrons.

Na fissão nuclear, além dos núcleos menores, também são produzidos dois a três nêutrons que, por sua vez, podem atingir outros núcleos, que liberarão mais nêutrons, resultando assim, numa reação em cadeia, como mostrado na figura 2.1 [1].

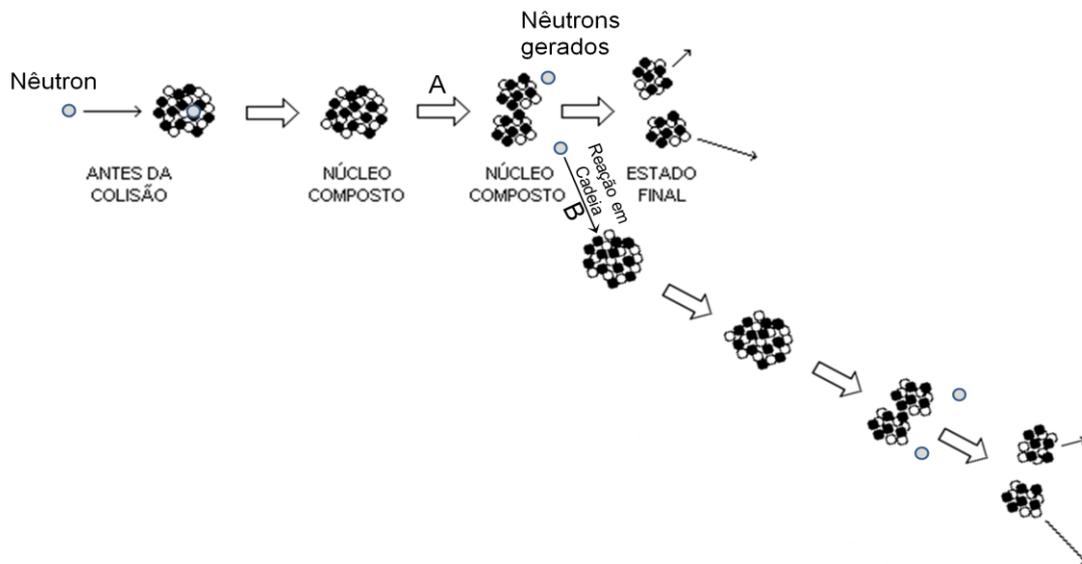


Figura 2.1: (A) Fissão nuclear e (B) reação em cadeia, a partir dos nêutrons gerados na fissão inicial [adaptado de 1].

2.3- Reatores Nucleares

No Brasil, os reatores nucleares existentes nas usinas de Angra I e Angra II são do tipo PWR (Pressurized Water Reactor). Neles, o urânio enriquecido (com 3,2 % de urânio-235) é colocado, em forma de pastilhas de 1cm de diâmetro, dentro de tubos de 4 m de comprimento, feitos de ligas de zircônio [2], como mostrado na figura 2.2. As varetas contendo urânio são montadas em uma estrutura denominada elemento combustível. Vários elementos combustíveis são acondicionados dentro de um vaso de pressão. No processo de fissão é liberada energia térmica (reator térmico), sendo necessária a circulação de água para refrigerar o sistema (figura 2.3). Para controlar a reação em cadeia ocorrida durante a fissão nuclear, há na estrutura do elemento combustível, tubos por onde podem passar as chamadas barras de controle, feitas de materiais absorvedores de nêutrons (usualmente, cádmio, boro ou háfnio). Quando o reator está em operação, as barras de controle ficam fora da estrutura do elemento combustível e quando são introduzidas, interrompem a reação de fissão.

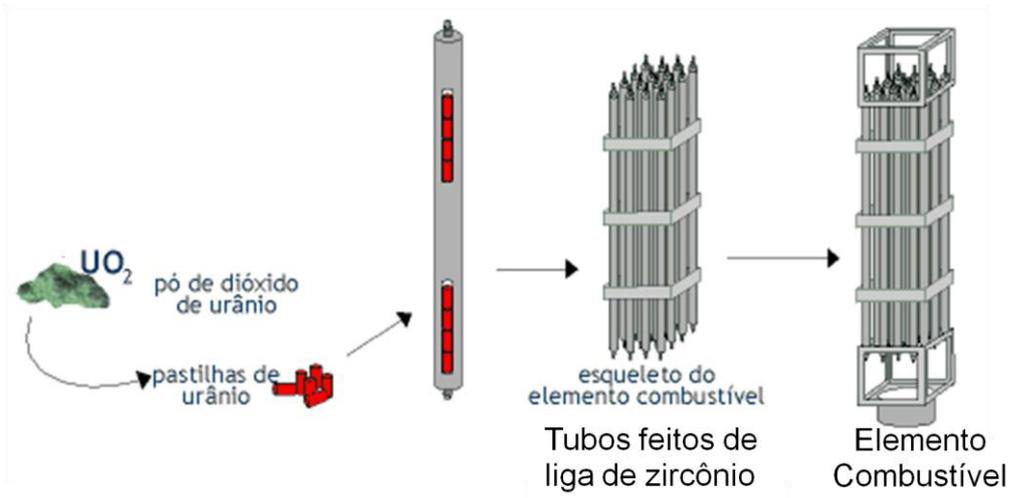


Figura 2.2: Tubos de liga de zircônio empregados para encamisar as pastilhas de urânio enriquecido [adaptado de 2].

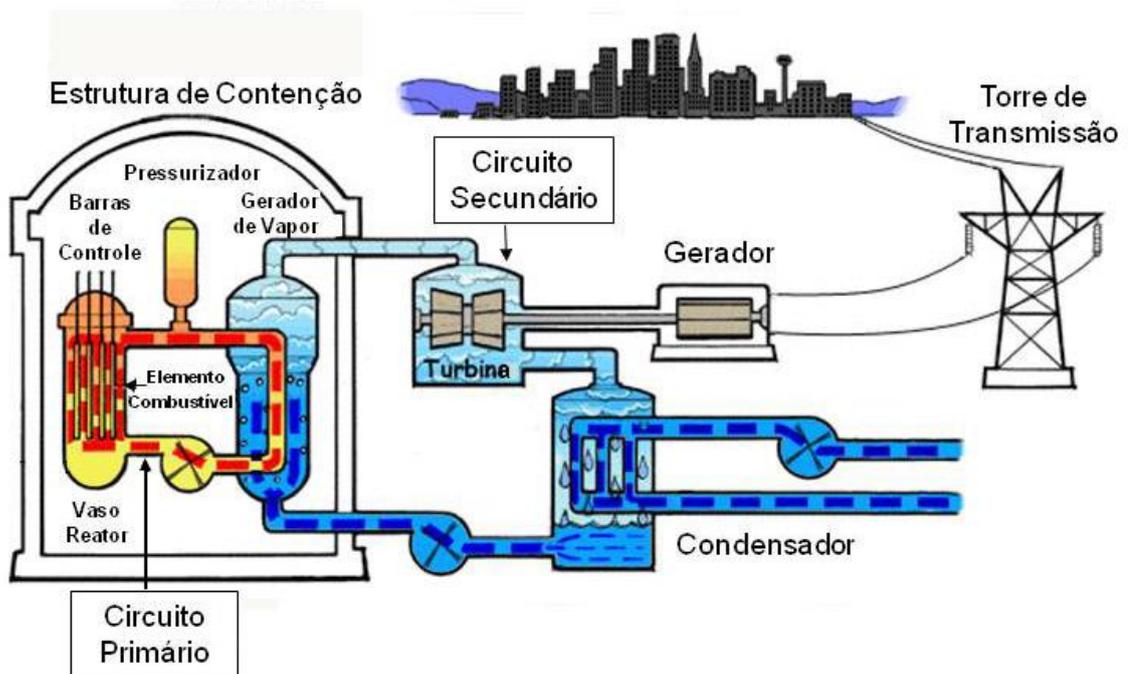


Figura 2.3: Reator térmico PWR em uma usina de energia nuclear [adaptado de 1].

2.4 - O Zircônio

O zircônio é um metal de transição e pertence ao grupo 4B, na classificação periódica dos elementos. Seu símbolo químico é Zr, possui número atômico 40 e massa atômica 91 u.m.a. (unidades de massa atômica). Seus estados de oxidação mais comuns são +2,+3 e +4. Possui estrutura cristalina hexagonal (em temperatura ambiente). Na forma metálica, apresenta cor branca acinzentada e brilhante, sendo sólido à temperatura ambiente e bastante resistente à corrosão. [3]

Na natureza, não é encontrado na forma metálica. O mineral de maior importância comercial é a zirconita (ortossilicato de zircônio – $ZrSiO_4$). O zircônio geralmente está associado ao háfnio, sendo encontrados na zirconita, na proporção de 50 para 1. Sua separação é difícil e onerosa, mas imprescindível para aplicação nuclear, já que o Zr tem baixa capacidade de absorver nêutrons, enquanto o háfnio é forte absorvedor dessa radiação.

Os depósitos de zircônio de maior destaque encontram-se na Austrália e África do Sul, seguidos dos Estados Unidos, Ucrânia, Índia, Brasil e China [4].

As ligas de zircônio têm sua principal aplicação na indústria nuclear, mas há estudos para seu uso como biomaterial.

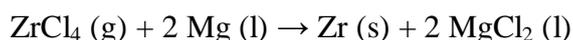
Na forma de óxido (ZrO_2 - zircônia), pode ser utilizado na fabricação de peças refratárias, devido à sua capacidade de suportar grandes variações de temperatura [3], como material cerâmico odontológico e suporte para catalisadores.

Na forma de zircão (tipo de ortossilicato), pode ser utilizado como gema na confecção de jóias.

A zirconita é utilizada como matéria-prima na fabricação de tintas, materiais cerâmicos, isoladores térmicos e elétricos.

O processo Kroll é o mais utilizado para a produção do zircônio metálico e consiste na redução do tetracloreto de zircônio por cálcio ou magnésio e posterior separação da esponja de zircônio por destilação.

A reação de redução do zircônio é mostrada a seguir:



A figura 2.4 mostra o fluxograma de produção de zircônio metálico.

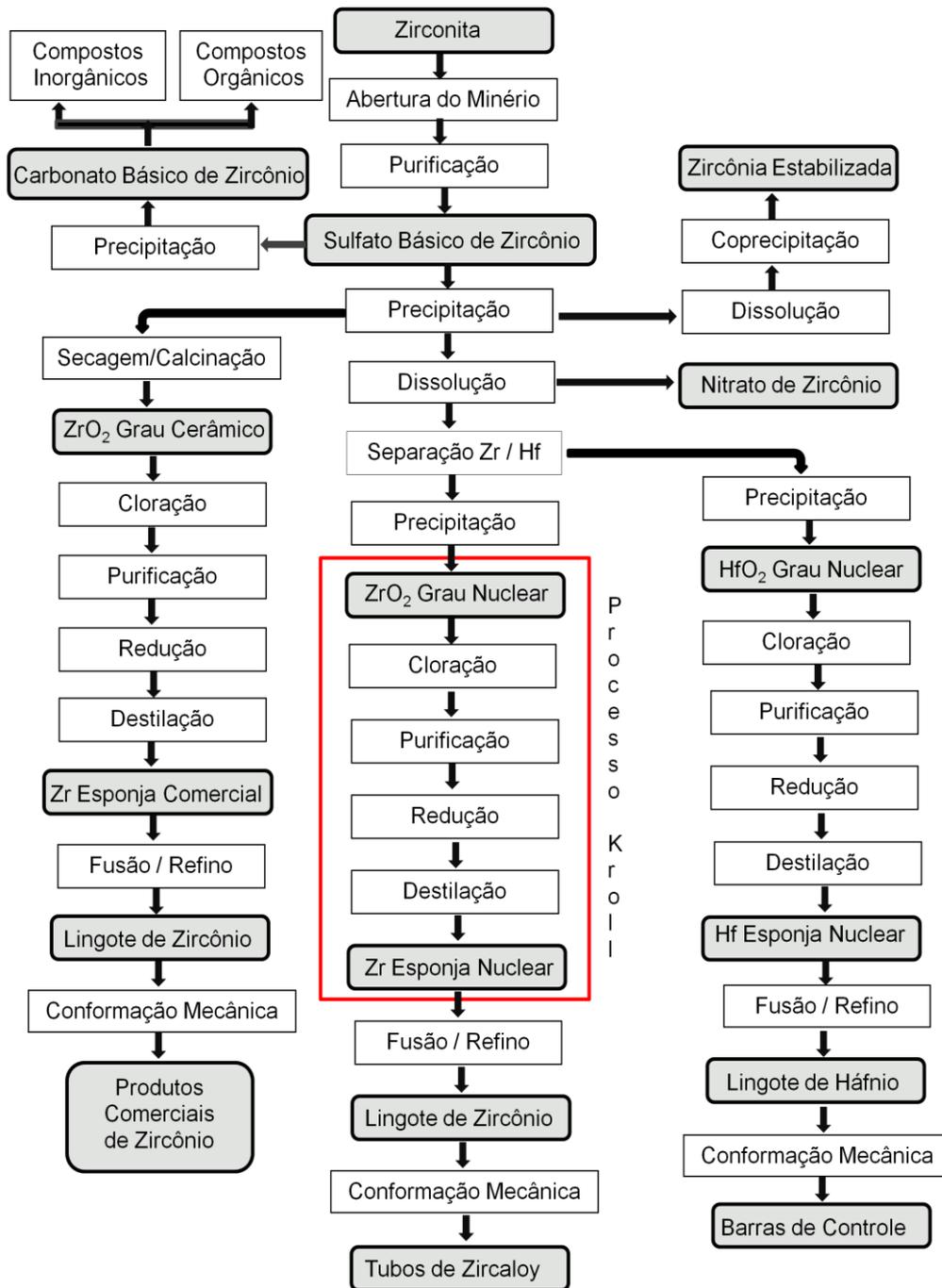


Figura 2.4: Fluxograma da produção de zircônio no Brasil [adaptado de 4].

2.5- Ligas de Zircônio

As ligas de zircônio têm aplicação principalmente na forma de tubos encapsuladores das pastilhas de combustível nuclear, entre outros constituintes dos reatores nucleares. Isto, pelo fato do Zr ser “transparente” à radiação de nêutrons (após a separação do háfnio), devido às suas excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas, além de boa resistência à corrosão.

As primeiras ligas de zircônio fabricadas foram as *zircalloys*, que segundo CHARIT e MURTY [5], são ligas de zircônio contendo Sn, Fe, e Cr como elementos de liga. Muitos reatores ainda se encontram em operação com ligas *zircaloy-2* e *zircaloy-4*.

Com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas, foram desenvolvidas ligas à base de nióbio. Dentre elas, as ligas E635 e E110 foram mais adequadas aos reatores utilizados na Rússia (do tipo RBMK e VVER).

A adição de nióbio às ligas de zircônio melhora suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e ocasiona baixa captura de nêutrons. Assim, foram criadas as ligas do tipo Zr-2,5% Nb utilizadas no Canadá, em reatores do tipo PHWR.

No intuito de melhorar ainda mais a *performance* em serviço e prolongar a vida útil dos reatores foram adicionados outros elementos de liga, e feitas alterações em seus teores. Nesse contexto, surgiram dentre outras, as ligas da nova geração, Zirlo e M5, para aplicações em modernos reatores de água leve, nos Estados Unidos, Europa e também no Brasil. Zirlo já vem sendo utilizada na usina Angra I e há projeto de utilização da liga M5 em Angra II, ambas em reatores PWR.

Atualmente no Brasil, as ligas de zircônio utilizadas são importadas. As ligas de nova geração Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb são alvo de estudo neste trabalho, como parte do projeto Zir-Brasil, que pesquisa e desenvolve ligas para aplicação nuclear, para que sua produção em larga escala se torne economicamente viável.

As composições das principais ligas de zircônio são descritas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição de ligas de zircônio (% em massa) [adaptado de 5,6].

Liga	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O	N
Zircaloy-1	-	2,5	-	-	-	-	-
Zircaloy-2	-	1,2-1,7	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	0,08-0,15	0,008 máx.
Zircaloy-4	-	1,20-1,70	0,1	0,07-0,13	0,007 máx.	0,08-0,15	0,008 máx.
Zr-2,5 Nb	2,5	-	-	-	-	-	-
E110	0,95-1,05	-	0,006-0,012	-	-	0,10 máx.	-
E110K	0,95-1,05	-	0,006-0,012	-	-	0,12-0,16	-
E635	0,95-1,05	1,10-1,30	0,30-0,40	-	-	0,05-0,12	-
MDA	0,5	0,8	0,2	0,1	-	-	-
M5	0,80-1,20	-	0,015-0,06	-	-	0,09-0,13	-
Zirlo	0,9-1,13	0,90-1,2	0,1	-	-	0,09-0,15	-

2.6- Equilíbrio de Fases e a Microestrutura

À temperatura ambiente o Zr- α apresenta estrutura hexagonal compacta (hc) e o nióbio, cúbica de corpo centrado (ccc). Acima de $863 \pm 5^\circ\text{C}$, o Zr passa a uma estrutura ccc (Zr- β), conforme o diagrama de equilíbrio Zr-Nb, na figura 2.5. A adição de elementos de liga pode influenciar a temperatura de transformação.

A solubilidade do Nb de estrutura ccc em Zr- α é baixa em temperatura ambiente e alcança um valor máximo em cerca de 0,7% atômico, a 600°C [7]. As ligas Zr-Nb são formadas por uma microestrutura bifásica ($\alpha+\beta$). No entanto, em altas temperaturas há miscibilidade total entre Zr- β e Nb- β .

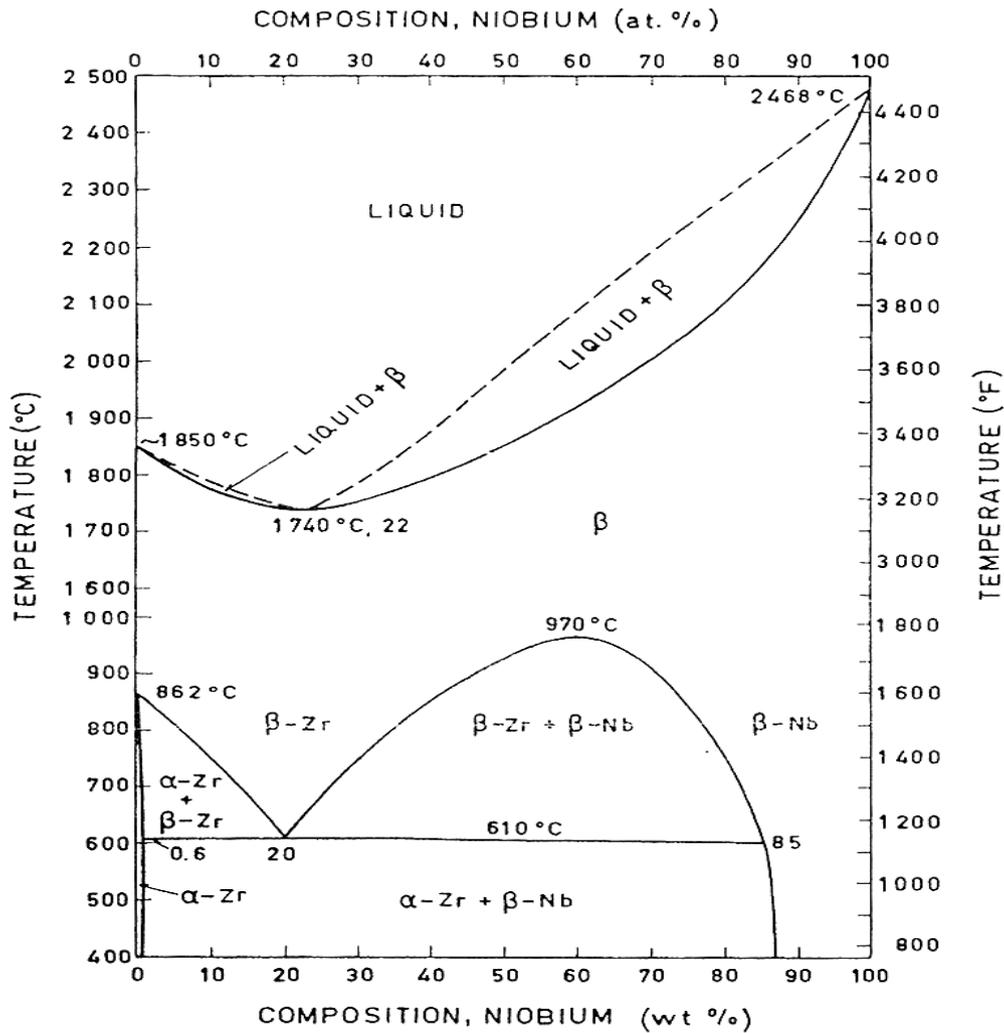


Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio proposto por Douglas [7].

O Nb é considerado um β -estabilizador, estabilizando a fase β em temperaturas mais baixas. Nas ligas comerciais com 1% de Nb, a fase β normalmente se apresenta na forma de finos precipitados esféricos, mas a morfologia destes depende das condições de processamento. Alguns autores interpretam essas partículas como Zr- β + Nb- β , formando uma solução sólida, outros como partículas de Nb- β , ou ainda, como neste estudo, são denominadas mais genericamente de β .

Pela leitura do diagrama de equilíbrio, é prevista a formação de uma mistura eutetóide de Zr- α e Nb- β , o que não é usualmente comentado na literatura sobre essas ligas, pois é provável que ocorra a partir de resfriamento muito lento.

A figura 2.6 mostra a microestrutura da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, com precipitados de fase β , no interior e nos contornos dos grãos α da matriz. Nesse caso, onde há outros elementos de liga, podem-se formar também compostos intermetálicos.

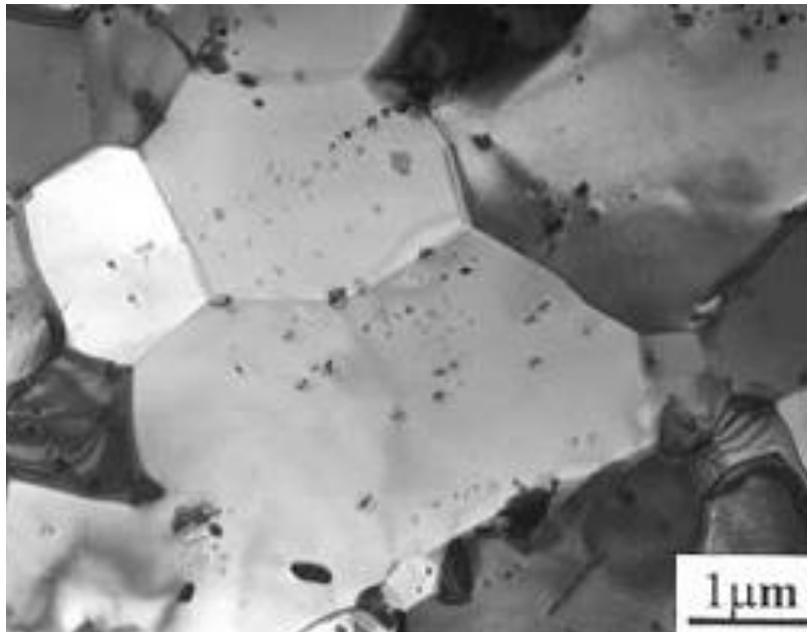


Figura 2.6: Observação por MET da liga Zr-1Sn-1Nb-0,2Fe, evidenciando microestrutura com grãos α recrystalizados, contendo precipitados de fase β [8].

As ligas comerciais do tipo Zr-2,5 Nb apresentam microestrutura bifásica, mas a fase β usualmente apresenta aspecto diferente das anteriores, e forma grãos β , que compõem uma fina rede entre os grãos da fase α , como pode ser observado na figura 2.7 [9]. Essas diferenças microestruturais conferem a estas ligas propriedades distintas.

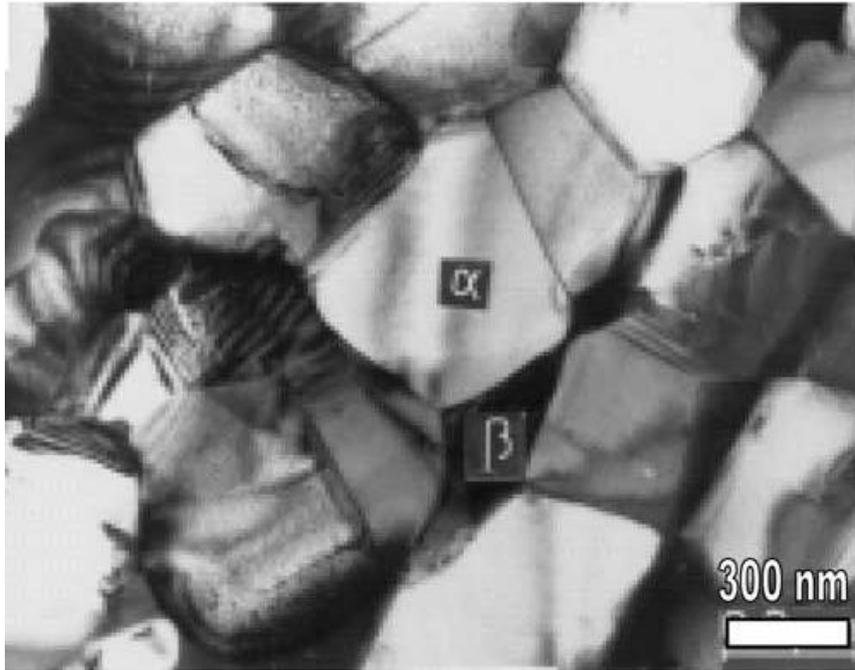


Figura 2.7: Observação por MET, apresentando microestrutura bifásica $\alpha+\beta$ da liga Zr-2,5Nb, com grãos de fase β entre os grãos- α equiaxiais [adaptado de 9].

Alguns elementos são β -estabilizadores, baixando a temperatura de transição da fase α para a fase β . Tais como: H, Fe, Cr, Ni, Mo, Cu, Nb, Ta, V, Th, U, W, Mn, Co e Ag.

A literatura [9] reporta a ocorrência de fase ω decorrente de transformações sob condições de alta pressão ou sob altíssimas taxas de resfriamento (cerca de 11.000 K/s), ou seja, fora do equilíbrio termodinâmico. A transformação $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \beta$ pode ocorrer, sob condições estáticas, quando se aumenta a concentração de β -estabilizadores. A fase ω , no entanto, não é favorecida nas ligas aqui estudadas, com 1% de Nb, em massa. O diagrama da figura 2.8 mostra que esta fase pode ocorrer quando o conteúdo de Nb está entre 7,5 – 18% atômico de Nb (aproximadamente entre 7,6 – 18,3% em massa de Nb, considerando ligas Zr-Nb).

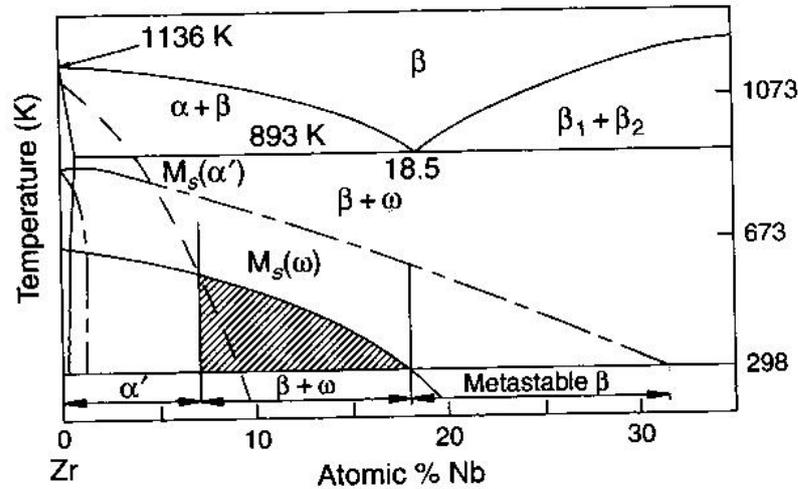


Figura 2.8: Diagrama de fases do sistema Zr-Nb, indicando formação de fase ω na região hachurada [10].

2.7 - A Influência do Nb e Outros Elementos Presentes nas Ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe

O Nb influencia a cinética de oxidação e absorção de hidrogênio nas ligas de Zr.

O Nb, quando em solução sólida, é considerado um forte estabilizador da fase- β . Para a aplicação como tubos encapsuladores do combustível nuclear, é desejável uma microestrutura onde haja precipitação completa da fase β rica em Nb, de modo a estabilizar a fase β e a controlar mais efetivamente os processos de corrosão em serviço, uma vez que estabiliza a camada protetora formada pelo ZrO_2 tetragonal [8,11].

O conteúdo de impurezas pode influenciar na solubilidade de Nb em Zr. No caso da liga quaternária Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, a presença de Sn e Fe, pode induzir à formação de compostos intermetálicos, que são fortes absorvedores de hidrogênio. Estes compostos aumentam a difusão do hidrogênio no Zr e reduzem a quantidade de Nb disponível para estabilizar a fase β , reduzindo a eficiência no que diz respeito ao controle da corrosão e à absorção de hidrogênio. O Sn também contribui na estabilização da camada de óxido protetora de ZrO_2 [6].

2.8- A Microestrutura em Função do Processamento Termomecânico

Os tratamentos termomecânicos são realizados comercialmente com a finalidade de restaurar ou melhorar as propriedades mecânicas dos materiais durante ou após sua fabricação. Dependendo do tratamento aplicado, várias microestruturas podem ser produzidas.

As ligas Zr-Nb são formadas por uma matriz de grãos Zr- α , de estrutura hexagonal compacta e, fase Zr- β , de estrutura cúbica de corpo centrado. Na temperatura de operação (320°C) [12] dos reatores ocorrem mudanças na microestrutura dos materiais. Além disso, a existência de gradientes de temperatura ao longo dos tubos, no elemento combustível, leva a diferentes evoluções microestruturais nas diferentes regiões do tubo.

Na rota convencional de processamento (figura 2.9), os tubos de ligas de zircônio são fabricados por extrusão a quente na região bifásica ($\alpha + \beta$) do diagrama de equilíbrio. Antes de entrarem em serviço, são trabalhados a frio a cerca de 30% e, então, são colocados em autoclave (400°C por 24h) para produção de camada protetora de óxido e alívio de tensões internas. Em seguida, são resfriados até temperatura ambiente. Nesse estágio, apresentam grãos de Zr- α alongados na direção da deformação imposta no trabalho a frio, como ilustrado na figura 2.10-a [13].

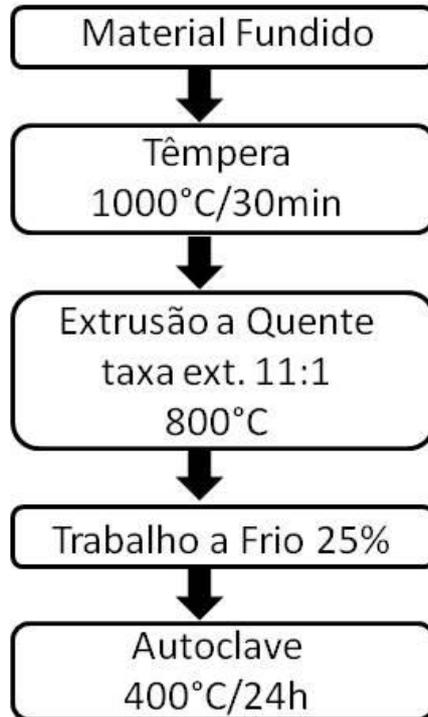


Figura 2.9: Rota convencional de processamento de tubos de Zr-2,5Nb utilizados como revestimento para o combustível nuclear [adaptado de 9].

Algumas modificações no número de etapas e nos parâmetros de realização de cada etapa são descritas na literatura, variando de acordo com a composição da liga e a condição de operação do reator. Por exemplo, a etapa de trabalho a frio pode ser realizada utilizando o processo por passo peregrino, que consiste na rotação de um eixo que percorre o centro do tubo. Assim, ocorrem simultaneamente afinamento das paredes e alongamento do comprimento dos tubos, que são produzidos sem costura.

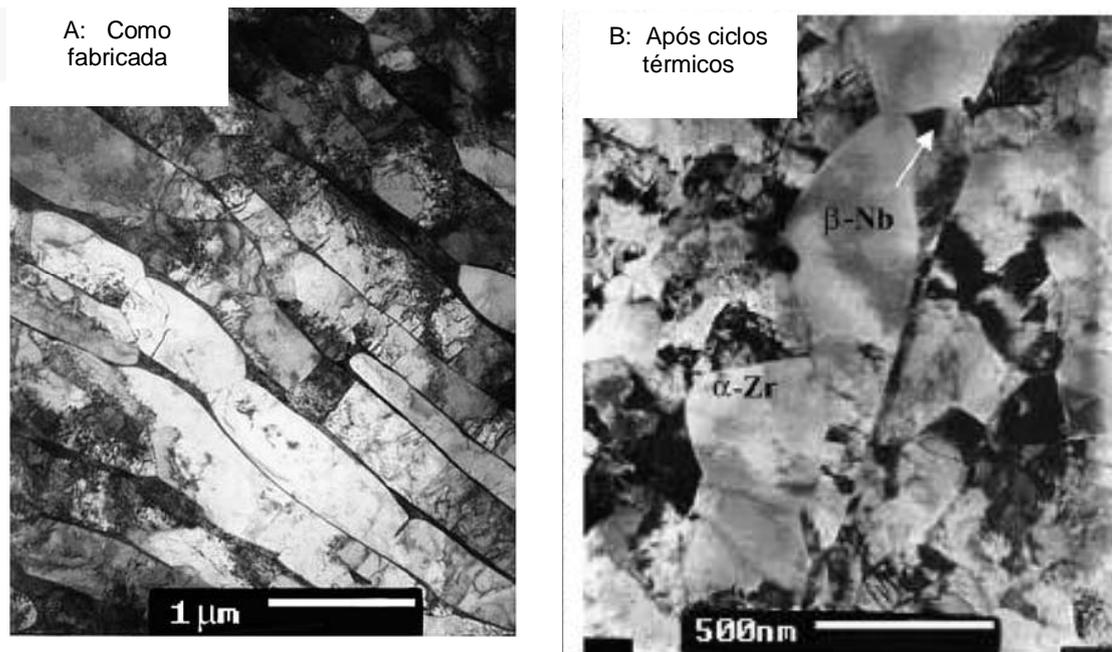


Figura 2.10: Micrografias por MET exibindo microestrutura da liga Zr- 2,5 Nb (A) como fabricada e (B) após ciclos térmicos: homogeneização a 1050°C, laminação a quente (570°C), recozimento a 592°C, laminação a frio, recozimento a 592°C, laminação a frio a 50% e recozimento a 450°C por 24h [adaptado de 13].

A figura 2.11 exibe os cortes longitudinal e transversal, em um tubo de liga Zr-2,5 Nb que sofreu extrusão a quente, mostrando algumas microestruturas típicas. A fase β (fase clara nas figuras 2.11-a e 2.11-b) forma cordões descontínuos e são separados por unidades alongadas de fase α . A micrografia por MET (figura 2.11-c) mostra que essas unidades são formadas por grãos α aproximadamente equiaxiais, após recristalização, separados por um fino filme de fase β . Essa fina microestrutura fibrosa ($\alpha + \beta$) confere uma combinação de alta resistência, dureza e boa ductilidade a essas ligas [9].

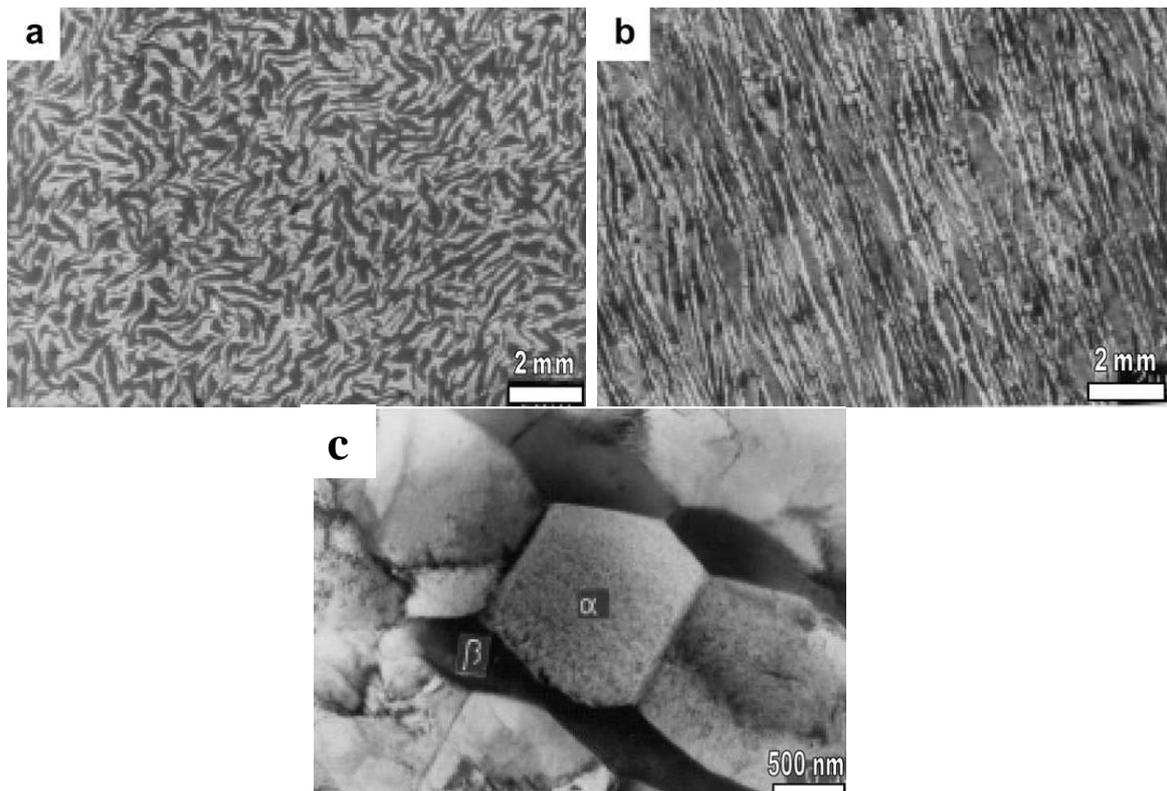


Figura 2.11: Micrografias por MEV de microestrutura bifásica ($\alpha + \beta$) de tubo que sofreu extrusão a quente, mostrando (a) morfologia na seção longitudinal, (b) morfologia na seção transversal, e (c) micrografia por MET da microestrutura recristalizada com fase β entre os grãos α equiaxiais, na seção transversal [adaptado de 9].

JOVANOVIC et al [14] constataram que longos tempos de recozimento a 400°C , causam a decomposição da fase- β na liga Zr-2,5Nb.

Neogy et al. [8] estudaram as microestruturas das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe em função do processamento termomecânico. A figura 2.12 apresenta as microestruturas por eles obtidas nesse estudo, para a liga binária Zr-1Nb, em algumas etapas de processamento termomecânico descritas a seguir. Foram utilizadas amostras extrudadas a quente (figura 2.12-a), que foram tratadas por 0,5h em temperatura no campo β (1000°C) e resfriadas por têmpera em água e revenidas por diferentes combinações de tempo e temperatura, e foram posteriormente submetidas a trabalho a frio por laminação, onde é possível observar a alta densidade de discordâncias devido à deformação imposta nesse estágio (figura 2.12-b). Seus estudos sugerem que, a partir

dessa etapa, sejam feitos recozimentos de maior duração em temperaturas abaixo da eutetóide (610°C), como por exemplo, a 580°C por 4h (figura 2.12-d). Segundo suas pesquisas, nessas condições, seria obtida uma microestrutura onde a maior parte dos precipitados β fossem ricos em Nb, o que melhoraria as propriedades de resistência à corrosão, nas condições de operação dos reatores nucleares. Do contrário, acima de 610°C (figura 2.12-e e f), seriam produzidas microestruturas onde os precipitados β seriam ricos em Zr. Comparando 2.12-c e d, e também 2.12-e e f, o aumento do tempo de recozimento promoveu crescimento dos precipitados β , para a mesma temperatura.

Essas diferenças microestruturais irão se refletir diretamente nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, absorção de hidrogênio e, conseqüentemente na vida útil desses materiais. Dessa forma, para a produção de ligas comerciais é necessário um estudo global, envolvendo esses aspectos, utros e procurar elucidar como estes se inter-relacionam, a fim de obter desempenho satisfatório desses materiais nas condições de operação.

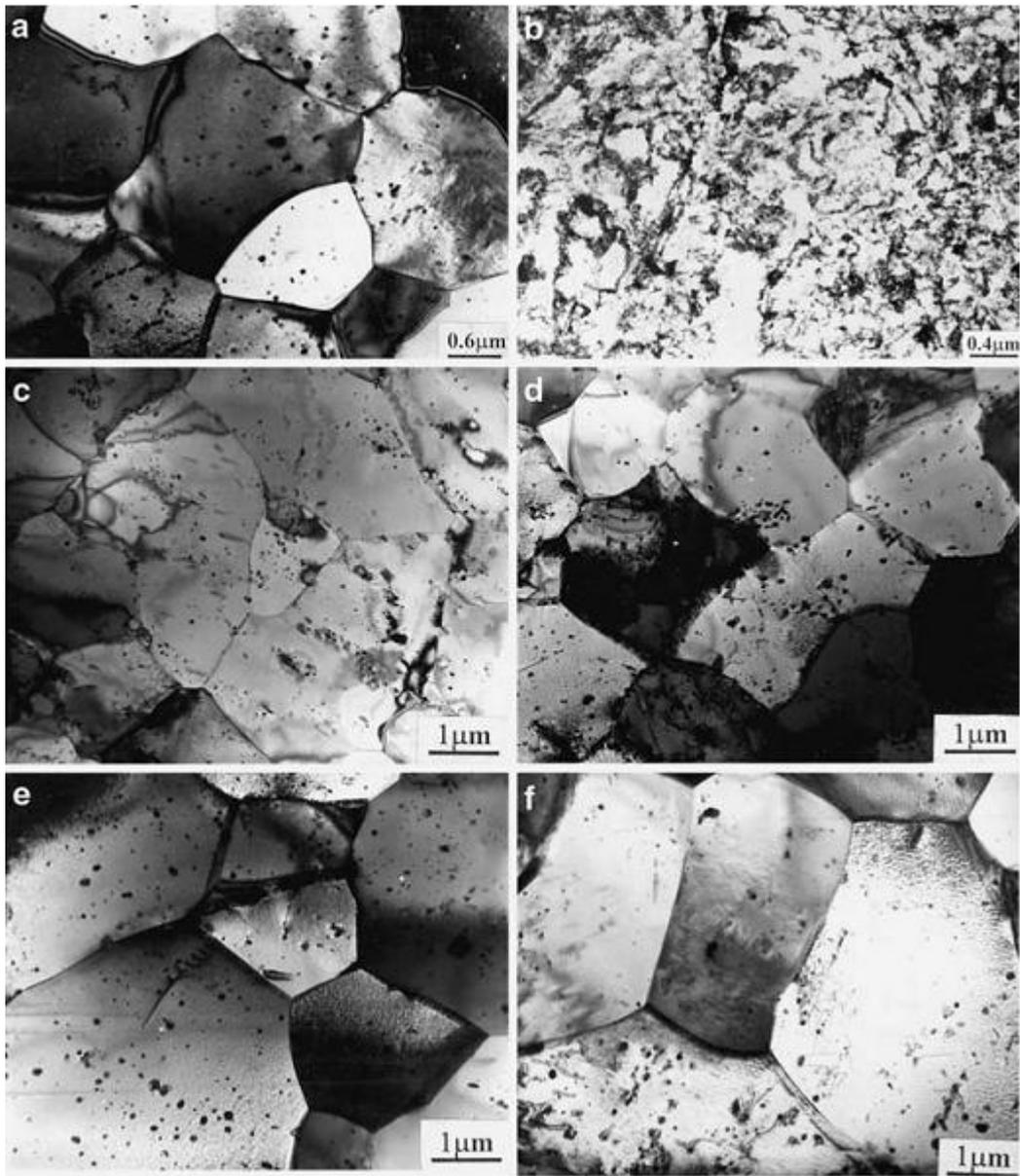


Figura 2.12: Micrografias por MET da liga Zr-1Nb, mostrando microestruturas após as etapas de processamento termomecânico: (a) extrusão, (b) trabalho a frio por laminação com deformação de 90%, (c) recozimento a 580°C/1h, (d) recozimento a 580°C/4h, (e) recozimento a 630°C/1h e (f) recozimento a 630°C/4h [adaptado de 8].

2.9- O Sistema Zr-H

No diagrama de equilíbrio (figura 2.13), são mostradas as fases presentes no sistema Zr-H. A solubilidade do H em Zr é praticamente nula em temperaturas abaixo de 180° C, havendo somente a fase Zr- α . Acima desta temperatura começa a haver solubilização de H até o ponto de saturação, a partir do qual ocorre precipitação de hidretos- δ , de estequiometria $ZrH_{1,66}$ e estrutura cúbica de face centrada, que passam a coexistir com a fase Zr- α . Quando a temperatura sobe ainda mais, alcançando cerca de 550° C, surge também a fase Zr- β . Concentrações elevadas de hidrogênio favorecem a estequiometria ZrH_2 dos hidretos- ϵ .

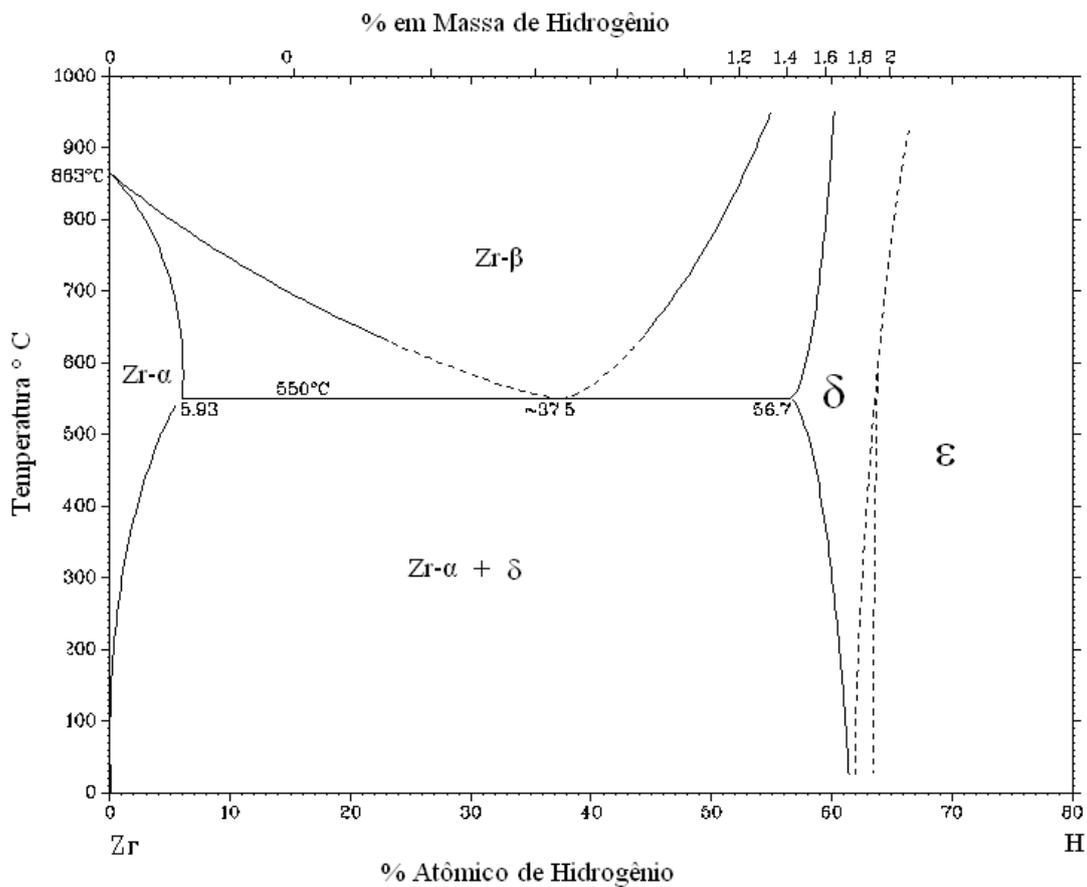


Figura 2.13: Diagrama de equilíbrio Zr – H [Adaptado do banco de dados do Binary Phase Diagram, American Society for Metals, ASM, 1995].

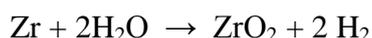
Embora não descrita no diagrama de equilíbrio Zr-H, a literatura [15] reporta a existência da fase de hidretos- γ ($ZrH_{1,0}$), em temperaturas abaixo de 180°C, em liga Zr-2,5Nb.

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

2.10- A Absorção de Hidrogênio

Nas condições de operação dos reatores nucleares (320°C e 160 atm) [12], é inevitável a absorção de hidrogênio pelas ligas metálicas. O hidrogênio pode estar dissolvido na água de refrigeração, pode ser gerado pela decomposição da água por efeito da radiação (radiólise), pode estar dissolvido nas pastilhas de combustível e na umidade absorvida pelo dióxido de urânio [16]. No entanto, como é baixa a solubilidade do hidrogênio à temperatura de operação, este precipita na forma de hidretos frágeis. O efeito da absorção do hidrogênio é tão relevante em ligas a base de zircônio, que pode ser considerado um dos fatores limitantes da vida útil de reatores nucleares.

Quando em serviço, em reatores PWR, essas ligas ficam em contato com água pressurizada, líquida a 320°C. Nessa condição, é iniciado um processo corrosivo, com liberação de hidrogênio, expresso pela reação química:



Segundo Lelievre e colaboradores [17], com a oxidação na superfície dessas ligas, forma-se uma camada protetora de óxido denso, de estrutura tetragonal, que se transforma progressivamente em óxido menos denso de estrutura monoclinica. Esse processo de transformação do óxido envolve variação de volume e trincas são propagadas, rompendo a camada de óxido e permitindo a difusão do hidrogênio presente na água de refrigeração. Quando a concentração de hidrogênio ultrapassa o limite de solubilidade, há precipitação de hidretos, fragilizando o material.

O hidrogênio liberado se difunde através da camada de óxido quando há rupturas na mesma e interage com o metal base.

O hidrogênio é adsorvido na forma de gás, dissocia-se e penetra nos materiais metálicos, dissolvendo-se no estado atômico. Durante a difusão, os átomos de hidrogênio tendem a se concentrar ao redor de imperfeições cristalinas, como

discordâncias, lacunas, contornos de grão e partículas de segunda fase, que funcionam como sorvedores e aprisionadores desse elemento.

A absorção de hidrogênio pelas ligas de zircônio causa endurecimento por solução sólida intersticial. Este processo ocorre devido à grande diferença entre os raios atômicos do H (raio = 25 pm) e do Zr (155 pm). Segundo as considerações de Hume-Rothery, quando a diferença entre os raios atômicos é superior a 15%, há tendência à formação de solução sólida intersticial. O átomo de hidrogênio, por ser muito pequeno, tende a ocupar interstícios da rede cristalina do zircônio.

A difusividade (D) ou coeficiente de difusão representa a facilidade com que um soluto se desloca através do solvente, em dada temperatura. Pode ser expressa através da equação abaixo, para a difusividade do hidrogênio em zircônio [18]:

$$D = 2,17 \times 10^{-7} \exp(-8380/RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, foi experimentalmente calculada em $2,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, a 300°C [12]. É reportado [19] que os valores experimentais obtidos têm sido maiores que os teóricos previstos, o que sugere a atuação de mecanismos que aumentam a difusão de hidrogênio em ligas de zircônio. Esse aumento é usualmente associado à presença de precipitados intermetálicos e de discordâncias.

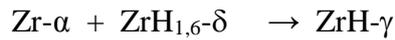
2.11- A Precipitação de Hidretos em Ligas de Zircônio

Alguns estudos mostraram que, nas ligas de zircônio, a fração de hidretos formados e sua morfologia são muito sensíveis à distribuição e morfologia da fase β , que apresenta solubilidade relativamente alta para o hidrogênio [8].

De acordo com a literatura [19], o resfriamento lento favorece a formação do hidreto δ , que é a fase de equilíbrio, de estrutura cfc e o hidreto ϵ , de estrutura tfc, é favorecido por maiores pressões de hidrogênio, enquanto taxas de resfriamento altas favorecem a formação do hidreto γ . Mas várias referências fazem alusão à coexistência entre essas fases, como descrito a seguir.

MA, X.Q. et al [20] relataram a precipitação de hidretos- γ (de estrutura tfc) como decorrentes de altas taxas de resfriamento, em sistema binário zircônio-hidrogênio. No entanto, em tubos de Zr-2,5Nb, onde há maior número de elementos presentes, Root e colaboradores [15] constataram presença predominante de hidretos- γ

nessa liga, após ser submetida à hidrogenação, em temperaturas até 180°C. Além disso, observaram um decréscimo considerável de hidretos- γ , acompanhada do aumento da fase δ , quando se utilizavam temperaturas mais altas e posterior resfriamento. Consideraram também a possibilidade da fase γ crescer muito lentamente a partir da fase δ , aquecendo as amostras à temperatura de 450°C e resfriando a 17°C, conforme a reação a seguir:



A figura 2.14 mostra duas imagens da mesma amostra, onde a fase de hidretos- δ transformou-se em hidretos- γ , após tempo de um ano.

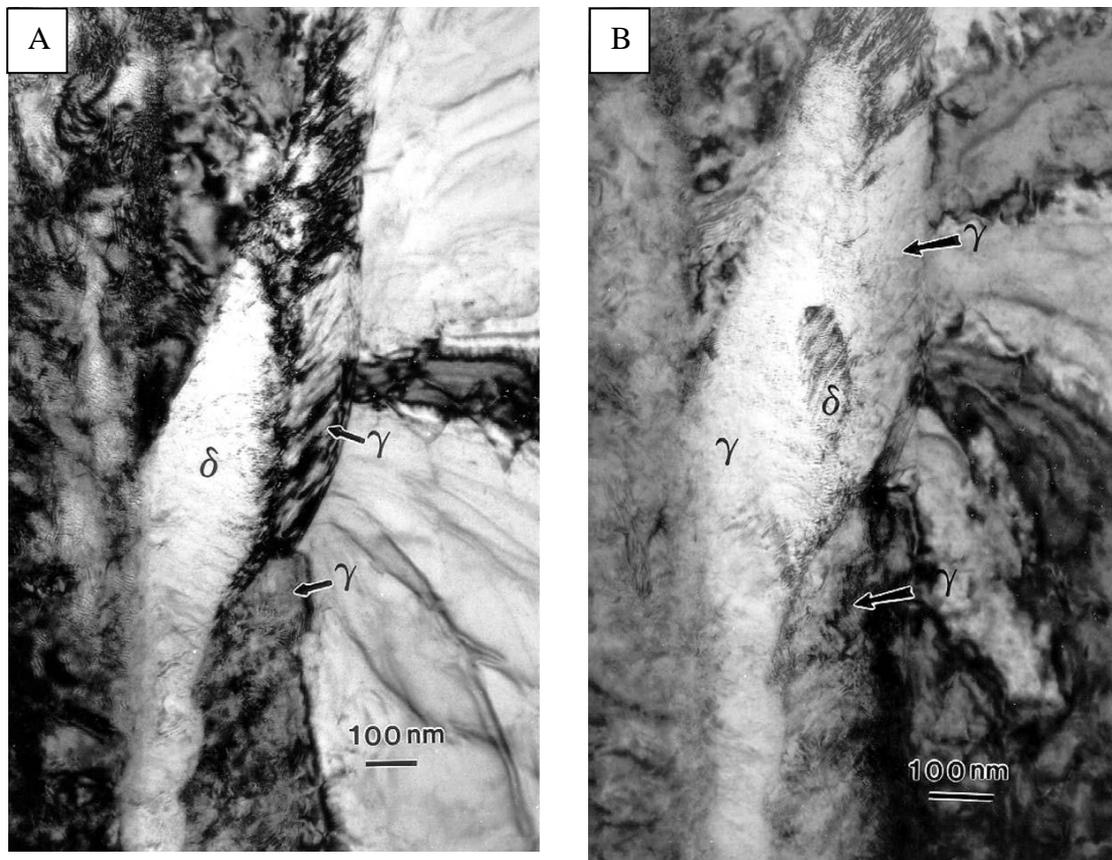


Figura 2.14: Micrografias por MET da mesma amostra de Zr-2,5Nb (A) na condição inicial e (B) após um ano, onde a fase δ transformou-se em fase γ [15].

JONANOVIC et al [21] observaram a precipitação de hidretos ao longo da fase Zr- β (presentes nos contornos dos grãos de Zr- α). Relataram também a diminuição do comprimento dos hidretos com a diminuição do tamanho de Zr- β , devido à decomposição desta fase, em ligas Zr-2,5Nb.

Os hidretos, nas ligas de zircônio, comumente apresentam morfologia acicular ou em forma de placa. Esta última, reportada também como formando subestrutura zig-zag, como mostrado na figura 2.15.

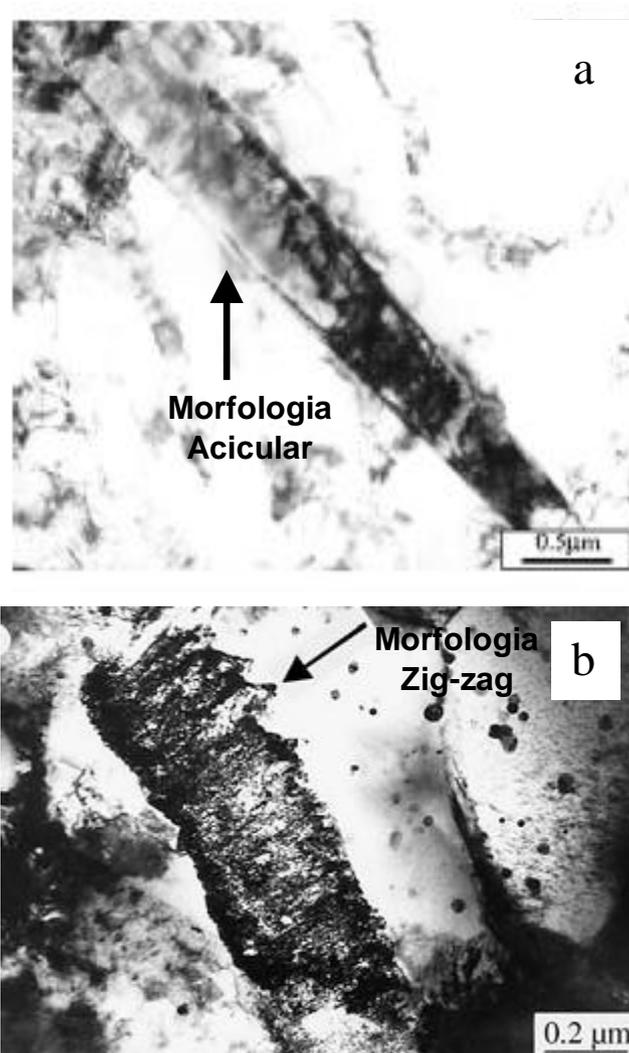


Figura 2.15: Micrografia por MET de hidreto em forma (a) acicular na liga Zr-Sn-Nb e (b) na forma de placa, com subestruturas em zig-zag, na liga Zr-1Nb [adaptado de 19 e 22].

A precipitação de hidretos ocorre a partir do máximo de endurecimento por hidrogênio em solução sólida, pois provém da supersaturação da matriz. A presença de hidretos como segunda fase ocasiona tensões internas localizadas, que alteram as propriedades plásticas da fase contínua, devido a variações interdependentes entre fatores, tais como: tamanho, forma, quantidade e distribuição de partículas de segunda

fase, coerência cristalográfica entre fases, a energia interfacial e a ligação interfacial entre fases.

HONG e LEE [16] consideram que a fragilização por formação de hidretos depende não apenas da quantidade de hidretos presentes, mas também da morfologia e da orientação dos mesmos.

Estudos realizados por da Silva et al [12] mostraram perdas significativas de ductilidade – redução de 23,9 % com 11,1% de deformação – na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após hidrogenação via carregamento gasoso por 72h, a 320°C e 6 bar, como é mostrado na figura 2.16.

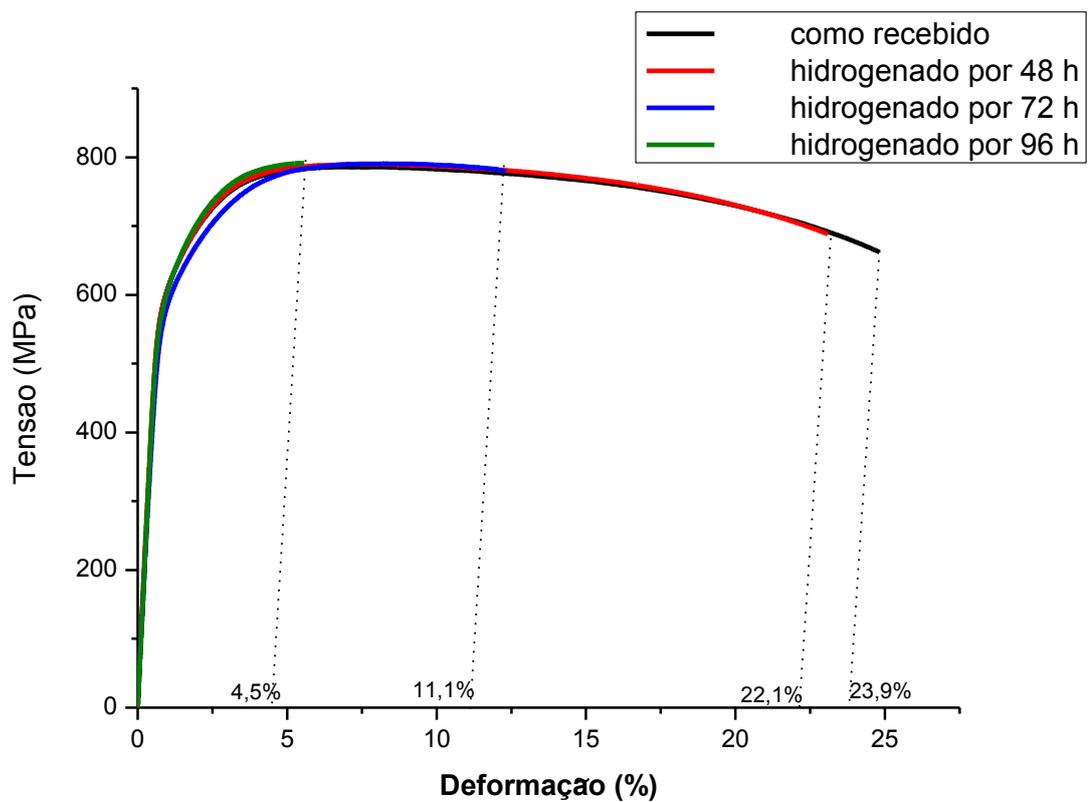


Figura 2.16: Curvas Tensão x Deformação da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, em diferentes condições de hidrogenação [adaptado de 12].

2.12- Orientação dos Hidretos

O zircônio possui forte caráter anisotrópico, o que confere textura às suas ligas, devido à deformação plástica sofrida durante os processos de fabricação. Para tubos utilizados para revestimento do combustível nuclear, o tipo de processamento terá influência na textura final do produto acabado e na orientação dos hidretos formados. Derivados do processamento por passo peregrino são produzidos tubos com forte tendência à formação de hidretos circunferenciais, devido à orientação de grãos adquirida na deformação do trabalho a frio [13].

A figura 2.17 mostra o plano basal (0002) da estrutura hexagonal do Zr orientado (a) paralelamente ao plano da chapa, (b) paralelo à direção tangencial do tubo, (c) perpendicular à direção tangencial do tubo e (d) figuras de pólo correspondentes a (b) e (c).

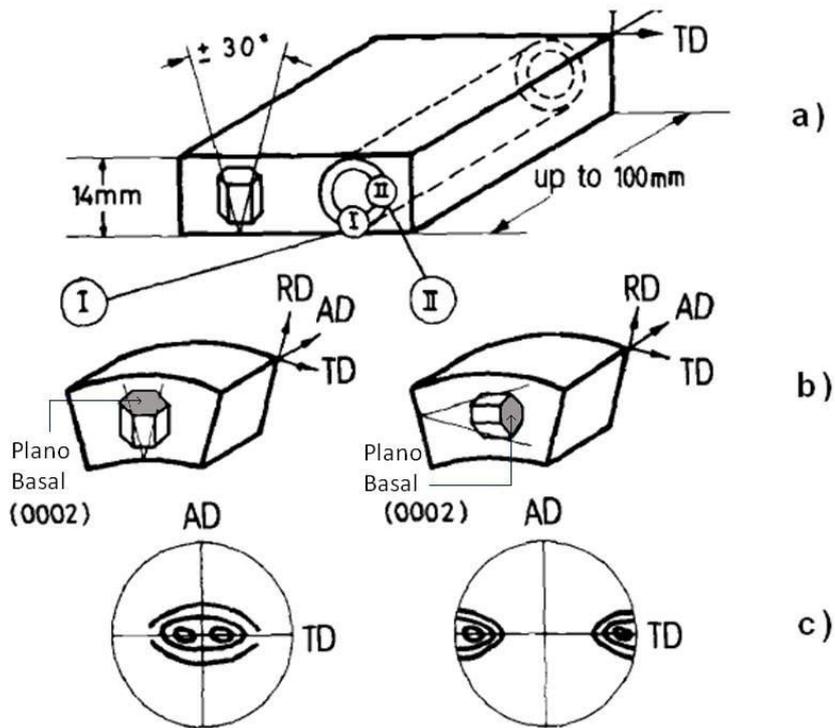


Figura 2.17: Plano basal da estrutura hexagonal compacta do Zr- α orientado (a) paralelamente ao plano da chapa, (b) paralelo à direção tangencial do tubo, (c) perpendicular à direção tangencial do tubo e (d) figuras de pólo correspondentes a (b) e (c).

Segundo HUANG e MILLS [23], os hidretos tendem a formar placas paralelas ao plano basal com orientação (0002) [uvw]. Quando o plano basal está paralelo à

superfície dos tubos, as placas de hidreto serão formadas preferencialmente nesta orientação (hidretos circunferenciais), evitando a precipitação dos mesmos na direção da espessura (hidretos radiais). Estes últimos levam a uma acentuada perda de resistência dos materiais devido à formação de trincas passantes., que cortam a espessura do tubo.

A textura desejável seria aquela em que a maior parte dos pólos basais $(0001)\langle uvtw \rangle$ ou $(0002)\langle uvtw \rangle$ estivessem paralelos à superfície do tubo e, que resultasse na precipitação de hidretos orientados preferencialmente na direção circunferencial. Hidretos com a orientação radial são mais danosos porque nucleiam trincas na direção da espessura do tubo, que diminuem sua resistência mecânica, podendo levá-lo mais rapidamente à ruptura.

Os resultados de HONG et al [16] sugerem o aparecimento de hidretos radiais devido a carregamento axial, conforme mostrado na figura 2.18.

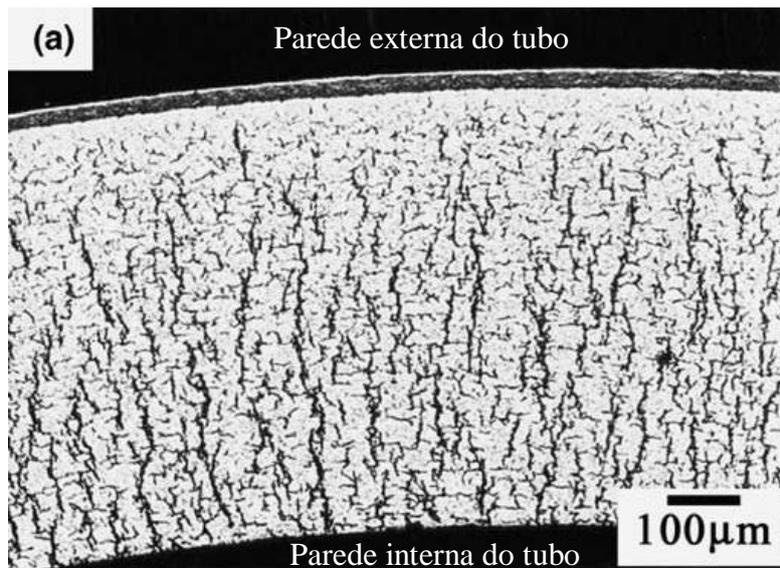


Figura 2.18: Corte transversal em tubo de zircaloy-4 hidrogenadas, mostrando predominância de hidretos radiais, após carregamento a 300°C [adaptado de 16].

MA, X.Q. et al [20] constataram que tensões externas tendem a modificar o plano de hábito dos hidretos, de modo a se orientarem perpendicularmente à tensão aplicada. A reorientação dos hidretos mostrou-se mais efetiva quando o carregamento foi aplicado no início do processo de nucleação.

ROOT et al [15] estudaram a textura na precipitação de hidretos na liga Zr-2,5Nb e observaram a predominância de hidretos- γ na liga como recebida (fabricação

por extrusão), após ser submetida à hidrogenação. A presença das fases γ (111) e δ (111) foi reportada para a mesma amostra, após uma série de ciclos térmicos, com sucessivas dissoluções e reprecipitações de hidretos. Também foi reportado que houve reprecipitação de hidretos nos mesmos locais anteriores à dissolução, o que parece estar associado com a orientação cristalográfica da matriz.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais Estudados

Foram estudadas amostras de duas ligas de zircônio comerciais, Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, fornecidas sob a forma de tubos pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil), com dimensões descritas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Materiais estudados: dimensões dos tubos fornecidos com cerca de 4m de comprimento.

Liga	Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	Zr-1Nb
Diâmetro Interno	7,80 mm	9,10 mm
Diâmetro Externo	9,20 mm	10,70 mm

A composição química nominal está apresentada na tabela 3.2, para as ligas estudadas.

Tabela 3.2: Composição química nominal das ligas estudadas.

Liga	Nb	Sn	Fe	O
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	0,9-1,13	0,90-1,2	0,1	0,09-0,15
Zr-1Nb	0,80-1,20	-	0,015-0,06	0,09-0,13

As ligas foram estudadas na condição como recebida e a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, adicionalmente na condição recristalizada. Os tubos fornecidos dessa liga apresentam uma microestrutura bastante deformada devido ao seu processamento, com grãos marcadamente alongados. O tratamento térmico de recristalização foi realizado com um segmento com cerca de 11 cm, a 580° C, por 30 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Essa temperatura está um pouco abaixo da temperatura do eutetóide (620°C). O tratamento térmico foi realizado com a amostra encapsulada a vácuo em tubo de quartzo.

3.2 – Hidrogenação por Carregamento Gasoso

A hidrogenação por carregamento gasoso foi realizada para provocar a precipitação de hidretos nas amostras, simulando a absorção de hidrogênio ocorrida nos reatores nucleares em serviço. Este processo foi aplicado às ligas: Zr-1Nb, Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb, Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico.

Para evitar a deformação das amostras, discos de 3 mm de diâmetro foram cortados por eletroerosão diretamente dos tubos. Este procedimento foi realizado no CEPEL (Centro de Pesquisa da Eletrobrás).

Posteriormente, os discos foram lixados até lixa de SiC 600, até que se tornassem planos, preservando a microestrutura dos tubos. O lixamento foi feito imediatamente antes da hidrogenação para minimizar a passivação da superfície, o que prejudicaria a absorção de hidrogênio. As amostras foram hidrogenadas por 24h e por 48h, à pressão de 2 bar e à temperatura de 320°C, após três ciclos de purga com gás hélio, no forno usado para ensaio de PCT (Pressão Composição Temperatura), de marca Hy-Energy Scientific Instruments modelo PCT Pro-200. Este equipamento mede a quantidade em mol de hidrogênio absorvido ou desorvido em um material. Neste caso, o forno da PCT só foi utilizado para hidrogenar as amostras, e este é mostrado na figura 3.1. O procedimento de hidrogenação foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas, na COPPE/PEMM.



Figura 3.1: Equipamento de PCT utilizado para hidrogenação das amostras.

3.3 – Microscopia Ótica

A **microscopia ótica** foi utilizada para caracterização microestrutural dos materiais nas suas diferentes condições de estudo. Para as condições sem hidrogenação, segmentos dos tubos foram cortados e embutidos em resina condutora de cobre e suas microestruturas analisadas, nas seções transversal e longitudinal. Para as condições hidrogenadas, foram analisados discos cortados da seção longitudinal. As amostras foram desbastadas na sequência de lixas de SiC: 220, 320, 400, 600 e 1200. Posteriormente, foi feito polimento com pasta de diamante de granulometrias: $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$.

As imagens foram obtidas no microscópio ótico de luz invertida Olympus GX71.

Foram utilizados basicamente: ataque para revelar grãos em amostras não hidrogenadas e ataque para revelar hidretos em amostras hidrogenadas, conforme descrição a seguir.

- Ataque para revelar microestrutura:

- Após polimento com alumina, a amostra foi imersa na solução “A” por 5 min.

Solução A: 250 mL H₂O + 20 mL HNO₃ 65% + 2mL HF 48%

- Ataque com solução “B” por fricção com algodão por 1 min.

Solução B: 20 mL glicerol + 20 mL HNO₃ 65% + 2 mL HF 48%

Foi feita lavagem com água corrente e álcool etílico e secagem com ar quente.

- Ataque para revelar hidretos:

Para revelar hidretos após polimento foi realizado ataque químico por imersão, por aproximadamente 10s, em solução contendo 10 partes, em volume, de água destilada + 10 partes de HNO₃ + 10 partes de H₂SO₄ + 1 parte de HF.

3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A **microscopia eletrônica de varredura**, por possibilitar maior resolução e profundidade de campo que a microscopia ótica, foi empregada para uma caracterização microestrutural mais detalhada. Para visualização de hidretos e outras fases, as análises foram realizadas com sinal de elétrons retroespalhados a 15-20 kV, num equipamento JEOL JSM 6460-LV, aliado ao EDS NORAN System Six 200.

Para observação por MEV, as amostras foram preparadas por duas formas diferentes de polimento: mecânica e eletrolítica.

Na primeira rota, o corte das amostras foi feito em forma de discos com 3mm de diâmetro por eletroerosão. Foi adotado o mesmo tratamento metalográfico utilizado na microscopia ótica, com polimento mecânico, conforme descrito anteriormente.

Na segunda rota, foram cortados retângulos ao longo da seção longitudinal dos tubos, que foram prensados até tornarem-se planos. Após lixá-los na sequência de lixas de SiC: 320, 420, 600, 1200, foi aplicado polimento eletrolítico no dispositivo Struers Tenupol-5, utilizando-se tensão de 28-30V, por 30-35s em eletrólito contendo 9% de ácido perclórico e 91% ácido acético glacial. O polimento eletrolítico visava aumentar a eficiência na remoção de riscos e, ao mesmo tempo, revelar os grãos sem necessidade de posterior ataque químico. No entanto, para amostras hidrogenadas, foi preciso fazer o ataque específico para revelação de hidretos, após o polimento eletrolítico.

Foram analisadas as condições de tubo como recebido e após hidrogenação.

3.5 – A Quantificação dos Hidretos

A quantificação dos hidretos foi realizada com intuito avaliar comparativamente a quantidade de hidretos observados nas ligas hidrogenadas por 48h e relacionar com a intensidade de textura e microestrutura de cada condição estudada. Para tal, foram tomadas 12 micrografias obtidas por MEV/BSE, em aumento de 500x, sendo 6 da seção transversal e 6 da longitudinal. Sobre cada imagem foi aplicada uma grade composta por linhas equidistantes na horizontal e na vertical, de modo a formarem uma matriz 10 x 10, contendo um total de 100 pontos. Foram quantificados manualmente os pontos que eram interceptados por hidretos, gerando valores descritos pela razão:

$$\% \text{ de hidretos} = \frac{\text{pontos interceptados}}{100 \text{ pontos}}$$

Foi calculado o desvio padrão e os resultados foram plotados em um gráfico.

3.6 – Difração de Raios-X: Avaliação da Textura

Esta técnica foi utilizada para medir a textura nas ligas estudadas, especialmente, a orientação preferencial do plano basal (0001).

Três tiras retangulares, de aproximadamente 0,5 cm x 2 cm, foram cortadas de cada tubo, com disco de diamante. Estas foram prensadas por uma máquina de compressão manual com carga de 1T. Posteriormente, as tiras foram colocadas uma ao lado da outra, embutidas em baquelite marrom, de modo a formar uma área adequada às medidas das figuras de pólo. Antes das medições, a superfície foi polida e atacada do modo convencional, a fim de reduzir tensões residuais impostas pelo polimento.

A textura de um material hexagonal em forma de tubo pode ser expressa por componentes que são representadas por um plano cristalino $\{hkil\}$, que tem sua normal paralela à direção radial e, por uma direção $\langle uvtw \rangle$, paralela à direção da extensão do tubo (direção axial).

A orientação de um cristal, pela notação de Roe, é definida pelos ângulos de Euler: ψ , θ e Φ , que representam três rotações consecutivas em eixos cristalinos.

A representação da textura por figuras de pólo descrevem, através de uma projeção estereográfica, os planos cristalográficos no espaço, que obedecem à condição de difração. Foram utilizadas figuras de pólo diretas, onde o referencial é o cristal, que expressam a variação de densidade do pólo para um plano cristalográfico particular. As figuras de pólo não são incompletas quanto à representação de componentes de textura.

É necessário o uso de funções para relacionar os sistemas de orientação da amostra, dos cristais e dos planos cristalinos que satisfazem a condição de difração, ou seja, para relacionar os ângulos de Euler com os índices de Miller. Para uma melhor avaliação das orientações dos planos cristalinos são utilizadas as Funções de Distribuição de Orientações Cristalinas (FDOC), que expressam o quanto um material é mais orientado em relação a uma amostra sem textura, onde os planos cristalinos estão distribuídos randomicamente. As FDOC foram analisadas na seção $\Phi = 0$, por conter todas as orientações importantes no que diz respeito à formação de hidretos numa matriz de estrutura hexagonal.

Foram realizadas 5 medidas no material através do difratômetro Panalytical XPERT PRO, com radiação de Co e medindo as seguintes figuras de pólo: {0002}, {1012}, {1120}, {2130}, {2131}. Foi utilizado o *software* POPLA para calcular as funções de distribuição de orientações cristalinas (FDOC) e planilha do Excel para indexação das mesmas

Os resultados das FDOC nas condições Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe como recebidas, foram cedidas por Brandão e Jecker, do Instituto Militar de Engenharia, e são parte de uma tese de mestrado em andamento.

No presente trabalho, foi analisada a condição Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, e o resultado comparado com as condições acima citadas.

3.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A **microscopia eletrônica de transmissão** foi utilizada para estudo da subestrutura e distribuição de fases. O sistema de EDS foi utilizado para identificar essas fases, pois era possível ajustar o feixe para atingir diâmetro compatível com área das partículas presentes. No entanto, esta técnica não era adequada à detecção de elementos leves, como o hidrogênio presente nos hidretos. Para sua identificação foi utilizada a difração de elétrons. A obtenção de padrões de difração gerava dados sobre as estruturas cristalinas das fases no material, tornando possível sua indexação, com auxílio dos programas Carine 3.1 e Gatan Digital Micrograph.

As amostras para microscopia de transmissão só foram analisadas em seção longitudinal. Não foi possível observação na seção transversal porque os tubos têm espessura inferior a 3 mm, que é o diâmetro necessário para o preparo dessas amostras. Foram cortados, por eletroerosão, discos de 3 mm de diâmetro, na seção longitudinal dos tubos. Estes foram lixados até que se tornassem planos. Posteriormente, foi

realizado polimento eletrolítico através de dispositivo de duplo jateamento Struers Tenupol 5. Para tal, foi utilizada uma solução com 9% de ácido perclórico e 91% de ácido acético glacial, com temperatura ambiente em torno de 22°C e ddp de 26 V. As amostras foram guardadas em vácuo até o momento das análises. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Metalografia – CEPTEL. Algumas amostras, no entanto, não formaram área fina o suficiente para serem observadas por MET e precisaram receber acabamento por bombardeamento de íons em Ion Milling Gatan D-600.

As análises foram realizadas a 200 kV, nos equipamentos JEOL JEM 2000-FX, com EDS NORAN System Six 100 (na COPPE-UFRJ) e FEI Tecnai 2 G-20, com EDS Oxford (no CEPTEL).

Para análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foi utilizado o equipamento FEI Titan de 300 kV, com *probe corrector Cs* e EDS Edax (no INMETRO).

Para materiais hexagonais, como o Zr, é importante observar a relação c/a , que pode variar com a composição. A adição de elementos de liga pode gerar mudança nos parâmetros de rede desses materiais e o parâmetro c_0 costuma ser mais sensível a essas variações do que a_0 . Para a indexação dos padrões de difração de elétrons foi utilizada a relação $c/a = 1,5931$, obtida por Richter e colaboradores [24] em estudos de ligas Zr-1Nb. Para efeito de comparação com os dados experimentais obtidos, o valor teórico assumido para a_0 foi de $3,2345 \text{ \AA}$.

4 - RESULTADOS

A seguir são apresentadas as metalografias das ligas: Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe; Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, antes e após hidrogenação. Nas amostras não hidrogenadas, em função das microestruturas ultra refinadas, as observações foram feitas tanto na seção transversal como na longitudinal com mil vezes de aumento.

4.1- Microscopia Ótica

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, apresentou microestrutura muito fina e alongada na seção longitudinal, conforme a figura 4.1.

A liga Zr-1Nb apresentou microestrutura aproximadamente equiaxial, sendo esta com grãos ligeiramente menores na seção transversal, como mostra a figura 4.2.

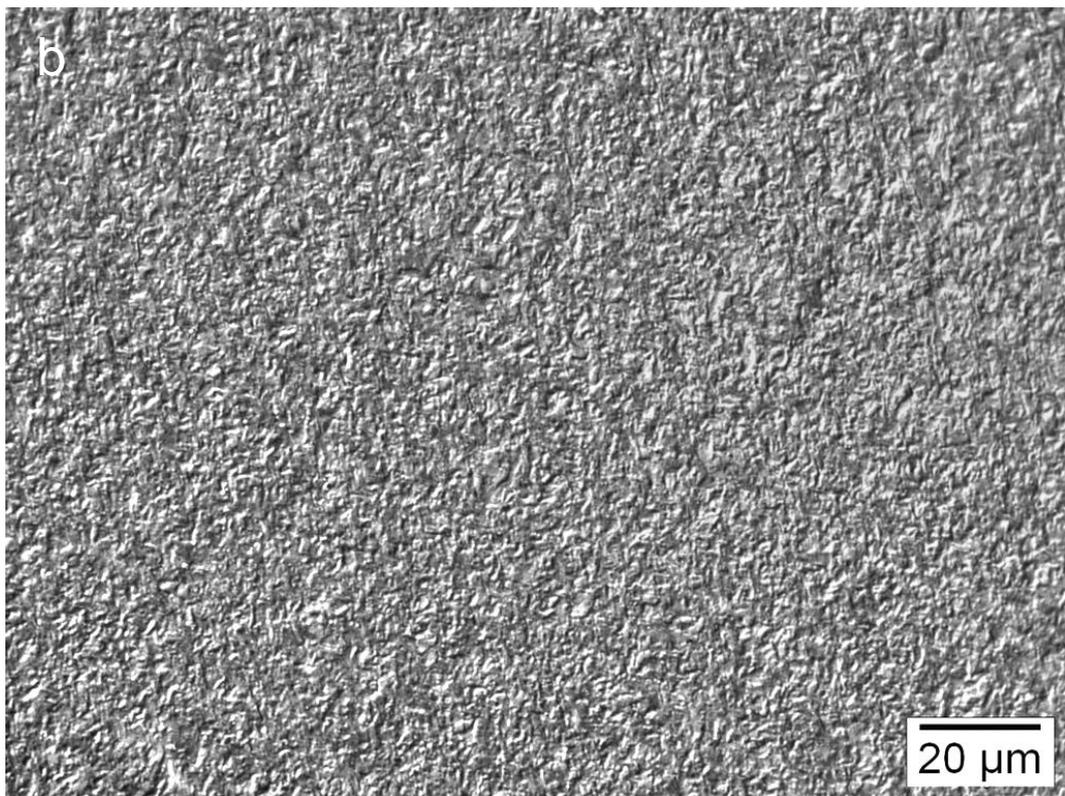
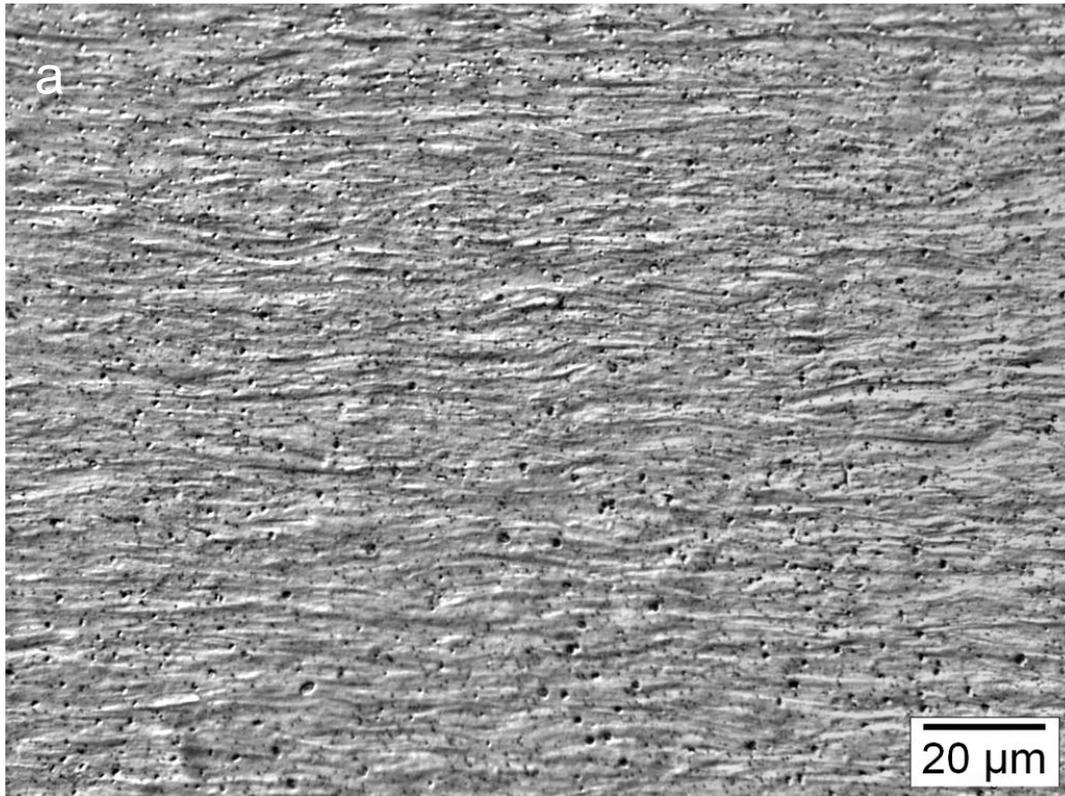


Figura 4.1: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe em aumento

nominal de 1k, em seções (a) longitudinal  e (b) transversal .

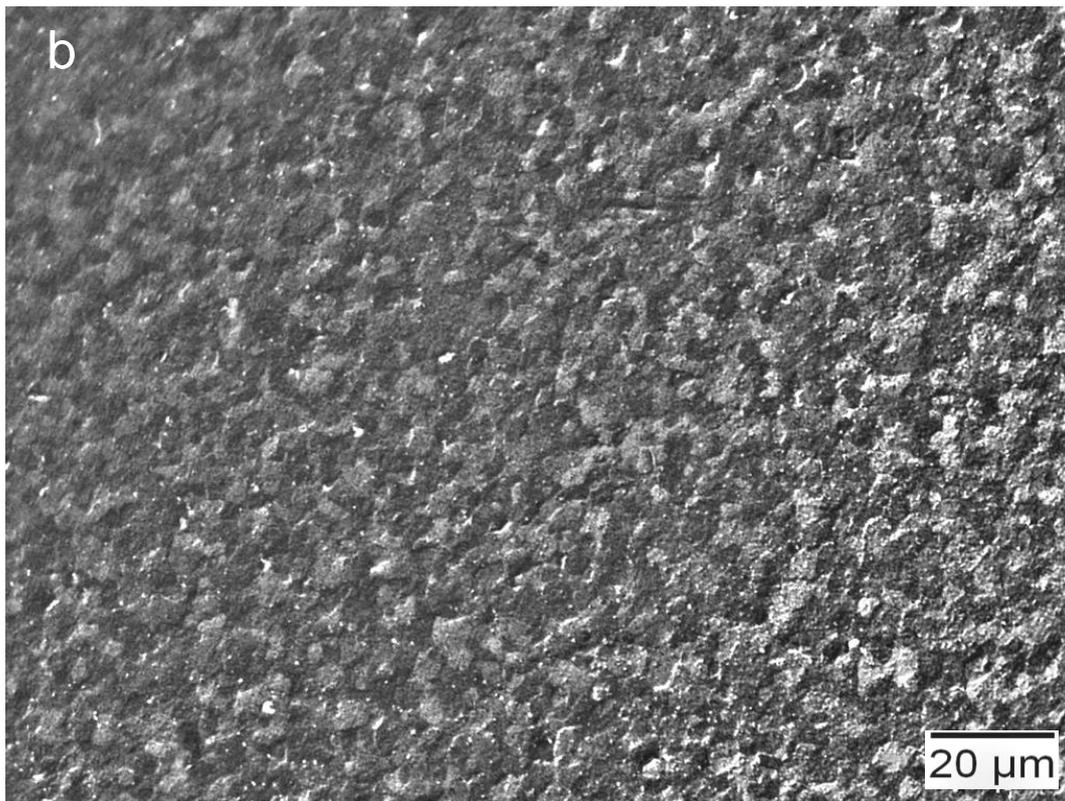
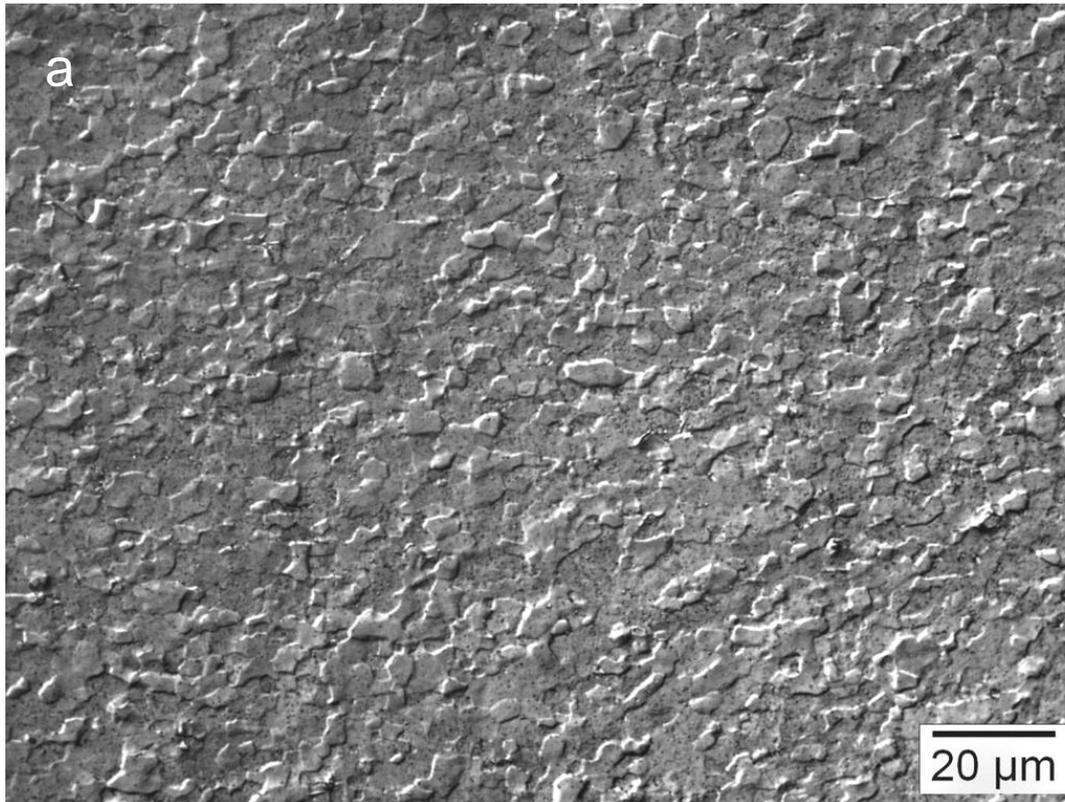
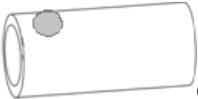


Figura 4.2: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb, em aumento nominal de

1k, em seções (a) longitudinal  e (b) transversal .

Foi possível constatar que as microestruturas dos dois tubos estudados eram muito distintas e, no entanto, estes têm a mesma aplicação como componentes do elemento combustível em reatores PWR. Dessa forma, foi realizado tratamento térmico de recristalização na liga deformada (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) a fim de tornar sua microestrutura equivalente à da liga equiaxial (Zr-1Nb) e procurar elucidar como essas diferenças microestruturais, associadas à textura cristalográfica, poderiam influenciar na precipitação de hidretos em serviço.

A figura 4.3 exibe a microestrutura liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após tratamento de recristalização, com microestrutura de grãos definidos e equiaxiais. Isto mostra que de fato houve recristalização do material e a microestrutura tornou-se semelhante a da liga Zr-Nb. Devido à dificuldade de revelar a microestrutura após ataque químico, para esta condição, não foi mostrada micrografia da seção transversal por microscopia ótica, apenas por MEV.

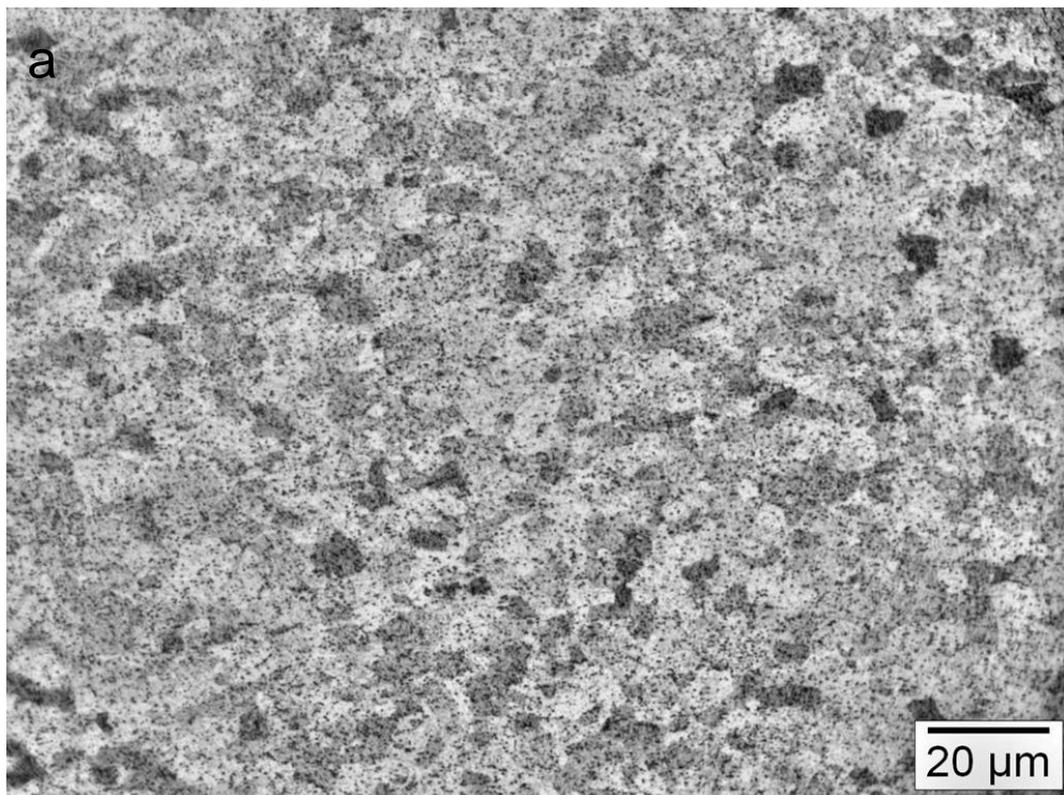


Figura 4.3: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico a 580°C por 30 minutos e resfriamento ao forno, em aumento nominal de 1k, em seção longitudinal .

Para a observação desses materiais hidrogenados por 24h e 48h, foi empregado o ataque para revelar hidretos, como descrito no capítulo de materiais e métodos.

Inicialmente, a hidrogenação do tubo da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, foi realizada com 6 bar de hidrogênio, a 320° C, por 72h, onde Silva [12] constatou significativa redução de ductilidade em ensaio de tração. Nessa condição, foi observada a presença de hidretos preferencialmente circunferenciais, como mostra a figura 4.4-a, em seção transversal. No entanto, nessa condição de hidrogenação, a observação de imagens de maior aumento (figura 4.4-b) não possibilitou uma correlação entre a precipitação de hidretos e a microestrutura do tubo, que era muito fina. Por isso, foram alterados os parâmetros de hidrogenação, que passaram a ser: 2 bar de hidrogênio, a 320° C, por 24h e 48h. Assim, foram utilizadas hidrogenações mais brandas para facilitar a visualização simultânea dos hidretos e da microestrutura.

Não foram constatadas variações significativas entre as amostras hidrogenadas por 24h e por 48h. Dessa forma, serão apresentados apenas os resultados obtidos para amostras hidrogenadas por 48h.

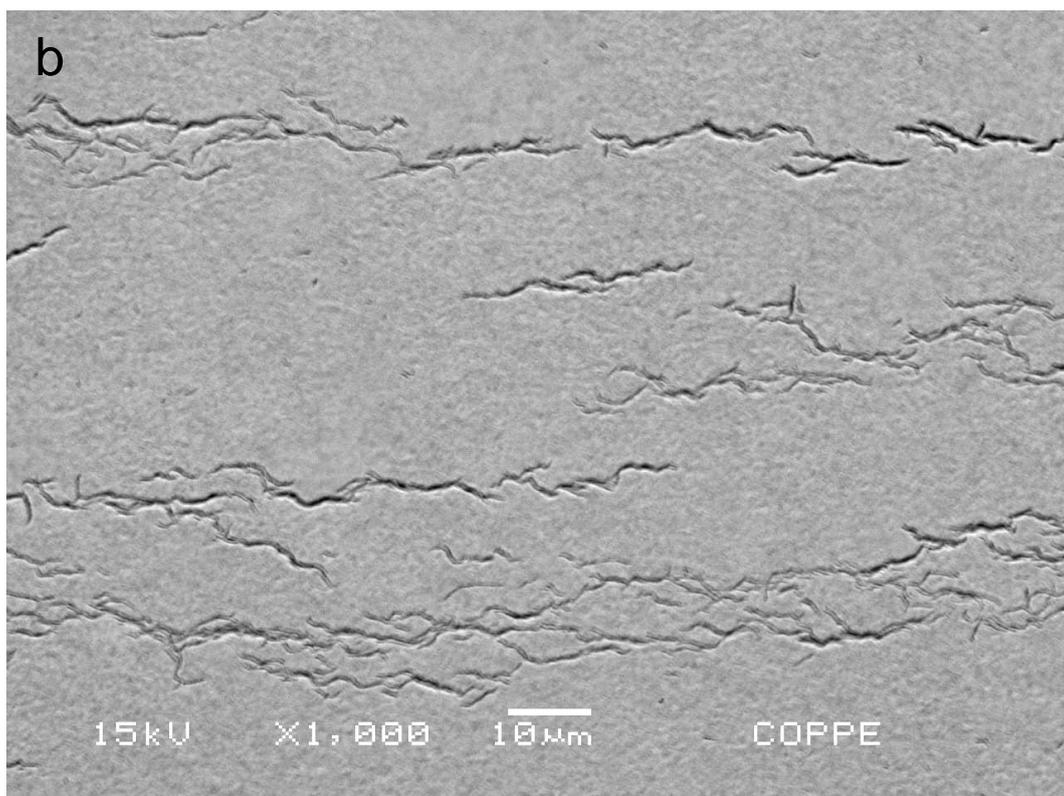
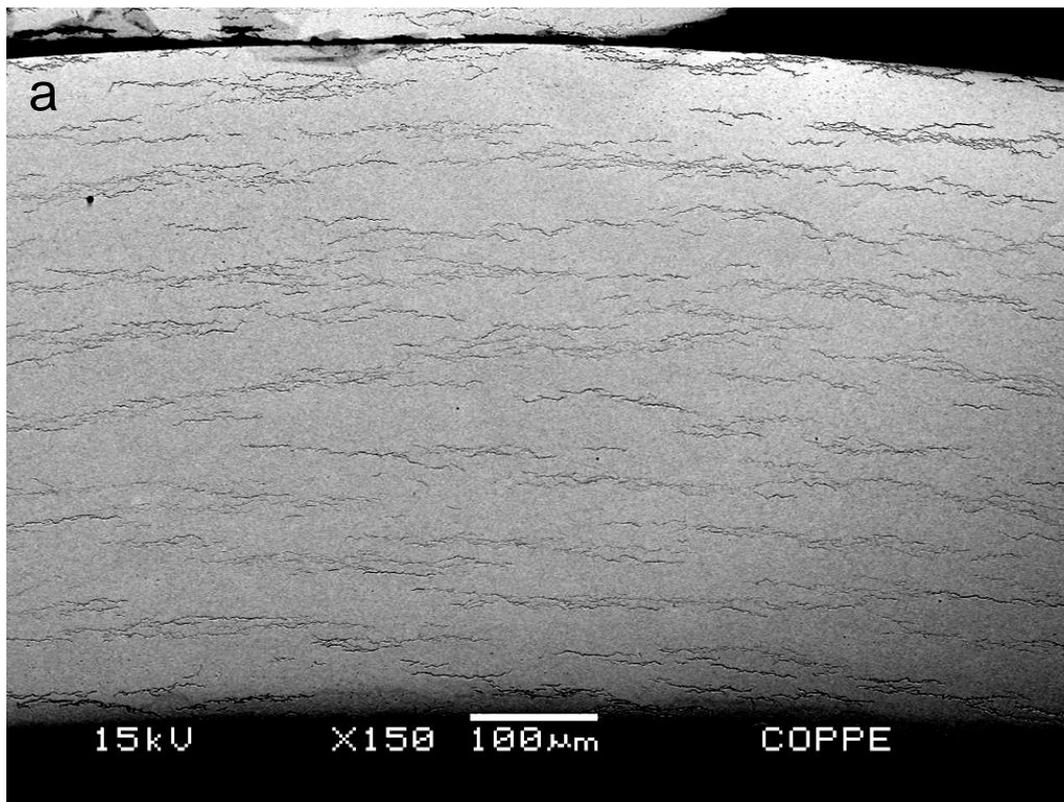


Figura 4.4: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, hidrogenada por 72h a 6 bar e 320°C, em aumentos nominais de (a) 150x e (b) 1k, em seção transversal



As imagens apresentadas a seguir foram feitas a partir de discos retirados da seção longitudinal dos tubos.

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, após hidrogenada por 48h, apresentou hidretos alongados e com um alinhamento preferencial no sentido do comprimento do tubo. Nota-se que estes guardam uma relação direta com a característica microestrutural de grãos alongados, como mostram as figuras 4.1-a, 4.5 e 4.6.

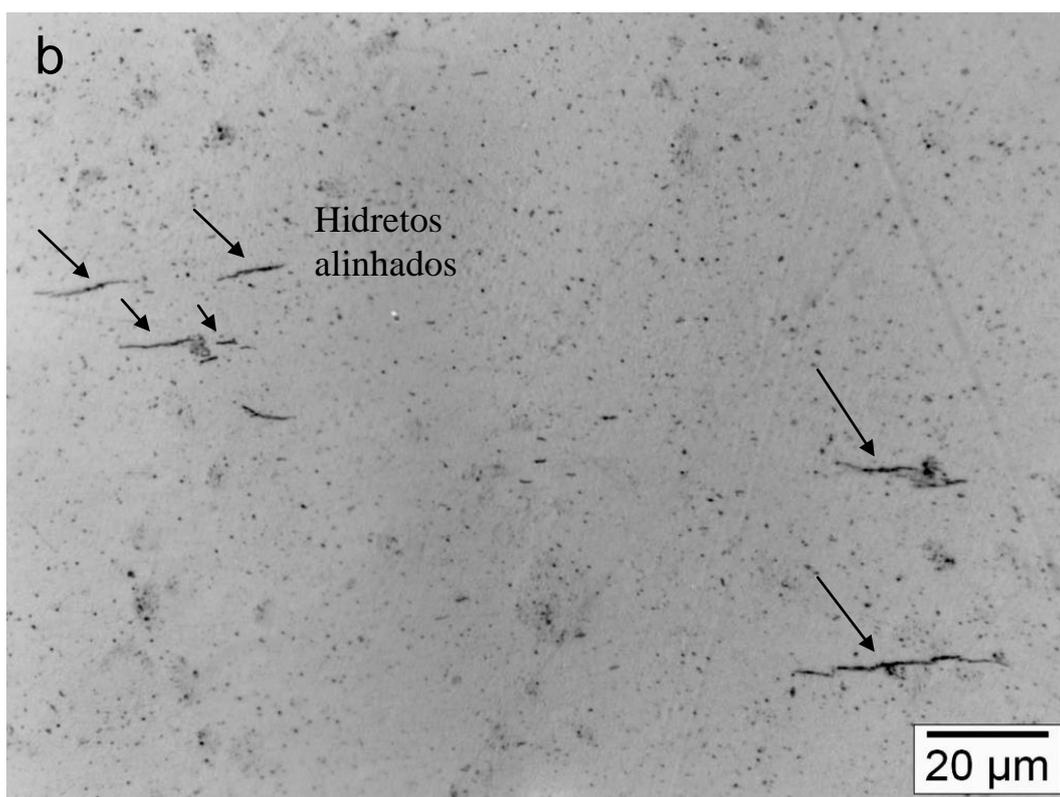
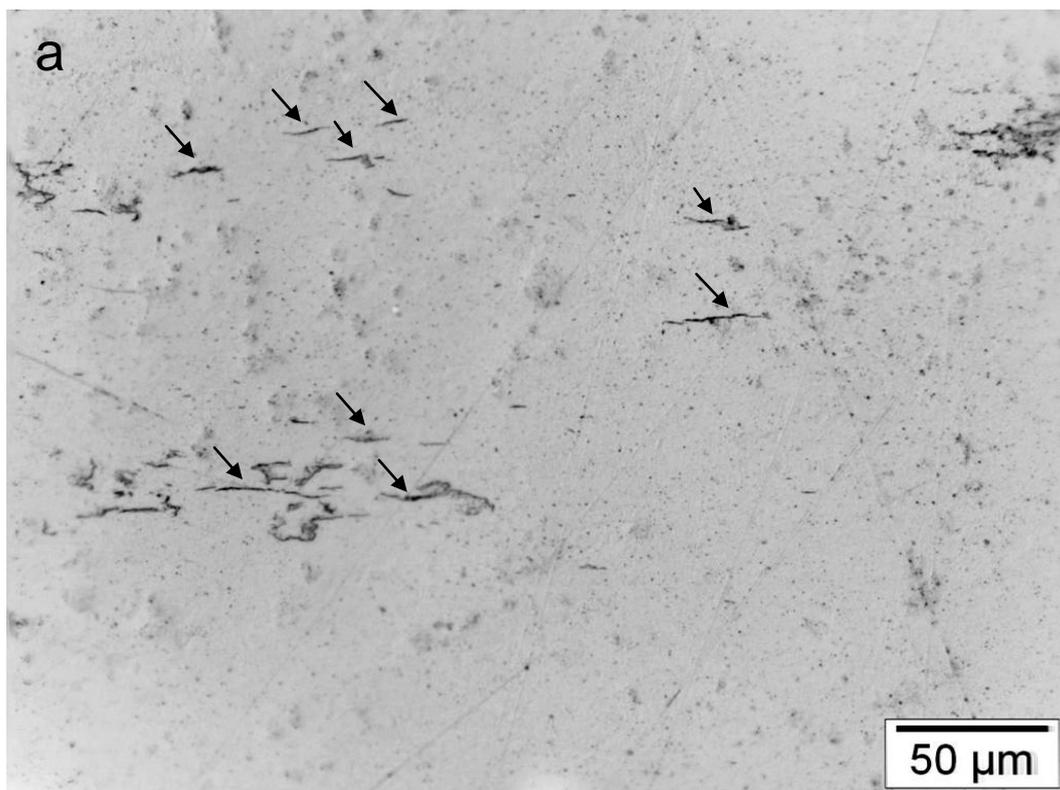
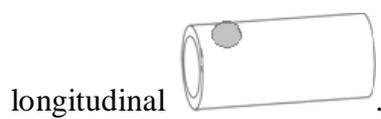


Figura 4.5: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumentos nominais de (a) 500x e (b) 1k, em seção



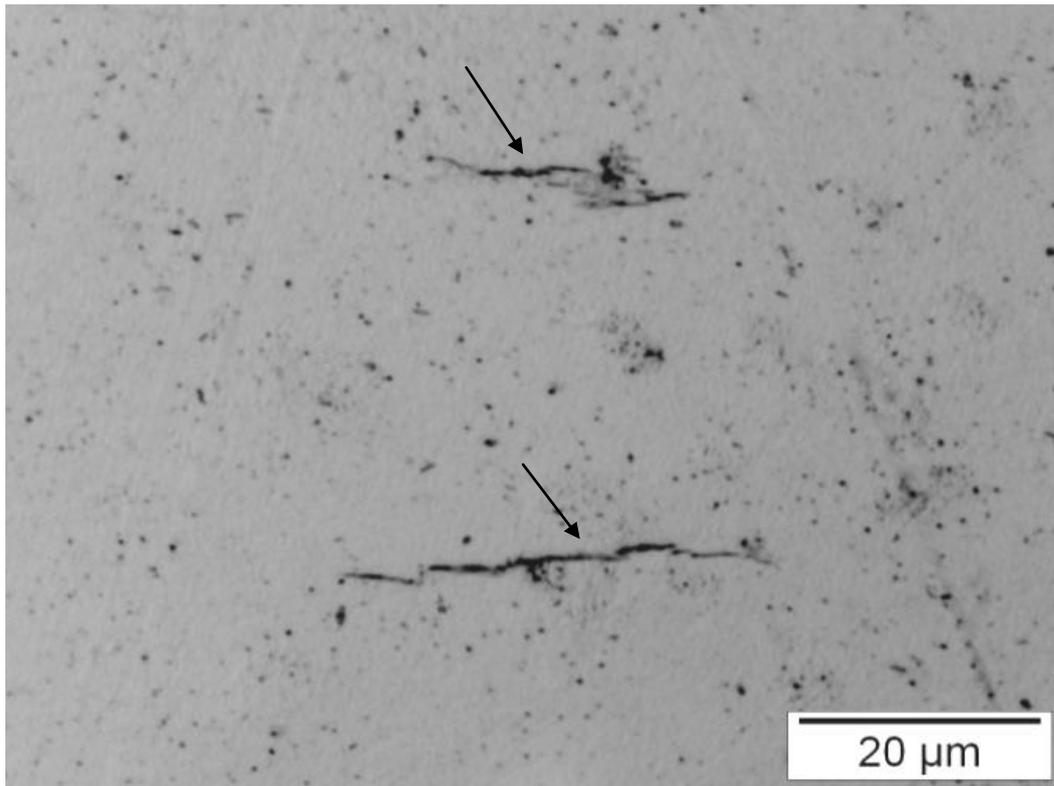
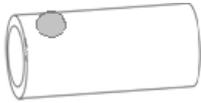


Figura 4.6: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumento nominal de 2k, em seção longitudinal



Diferentemente de Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, a liga Zr-1Nb após 48h de hidrogenação, apresentou hidretos em forma de segmentos em várias direções na seção longitudinal, sem definir um alinhamento preferencial, conforme as figuras 4.7 e 4.8.

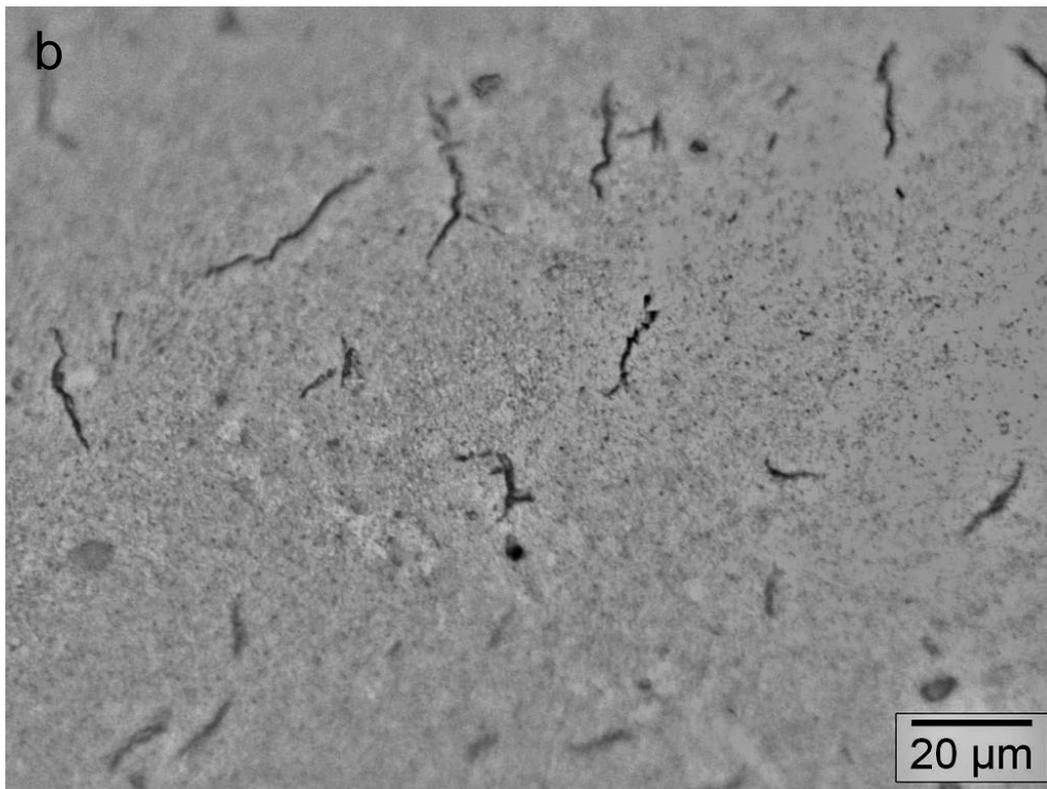
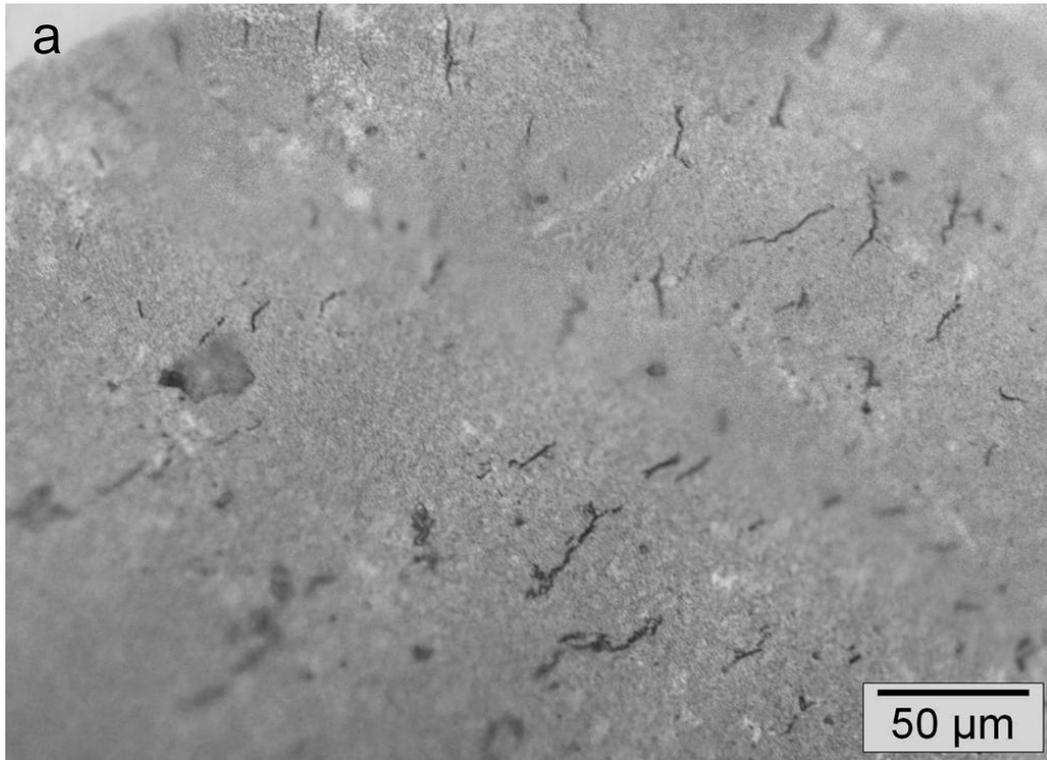
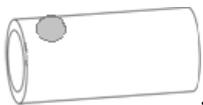


Figura 4.7: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumentos nominais de (a) 500x, (b) 1k, em seção longitudinal



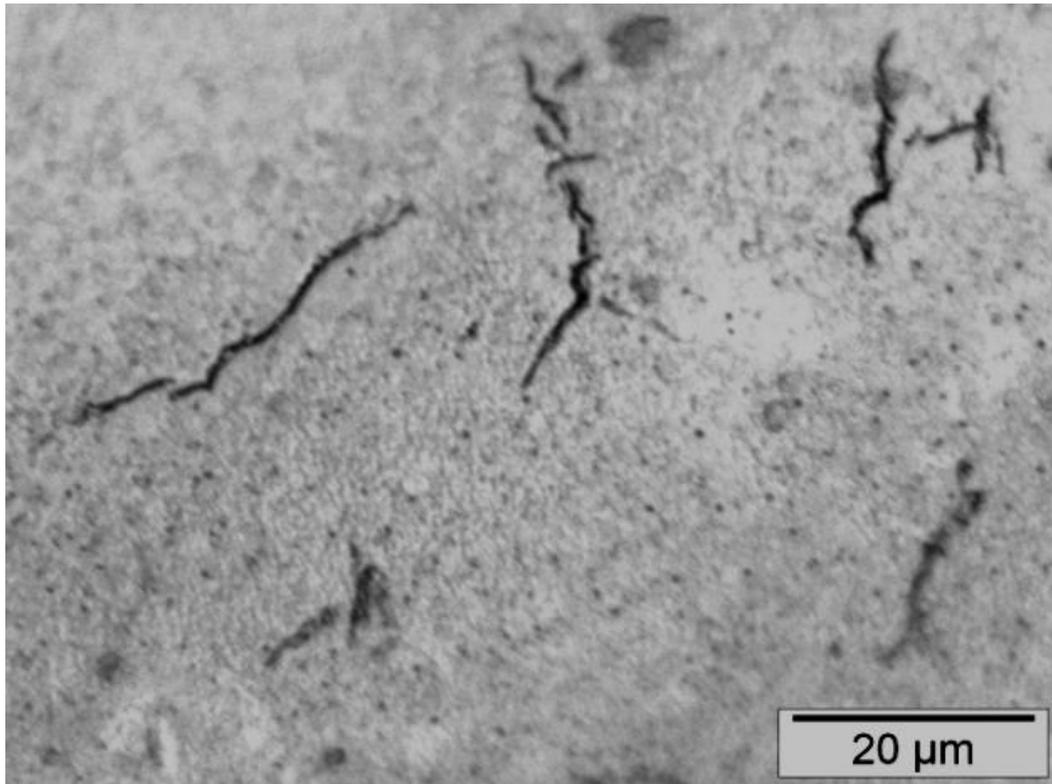
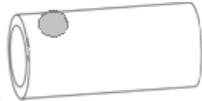


Figura 4.8: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumento nominal de 2k, em seção longitudinal  .

As figuras 4.9 e 4.10 mostram que a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, após hidrogenada, apresentou a formação de hidretos sem o alinhamento preferencial característico observado na amostra sem o tratamento térmico.

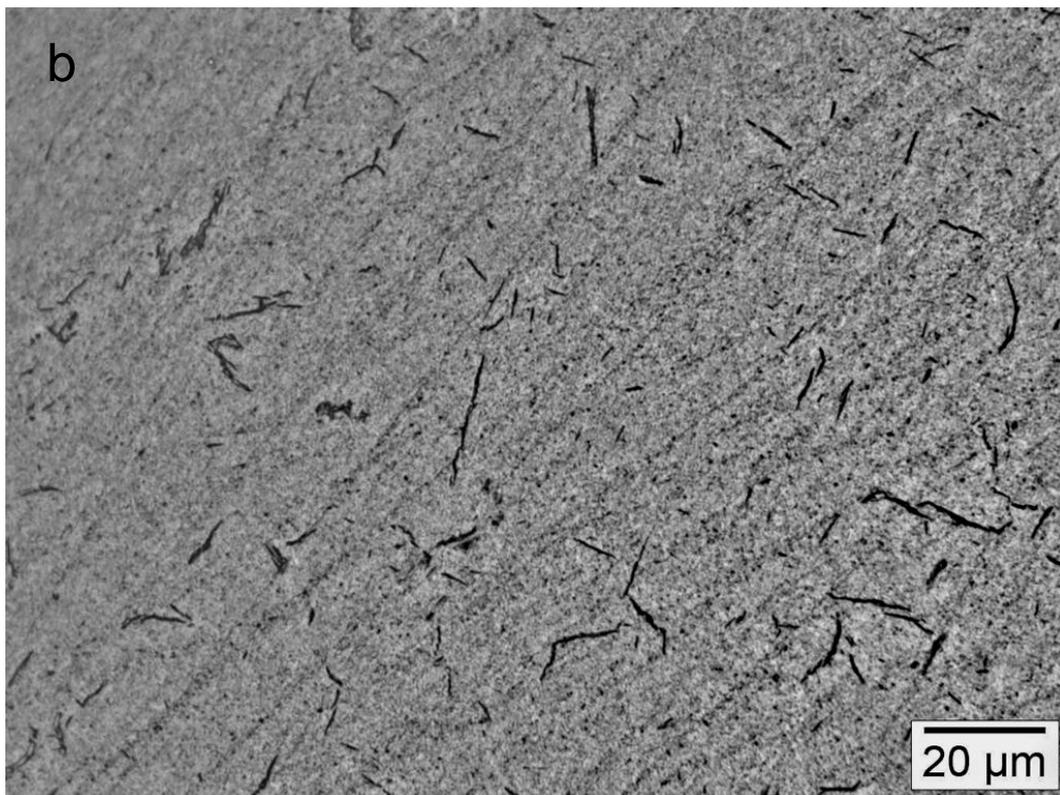
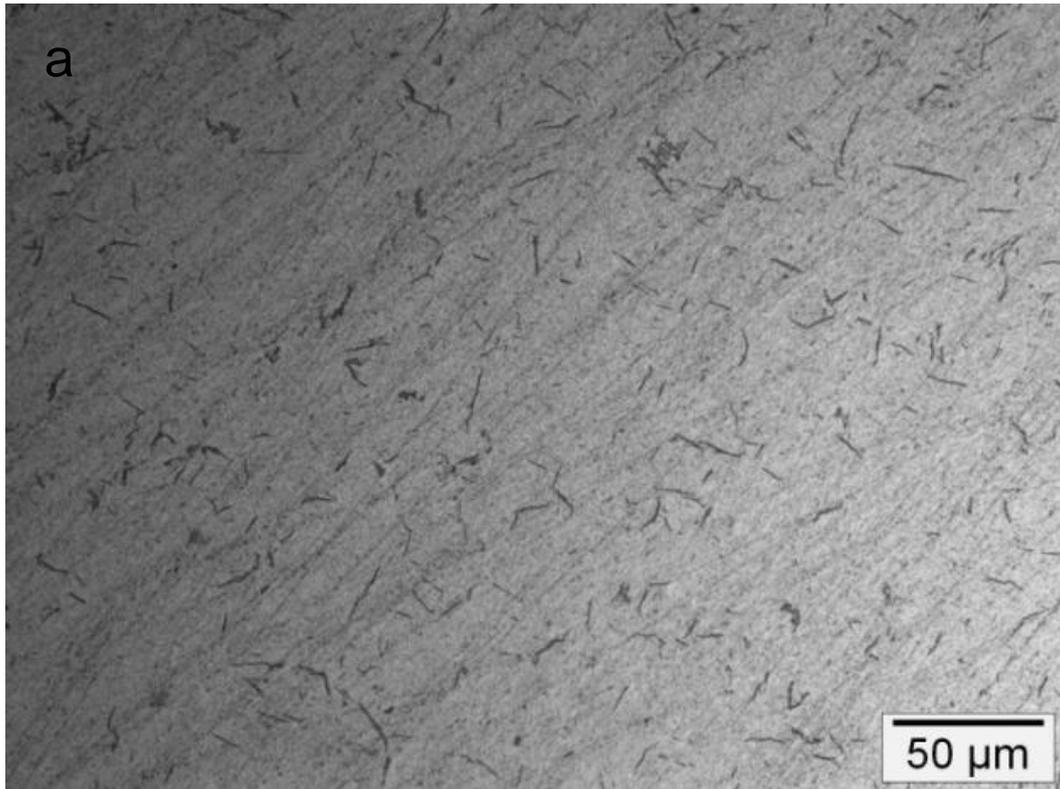
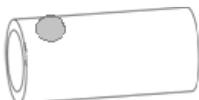


Figura 4.9: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumentos nominais

de (a) 500x, (b) 1k, em seção longitudinal .

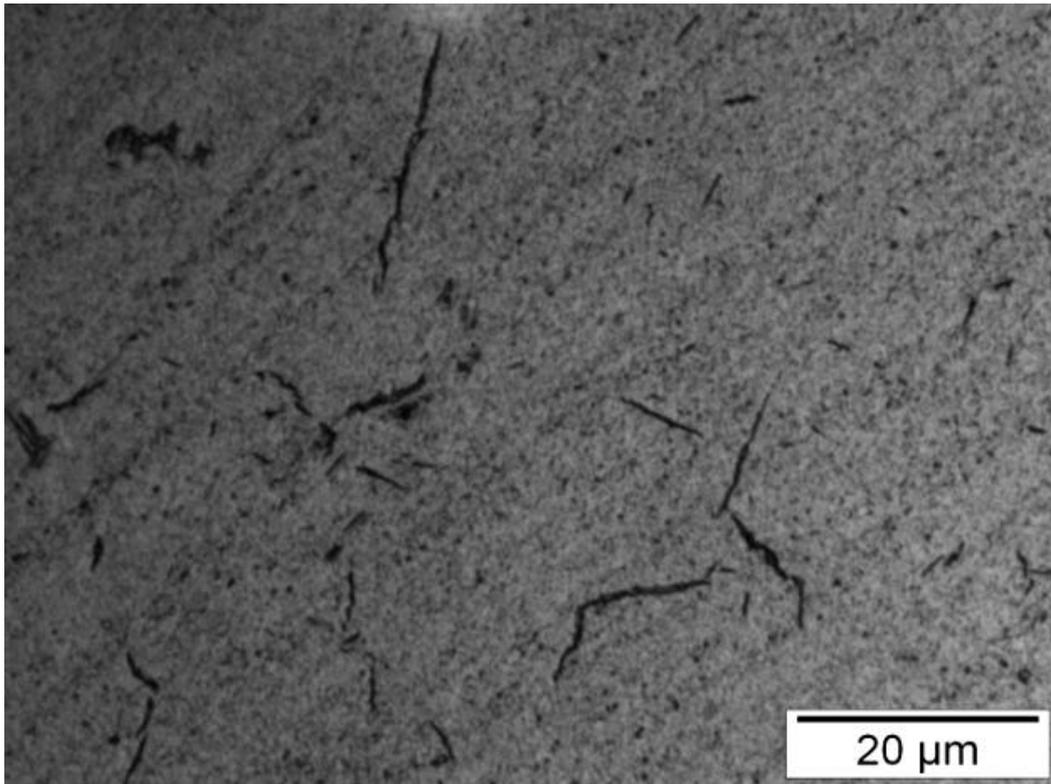


Figura 4.10: Observação por microscopia ótica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumento nominal de

2k, em seção longitudinal .

4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi utilizada para observação das microestruturas das ligas e dos hidretos.

A figura 4.11 mostra, por MEV, a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, na forma de tubo, que apresentou microestrutura muito fina devido a deformação proveniente do processo de fabricação, nitidamente mais alongada na seção longitudinal.

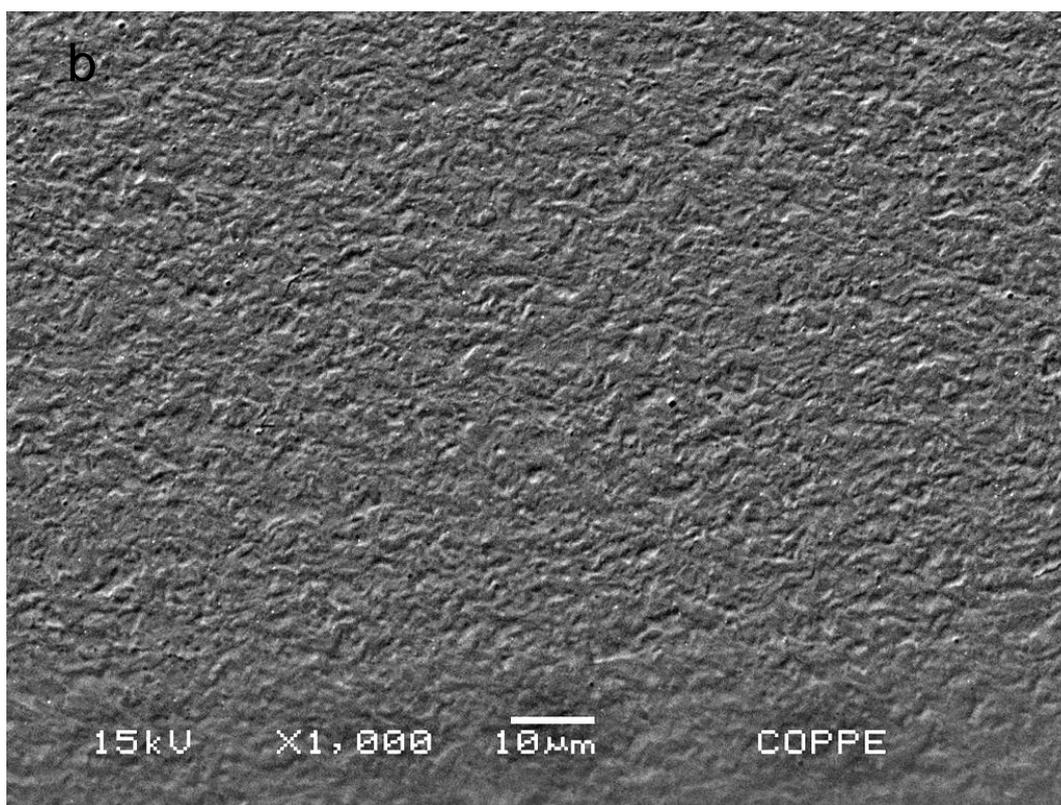
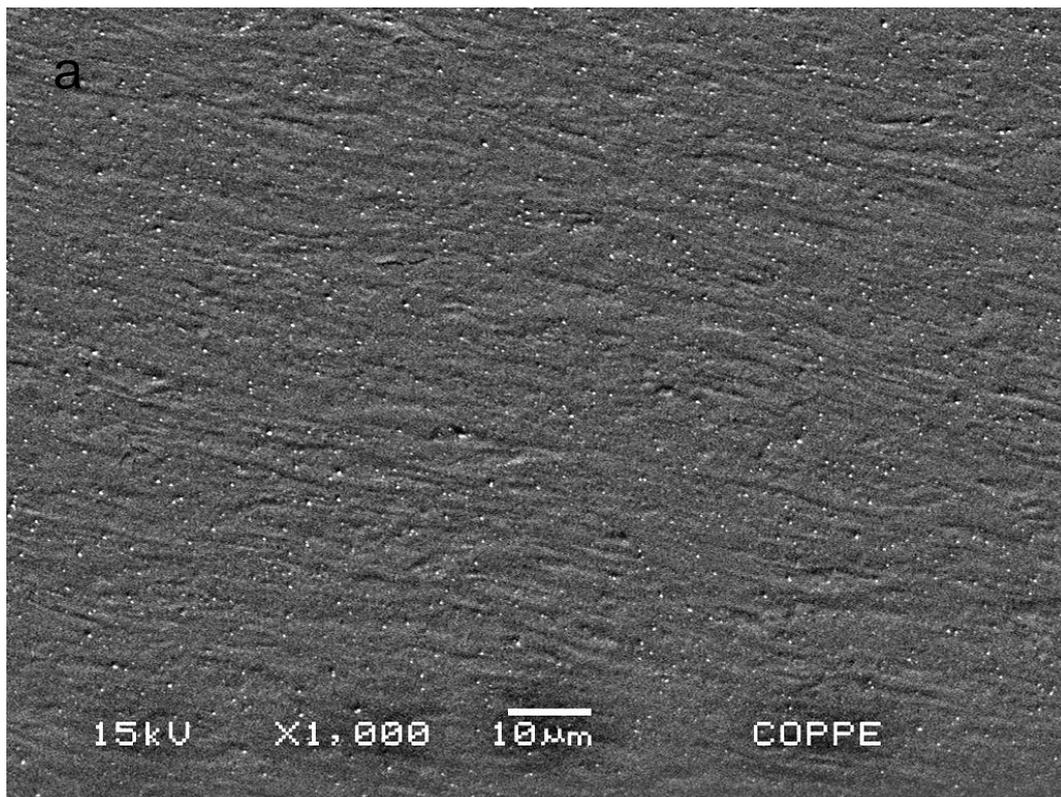
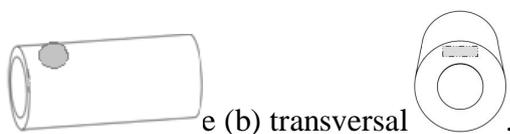


Figura 4.11: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, em aumento nominal de 1k, em seções (a) longitudinal

e (b) transversal  .

A figura 4.12 mostra a microestrutura aproximadamente equiaxial da liga Zr-1Nb, na condição de tubo como recebido, com melhor definição que a microscopia ótica.

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, na forma de tubo, apresentou microestrutura equiaxial, com grãos um pouco menores na seção transversal, conforme as micrografias da figura 4.13.

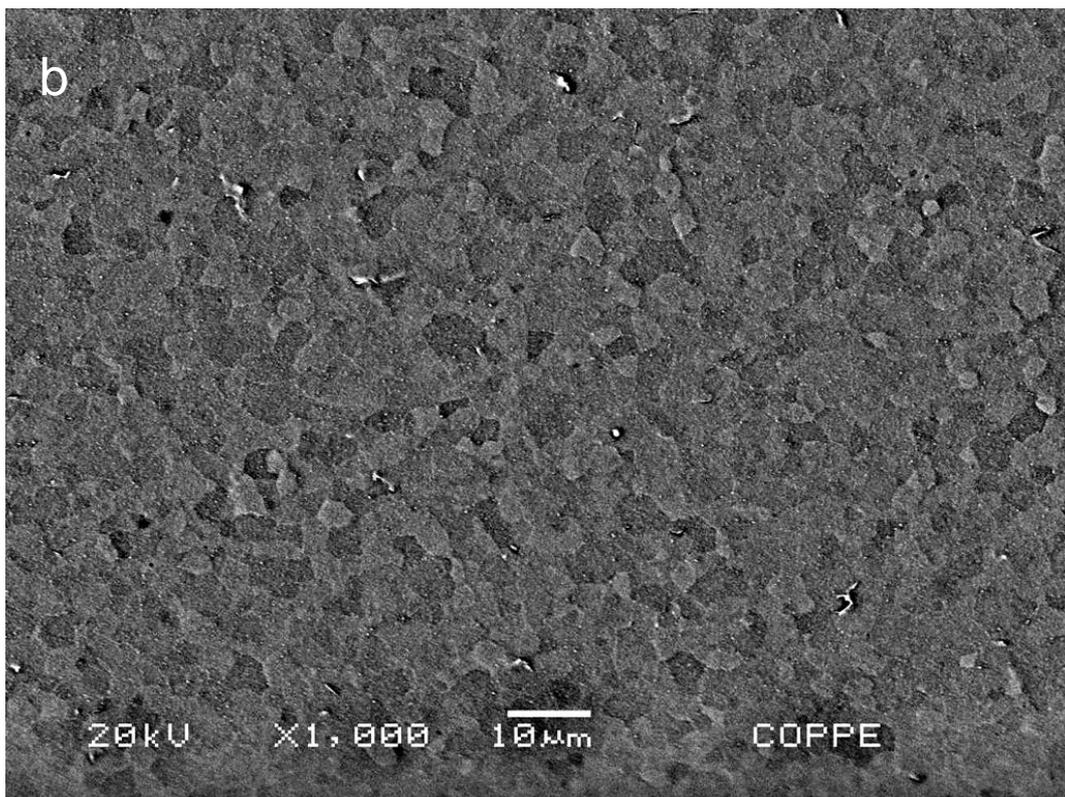
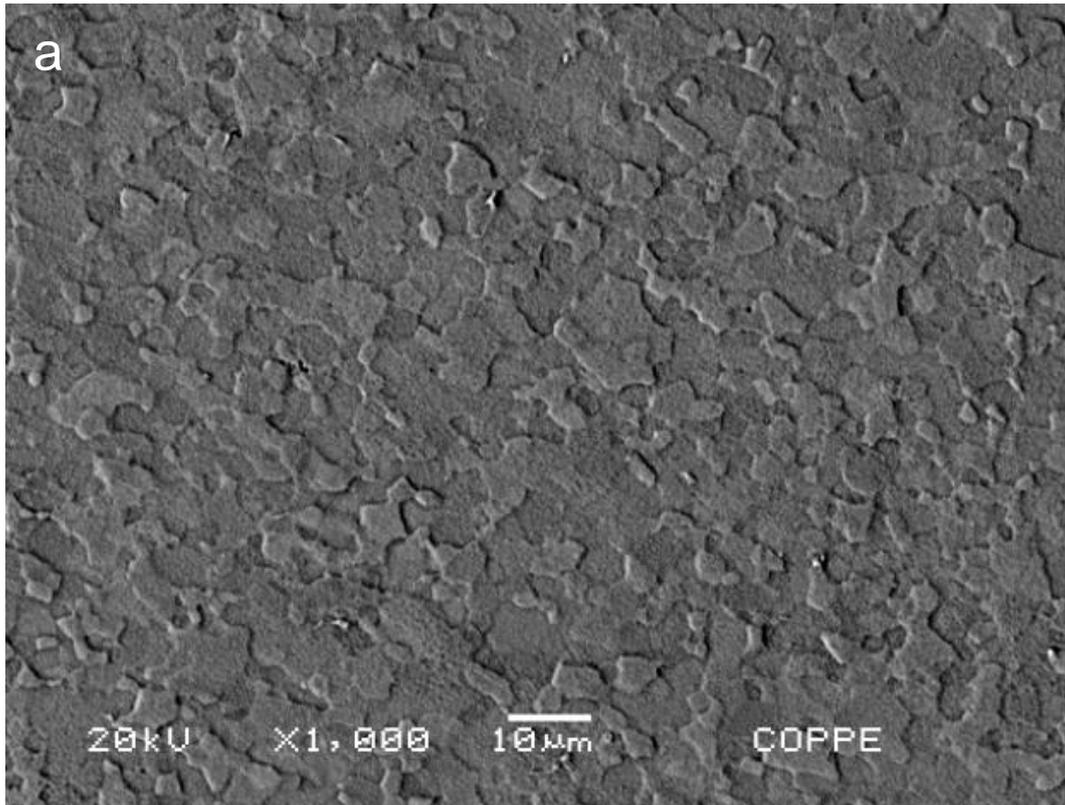
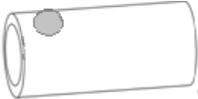


Figura 4.12: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb, em aumento nominal de 1k em

seções (a) longitudinal  e (b) transversal .

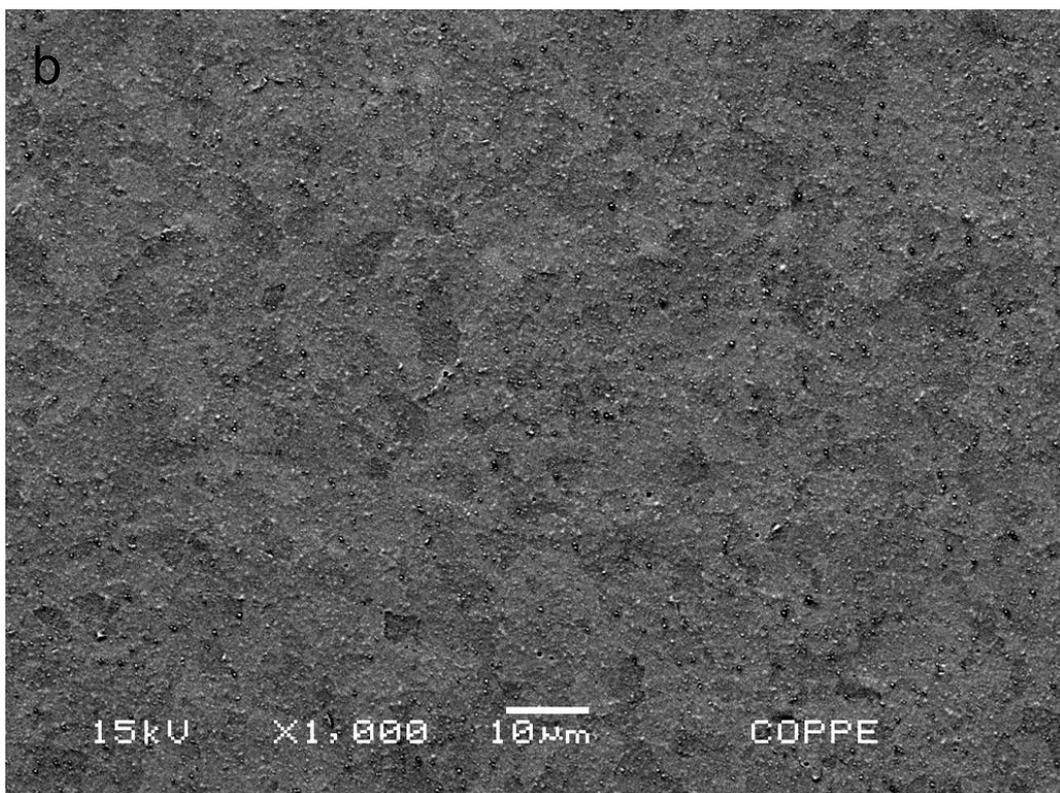
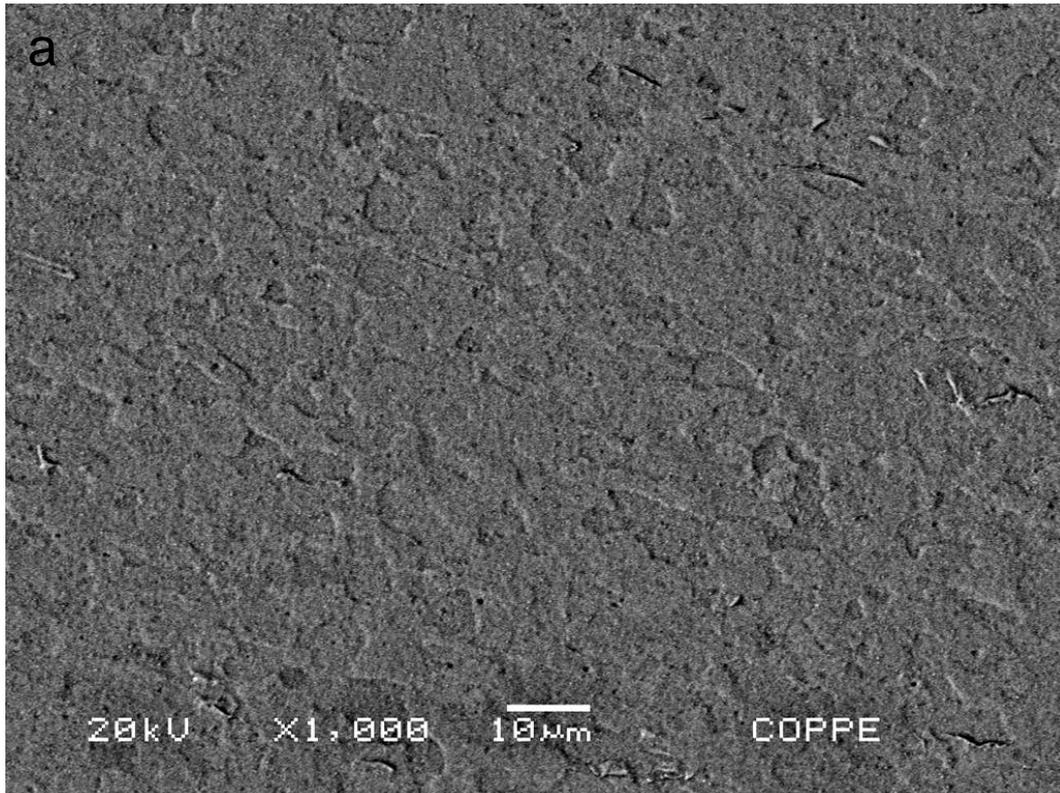
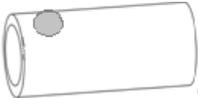


Figura 4.13: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico a 580°C por 30 minutos e resfriamento ao forno, em aumento nominal de 1k, em

seções (a) longitudinal  e (b) transversal .

As imagens a seguir foram feitas apenas a partir de amostras retiradas da seção longitudinal dos tubos e depois hidrogenados por 48h.

Após hidrogenação por 48h, a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou hidretos alongados, por vezes na forma de finos segmentos e por outras vezes aglomerados, mas mantendo um alinhamento preferencial, como mostram as figuras 4.14 e 4.15.

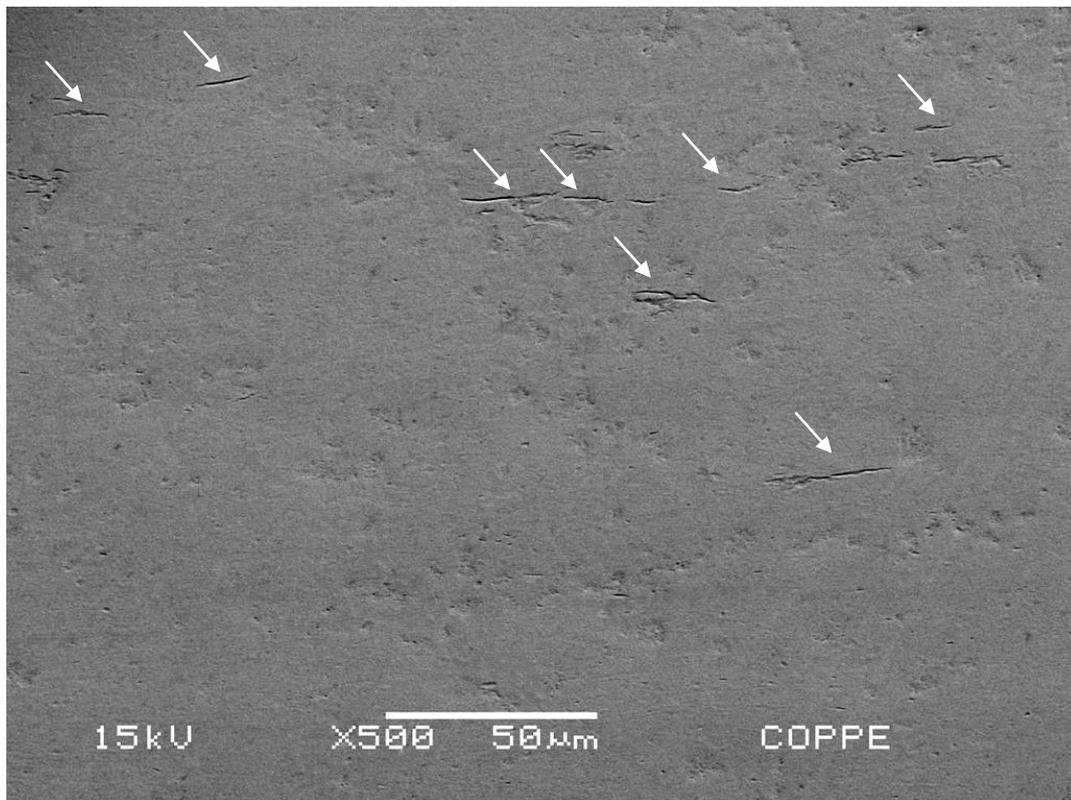
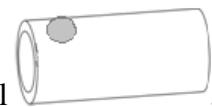


Figura 4.14: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada a 2 bar

e 320°C por 48h em aumento nominal de 500x., em seção longitudinal



, indicando com setas hidretos com alinhamento preferencial.

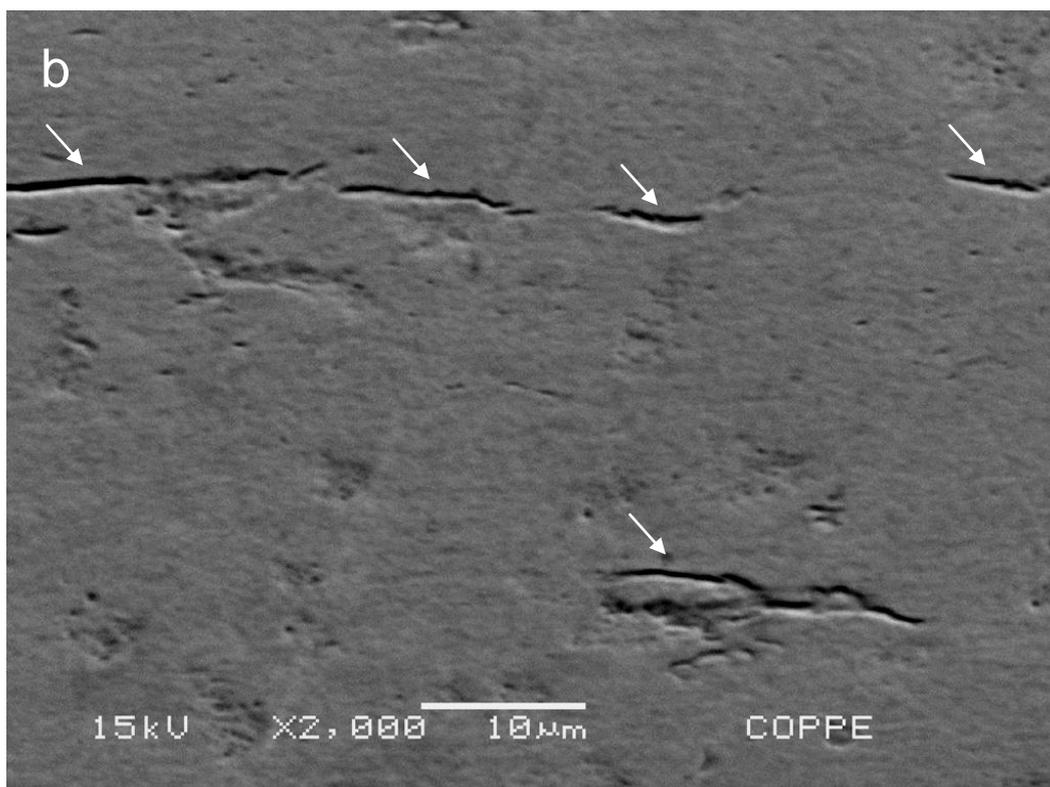
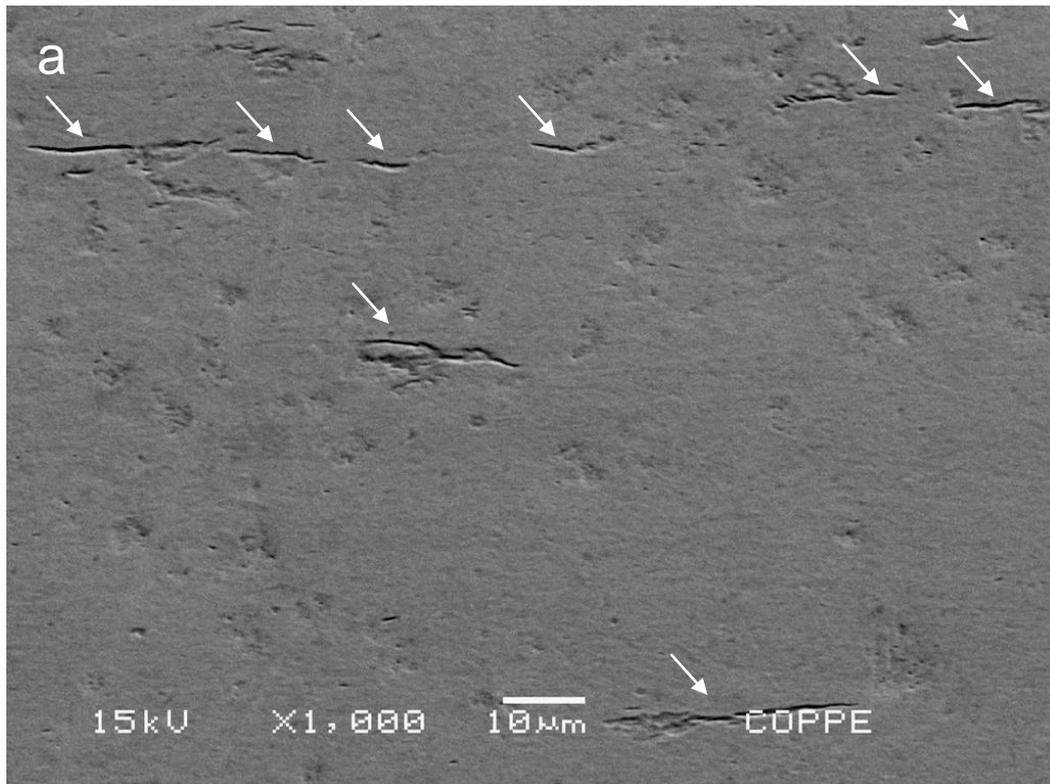
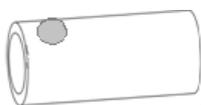


Figura 4.15: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h, em aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k, em seção longitudinal



, indicando com setas hidretos com alinhamento preferencial.

A liga Zr-1Nb, após 48h de hidrogenação, apresentou hidretos na forma de segmentos distribuídos em várias direções, sem alinhamento preferencial, conforme as imagens de MEV das figuras 4.16 e 4.17.

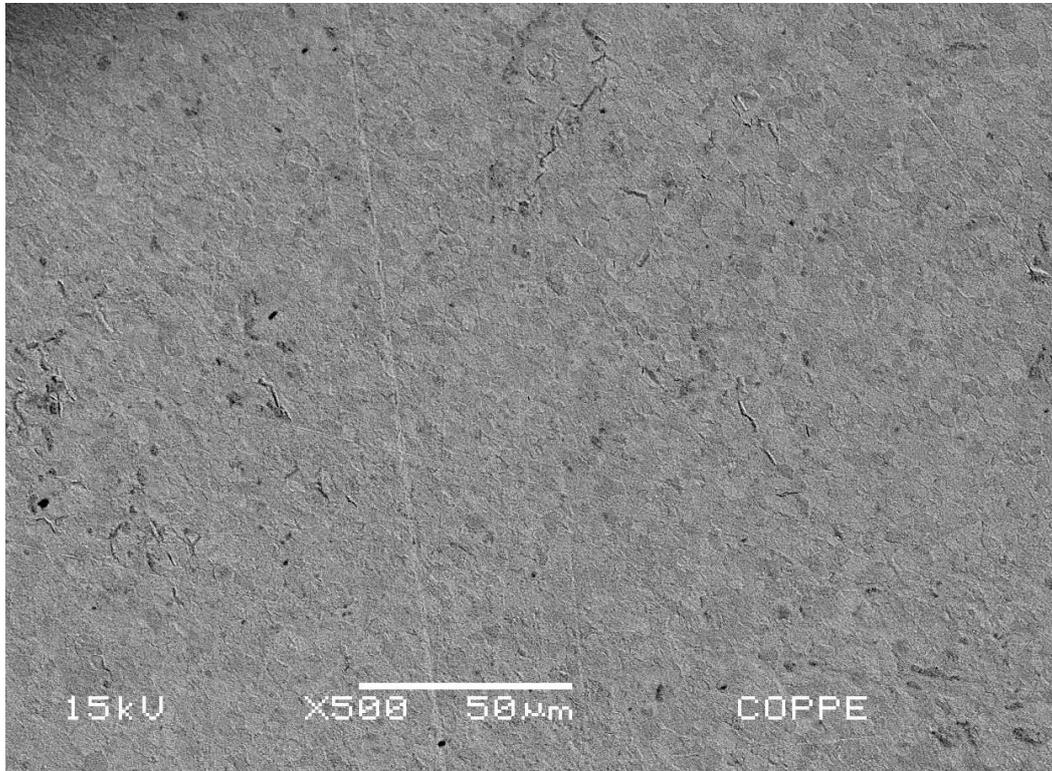
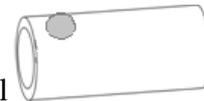


Figura 4.16: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb hidrogenada a 2 bar e 320°C

por 48h em aumento nominal de 500x, em seção longitudinal



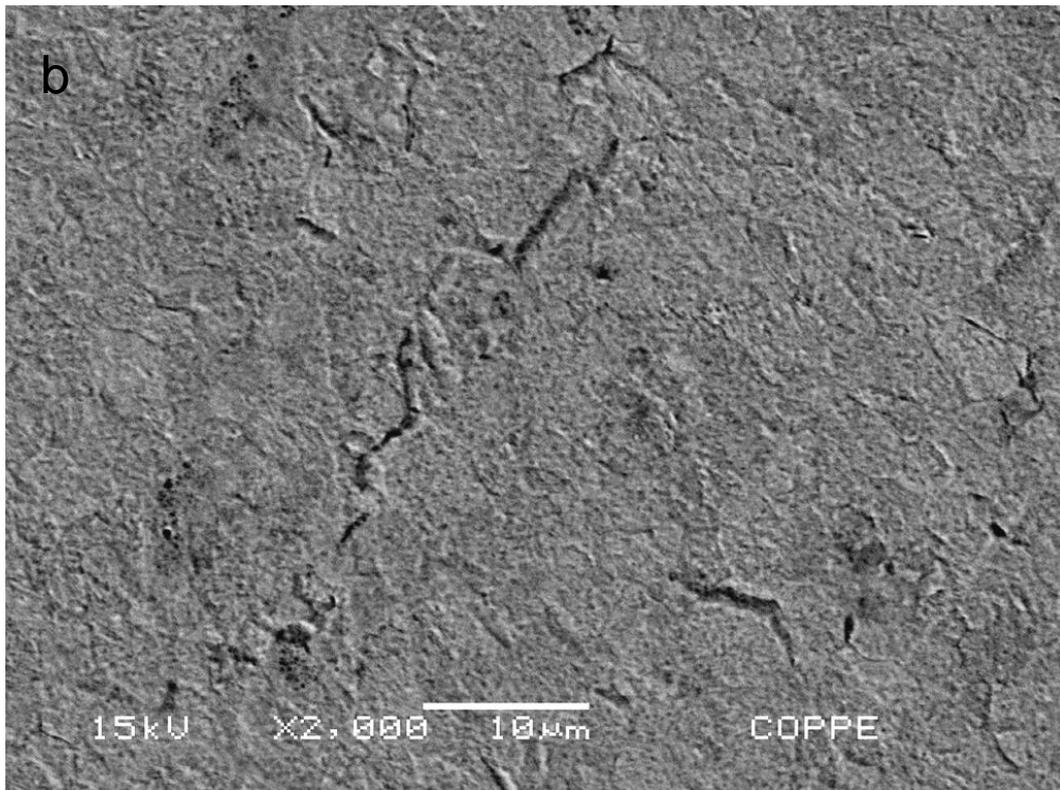
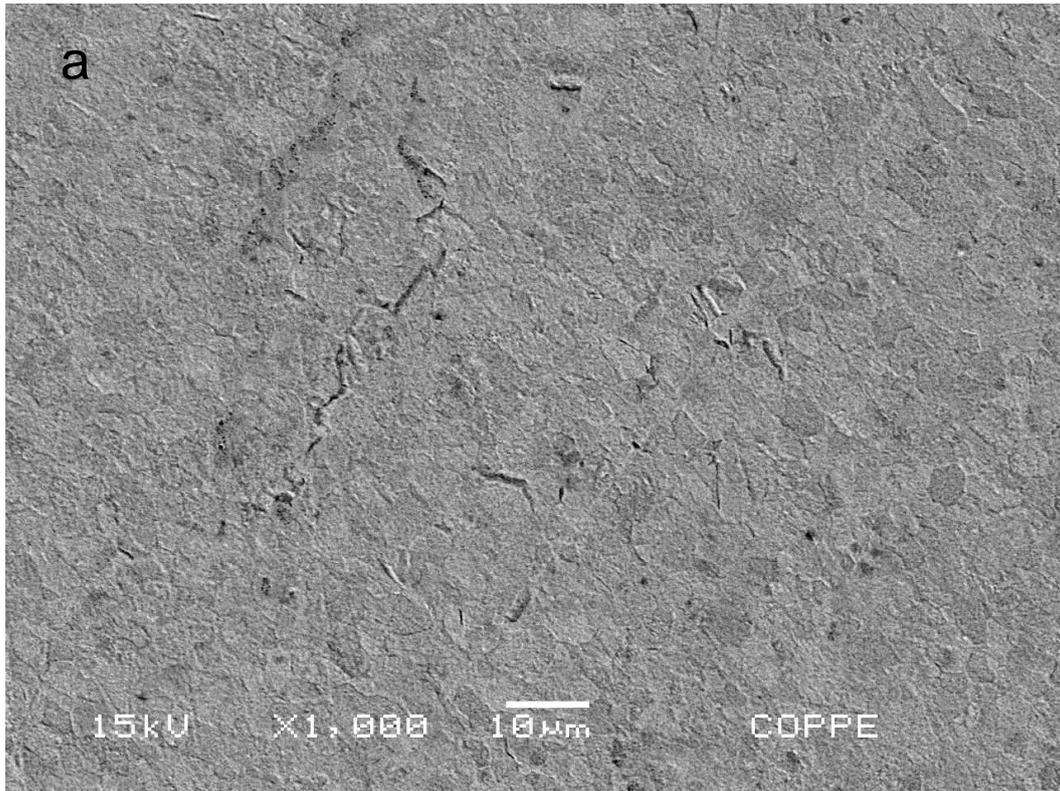


Figura 4.17: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb hidrogenada a 2 bar e 320°C por 48h em aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k em seção longitudinal .

As figuras 4.18 e 4.19 mostram também a formação de hidretos sem alinhamento preferencial na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, após 48h de hidrogenação.

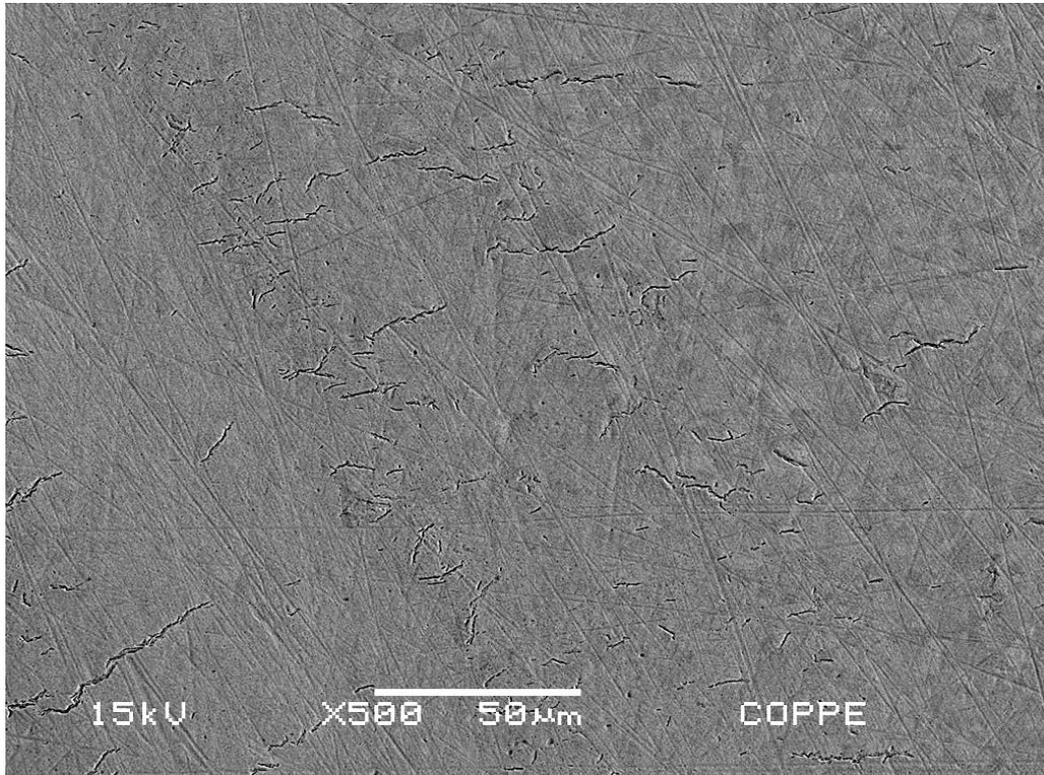


Figura 4.18: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, hidrogenado a 2 bar e 320° C por 48h, em aumento nominal

de 500x, em seção longitudinal .

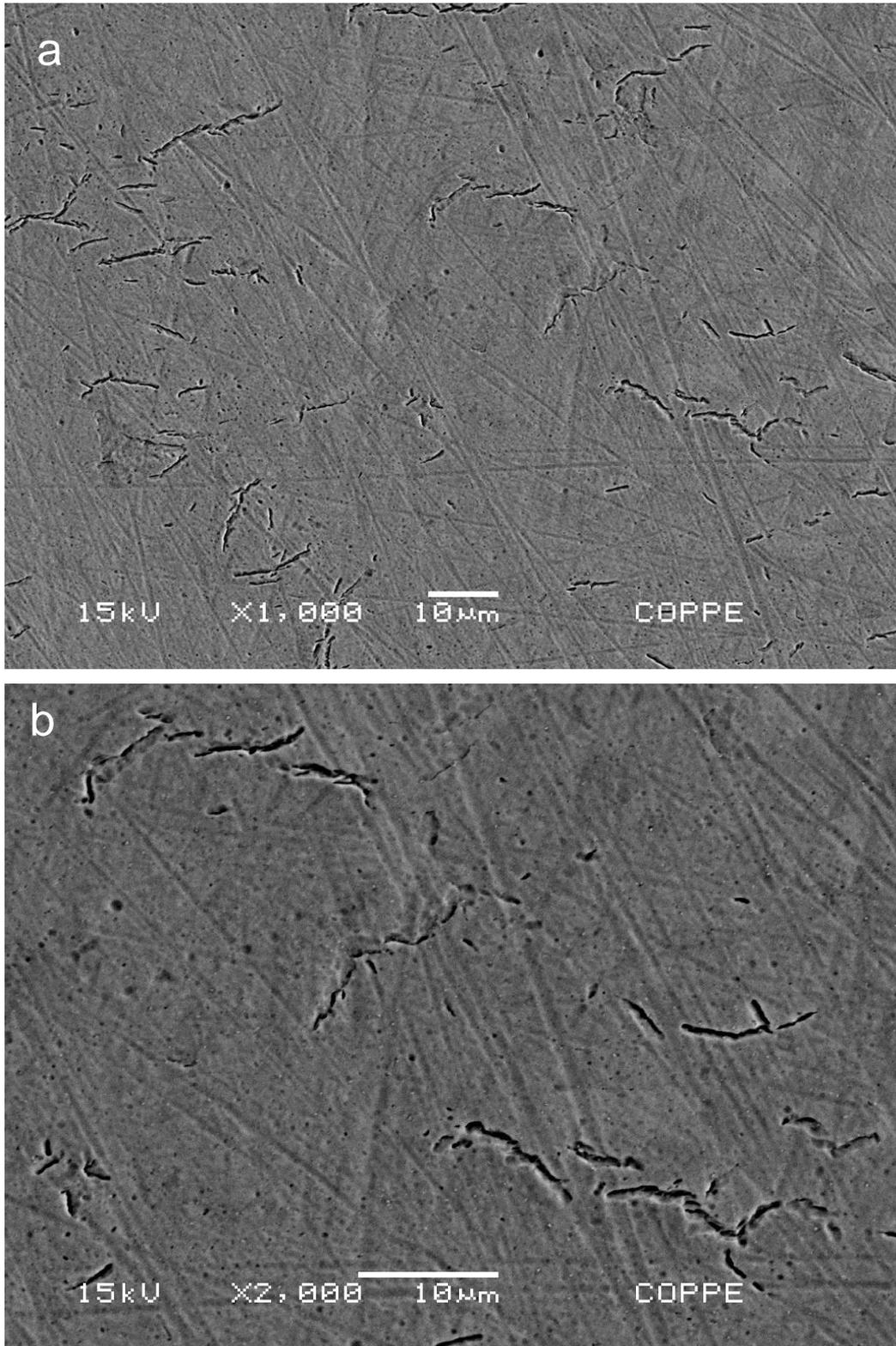
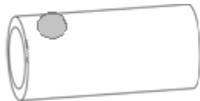


Figura 4.19: Observação por MEV/BSE da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, hidrogenada a 2 bar e 320° C por 48h, em aumentos

nominais de (a) 1k, (b) 2k, em seção longitudinal .

A seguir são mostradas as imagens obtidas por MEV da seção transversal dos tubos, realizadas em amostras em forma de chapas, nas 3 ligas hidrogenadas por 48h, a 2 bar e 320°C. Essas chapas foram polidas mecanicamente e atacadas para revelar hidretos. Não foi possível aplicar o polimento eletrolítico, embora mais eficiente, devido à pequena espessura da seção transversal, que inviabilizava o processo.

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe em seção transversal, após 48h de hidrogenação, apresentou raros hidretos radiais que, quando existiam eram muito curtos em relação às duas outras ligas, conforme a figura 4.20.

A liga Zr-1Nb, na forma de chapa, hidrogenada por 48h, exibiu hidretos em várias direções, dentre estes poucos eram radiais, conforme a figura 4.21.

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, em seção transversal, na forma de chapa hidrogenada por 48h, diferentemente das outras duas condições anteriores, apresentou mais frequentemente hidretos radiais, ou seja, a aproximadamente 90° com a superfície da chapa, como evidenciado na figura 4.22.

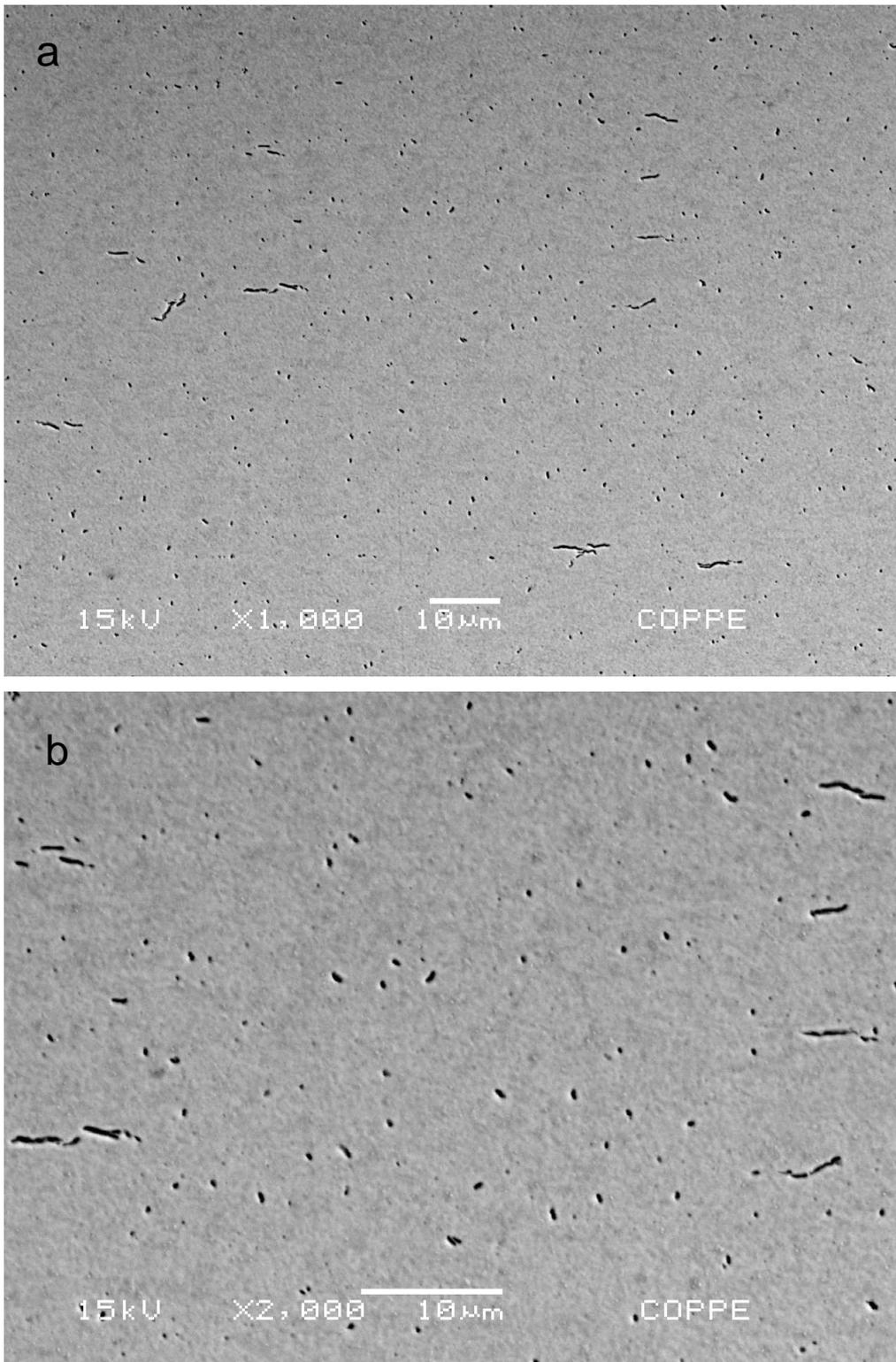
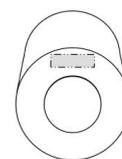


Figura 4.20: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com raros hidretos

radiais após hidrogenação por 48h (a) 1k e (b) 2k, na seção transversal



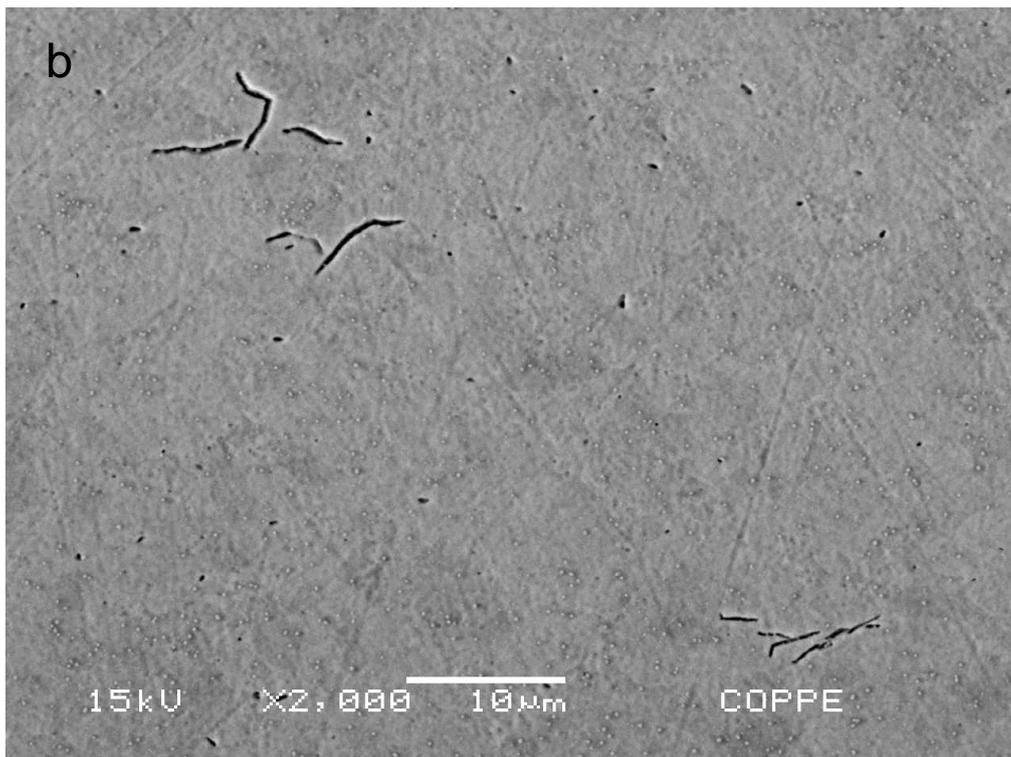
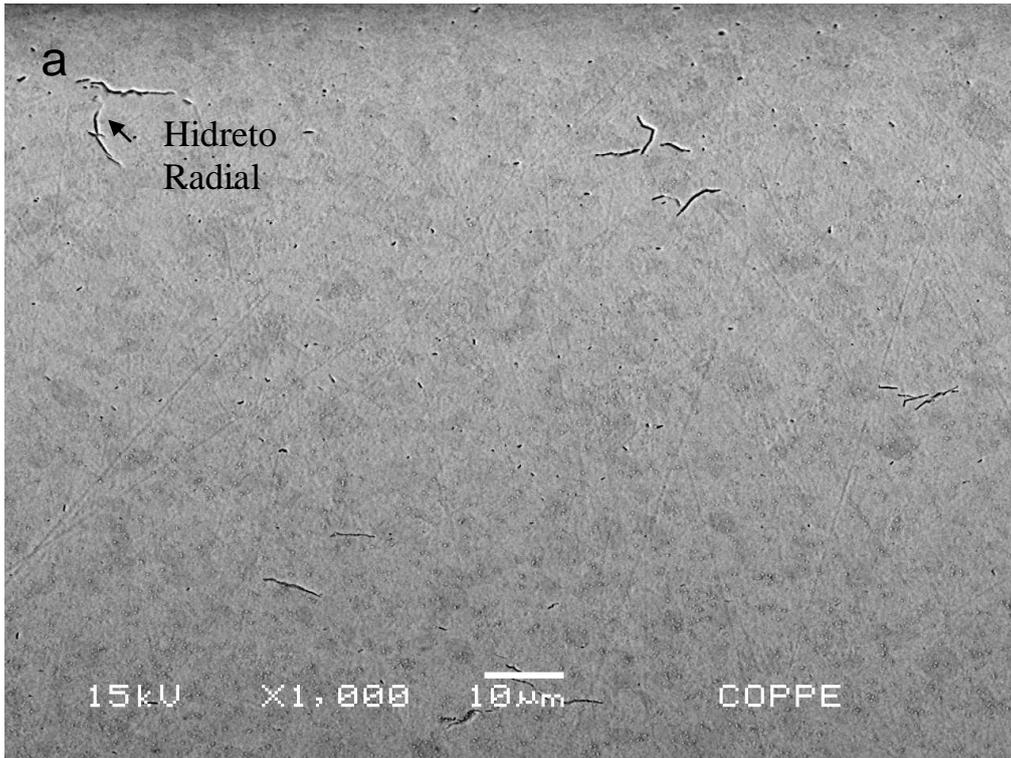
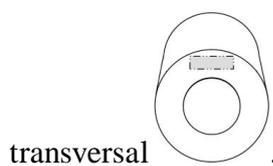


Figura 4.21: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb exibindo poucos hidretos radiais após hidrogenação por 48h, em aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k, na seção



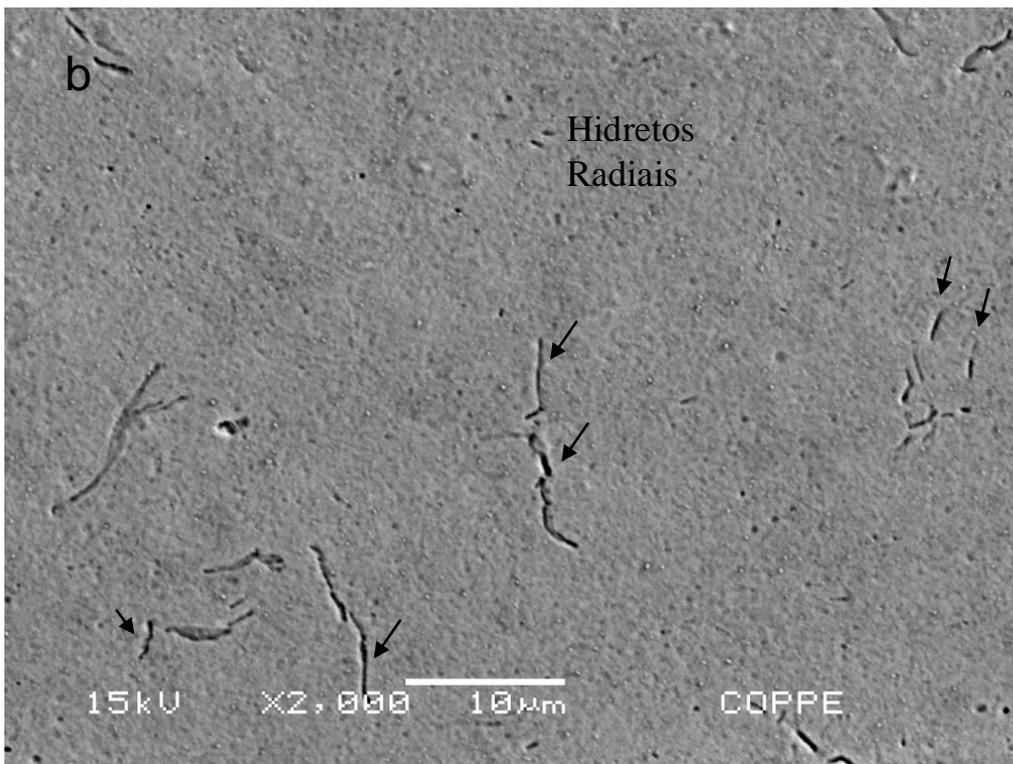
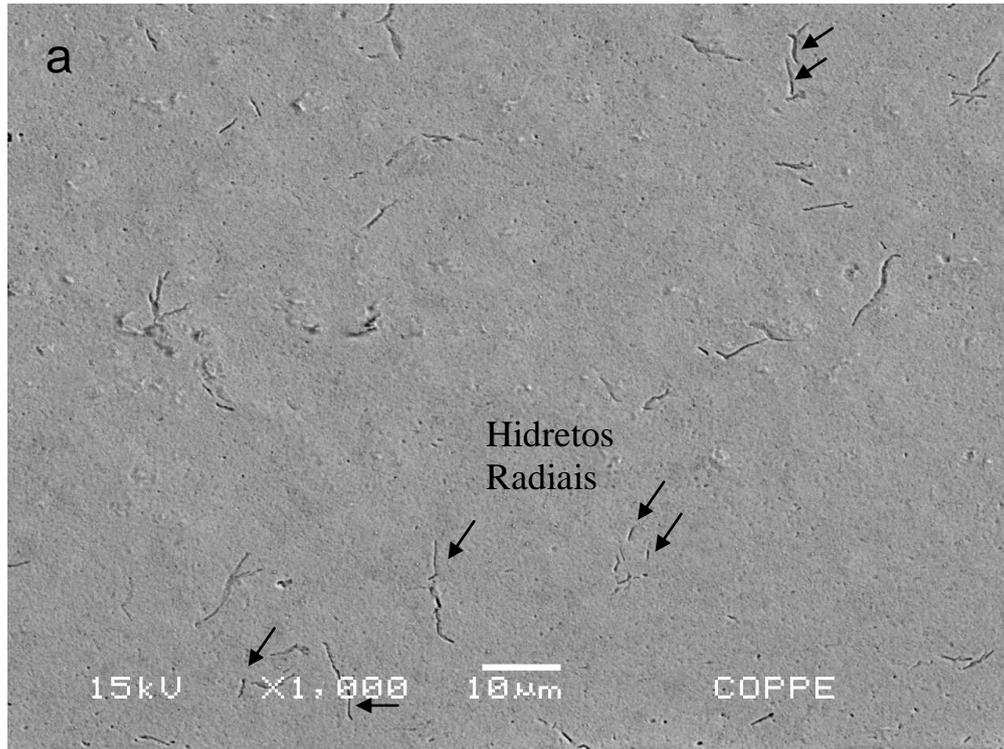
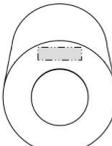


Figura 4.22: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, exibindo hidretos radiais após hidrogenação por 48h, em

aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k, na seção transversal .

Para revelar simultaneamente a microestrutura e a presença de hidretos o foi utilizado o polimento eletrolítico combinado ao ataque químico. Para isso, foram retiradas amostras retangulares no sentido longitudinal do tubo, como descrito no capítulo de materiais e métodos.

A seguir são apresentadas as micrografias de MEV obtidas na seção longitudinal das amostras onde foi aplicado o polimento eletrolítico em Tenupol. Esta técnica possibilitou boa definição dos grãos sem uso de ataque químico, com efetiva remoção de riscos da superfície, a partir de amostras com acabamento até lixa de SiC 1200. A mesma solução de ataque usada anteriormente para hidretos foi utilizada para revelá-los nas amostras hidrogenadas.

A microestrutura da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, com grãos finos e alongados, revelados através do polimento eletrolítico, é mostrada na figura 4.23.

A figura 4.24 mostra a microestrutura da liga Zr-1Nb, na forma de chapa, revelada com o polimento eletrolítico, revelando grãos definidos.

A figura 4.25 mostra que a microestrutura recristalizada, na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico, teve os contornos mais definidos pelo polimento eletrolítico e com menos arrancamento de material do que pelo polimento abrasivo convencional.

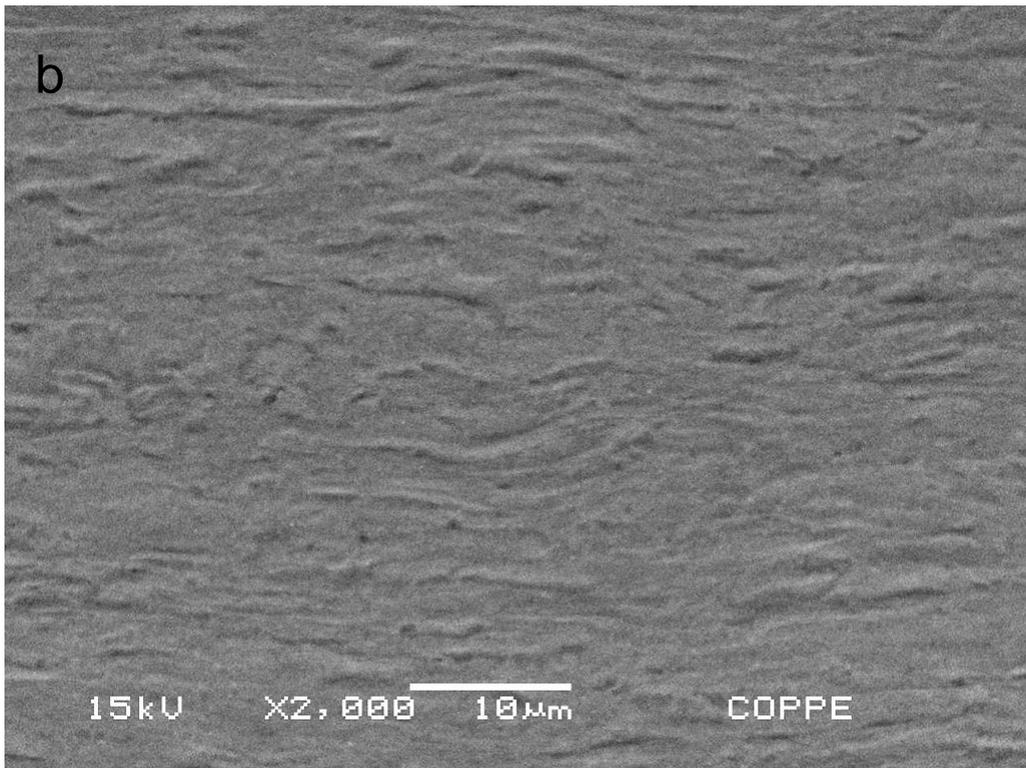
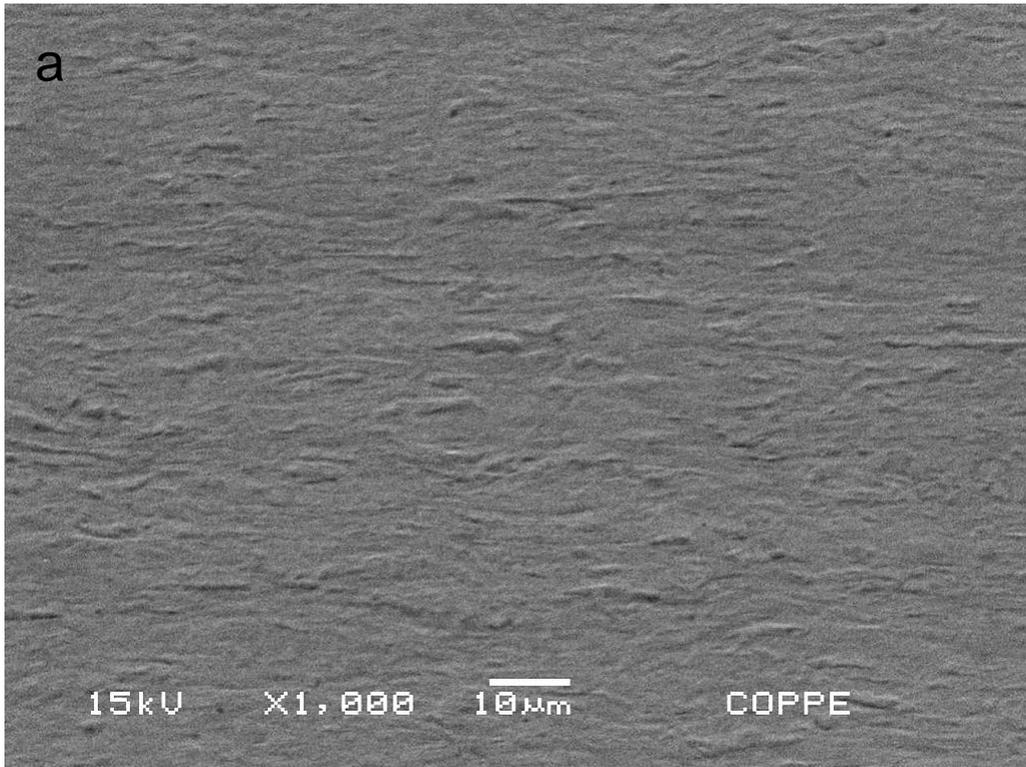
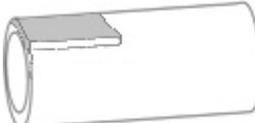


Figura 4.23: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com grãos revelados por polimento eletrolítico, em aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k, em chapa cortada da

seção longitudinal do tubo 

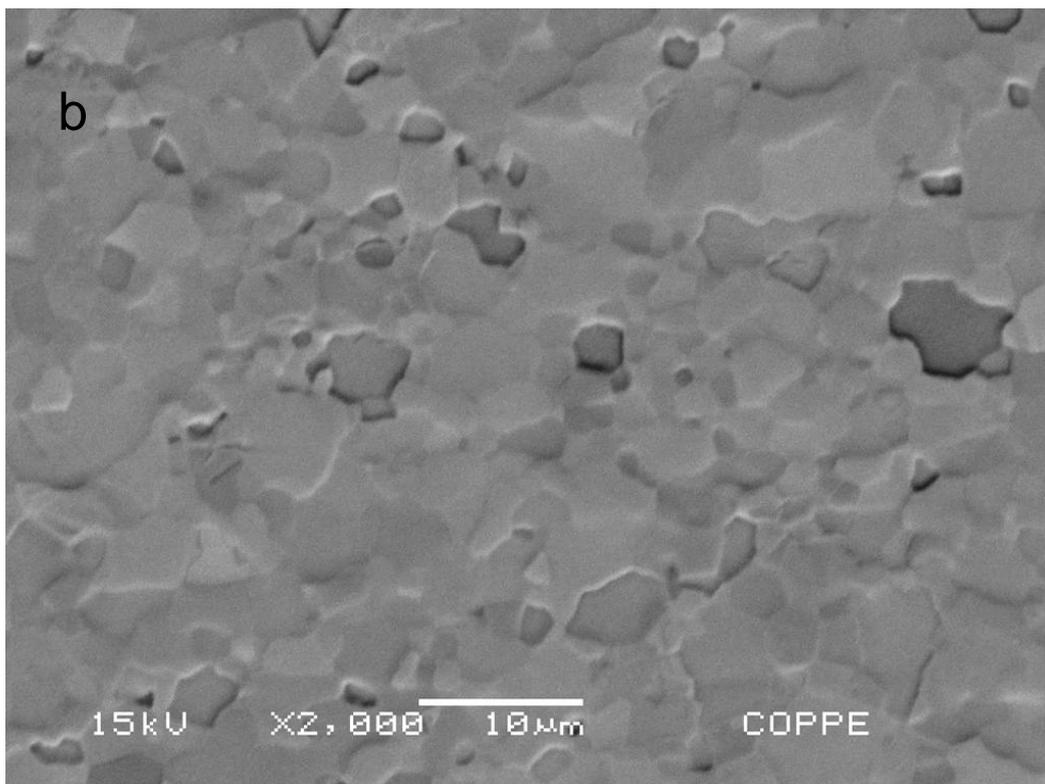
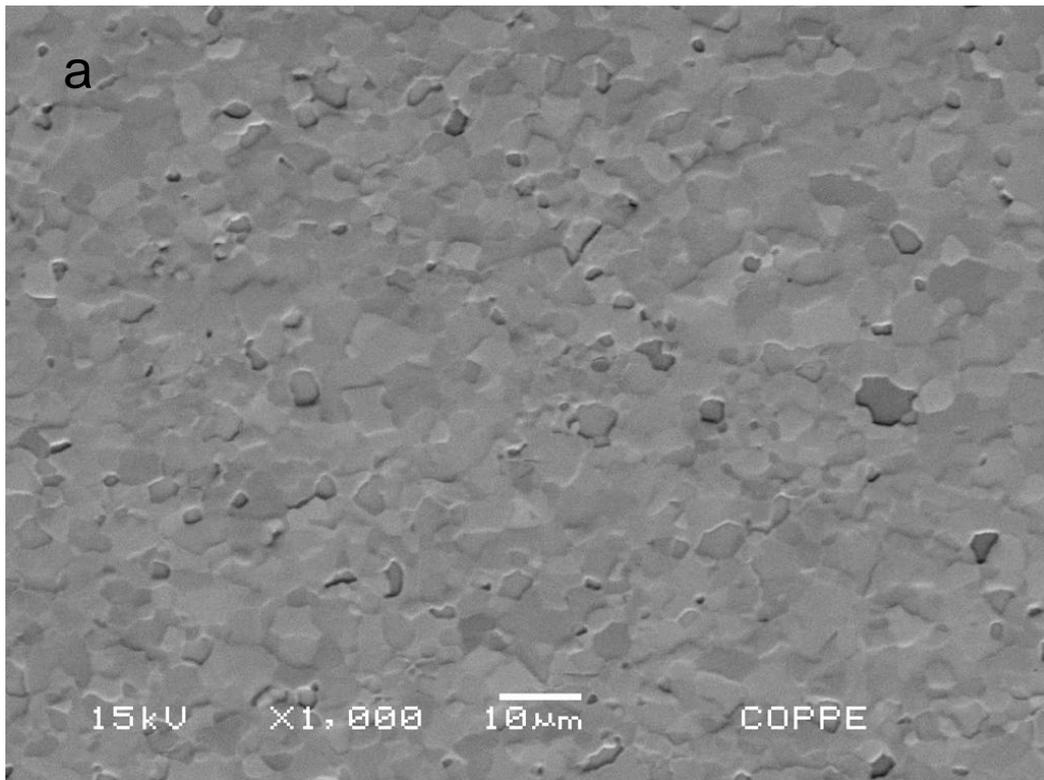
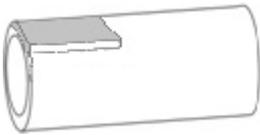


Figura 4.24: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb com grãos revelados por polimento eletrolítico em aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k, em chapa cortada da

seção longitudinal do tubo  .

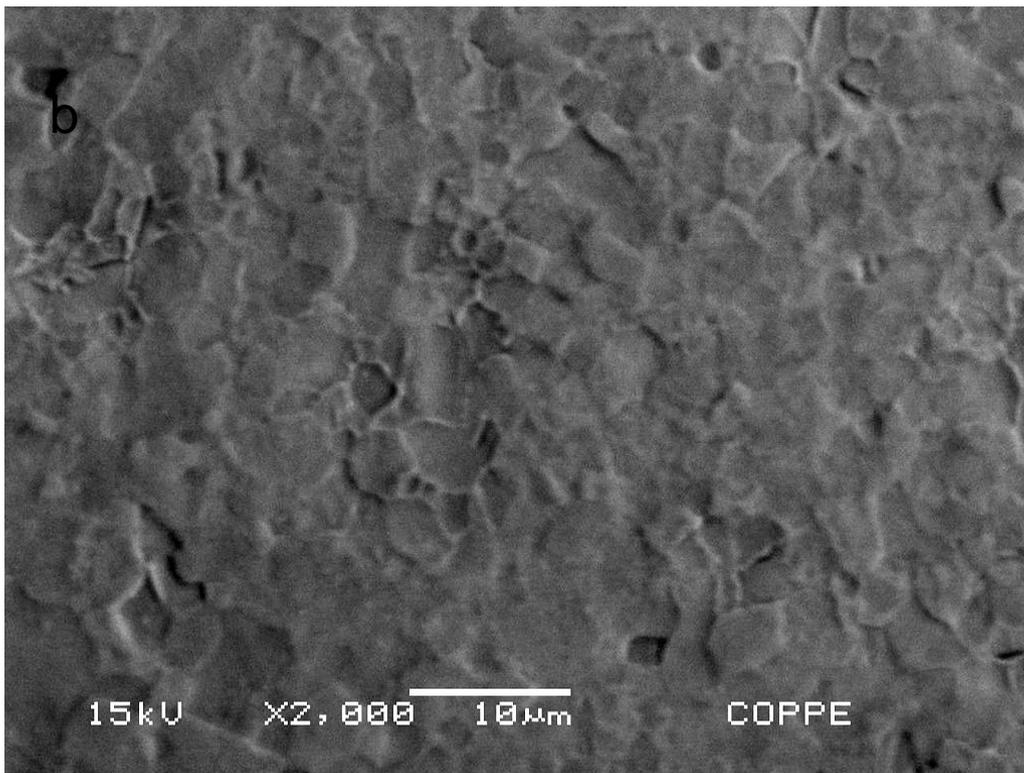
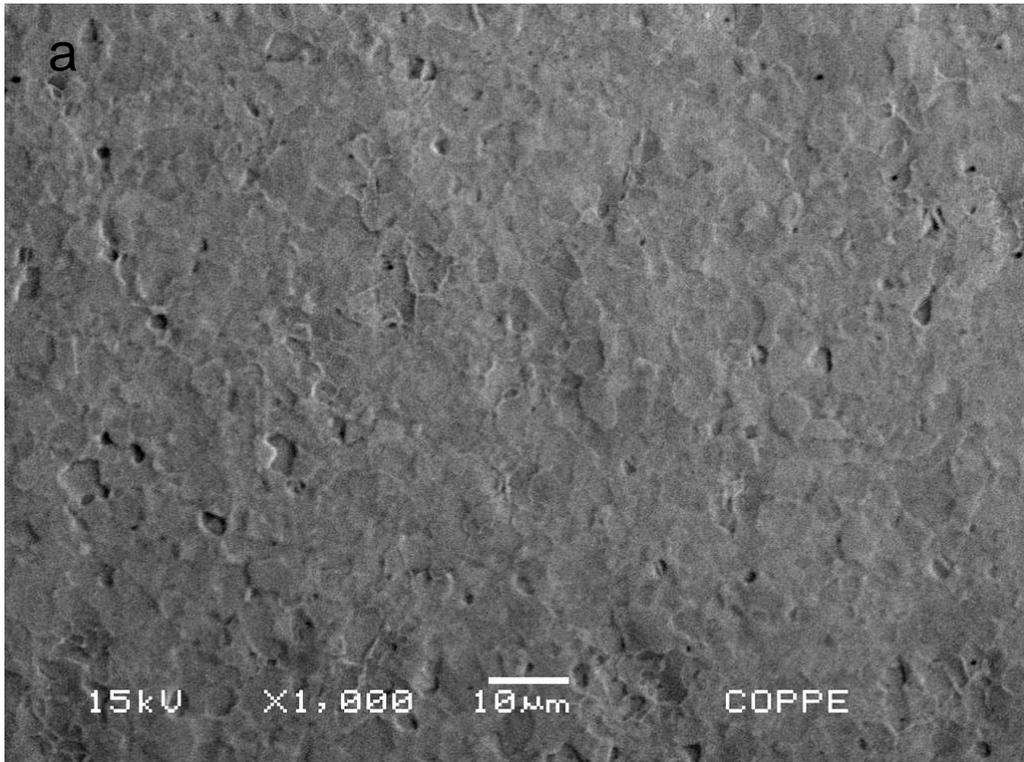
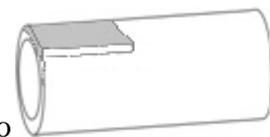


Figura 4.25: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada a 580°C por 30 min, mostrando grãos revelados por polimento eletrolítico em aumentos nominais

de (a) 1k e (b) 2k, em chapa cortada da seção longitudinal do tubo



As micrografias apresentadas a seguir foram obtidas em chapas hidrogenadas, em seguida polidas eletroliticamente para revelar grãos e, atacadas quimicamente, para revelar hidretos. Foi possível assim, relacionar os hidretos com as microestruturas das ligas analisadas.

A figura 4.26 indica que, na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada por 48h, a distribuição dos hidretos mostrou um alinhamento preferencial, confirmando a relação entre a formação de hidretos e microestrutura de grãos alongados do tubo, previamente observada por microscopia ótica.

A figura 4.27 indica que na liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h, aparentemente houve precipitação de hidretos, sem um alinhamento preferencial, mas muitas vezes acompanhando contornos de grãos.

A figura 4.28 apresenta micrografias da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização. Esta mostra, da mesma forma que para a liga Zr-1Nb, que os hidretos não apresentam uma relação direta com a microestrutura, ora atravessando os grãos, ora acompanhando os contornos.

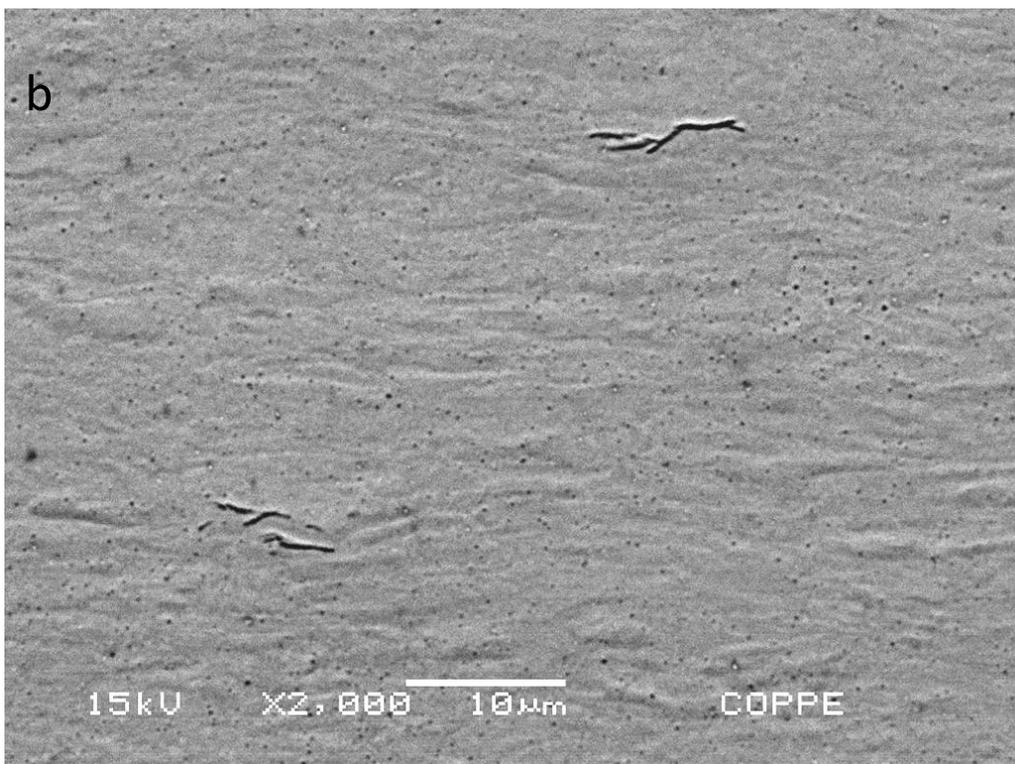
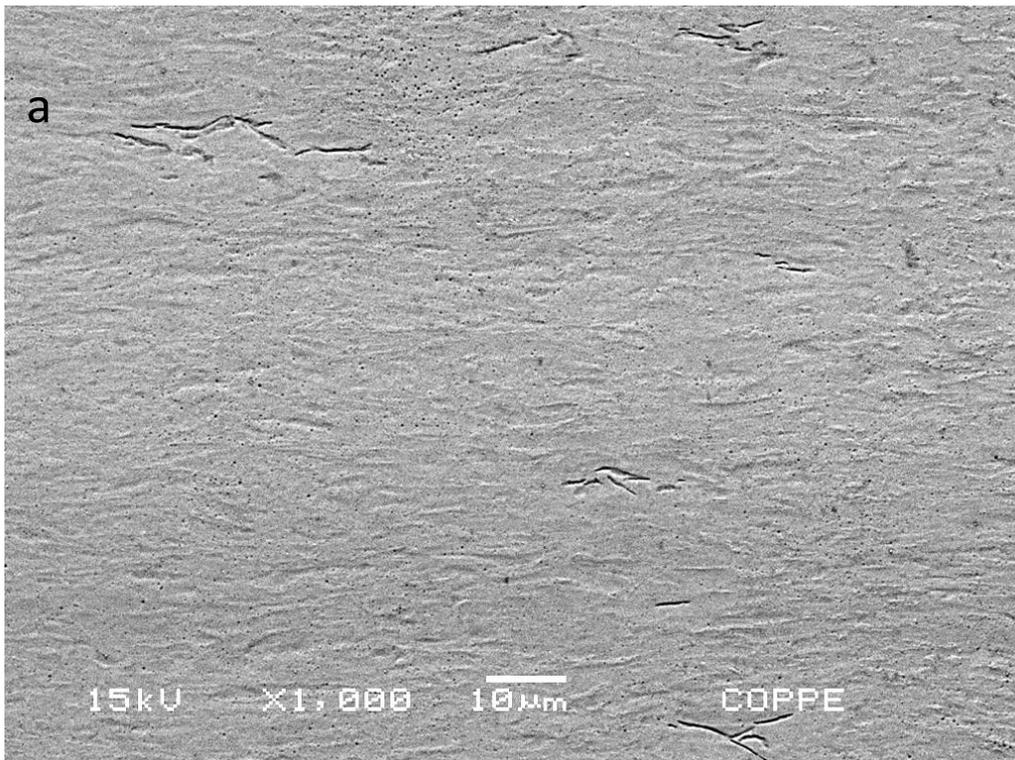
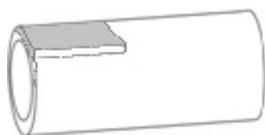


Figura 4.26: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, hidrogenada a 2 bar e 320° C por 48h, com grãos alongados revelados por polimento eletrolítico e hidretos, em aumentos nominais de (a) 1k e (b) 2k, em chapa cortada da seção longitudinal do tubo



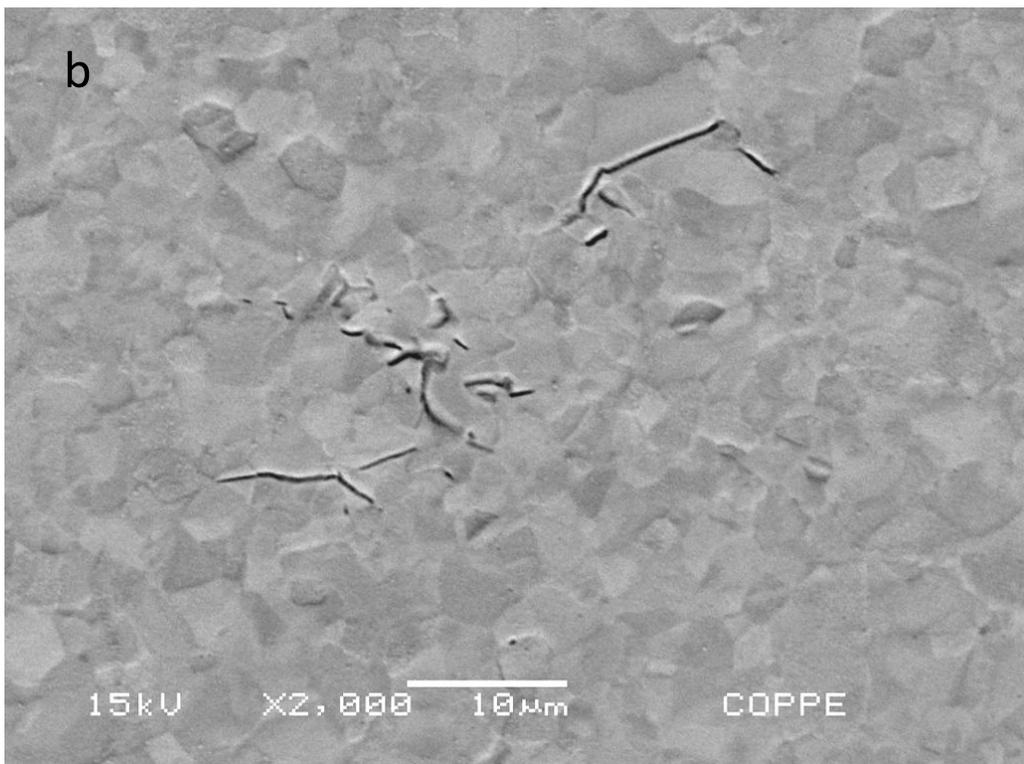
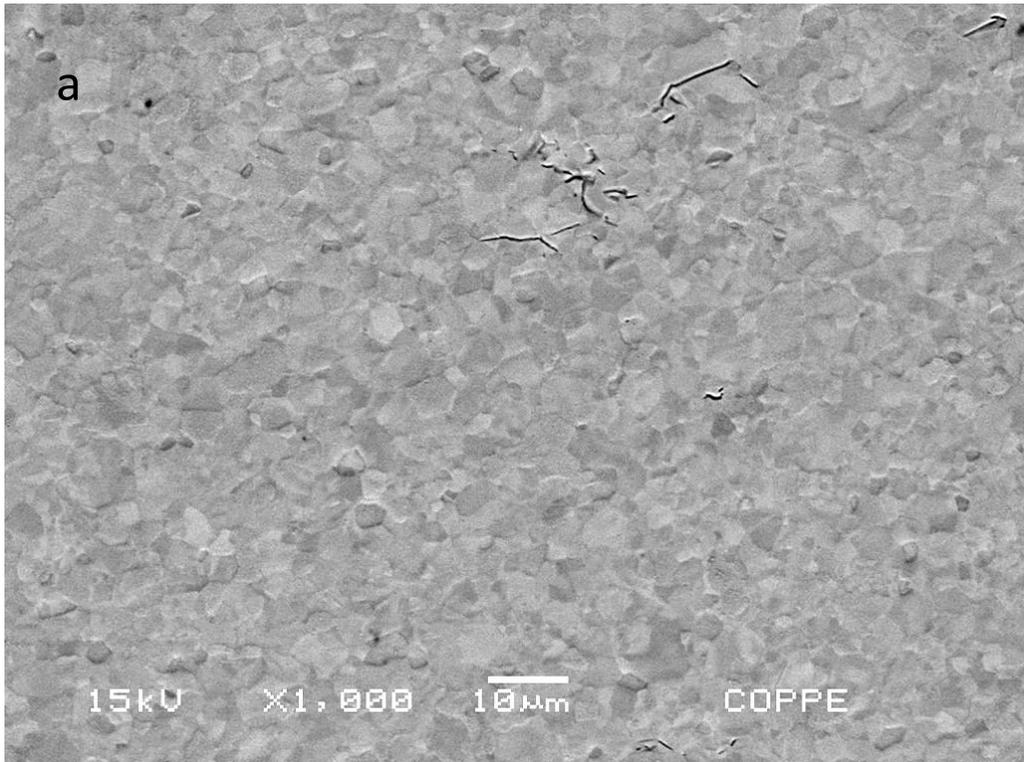
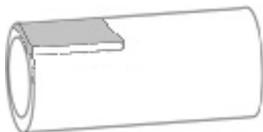


Figura 4.27: Observação por MEV/BSE de liga Zr-1Nb, hidrogenada a 2 bar e 320° C por 48h, mostrando grãos revelados por polimento eletrolítico e hidretos, em aumentos nominais de (a) 1k, (b) 2k, em chapa cortada da seção longitudinal do tubo



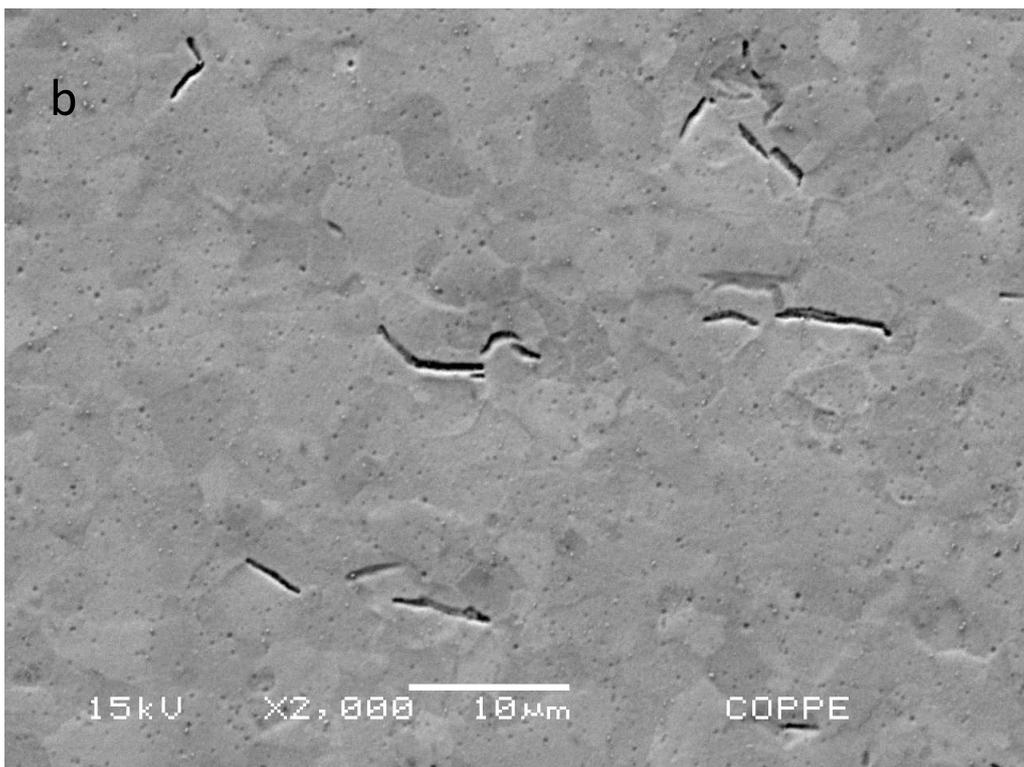
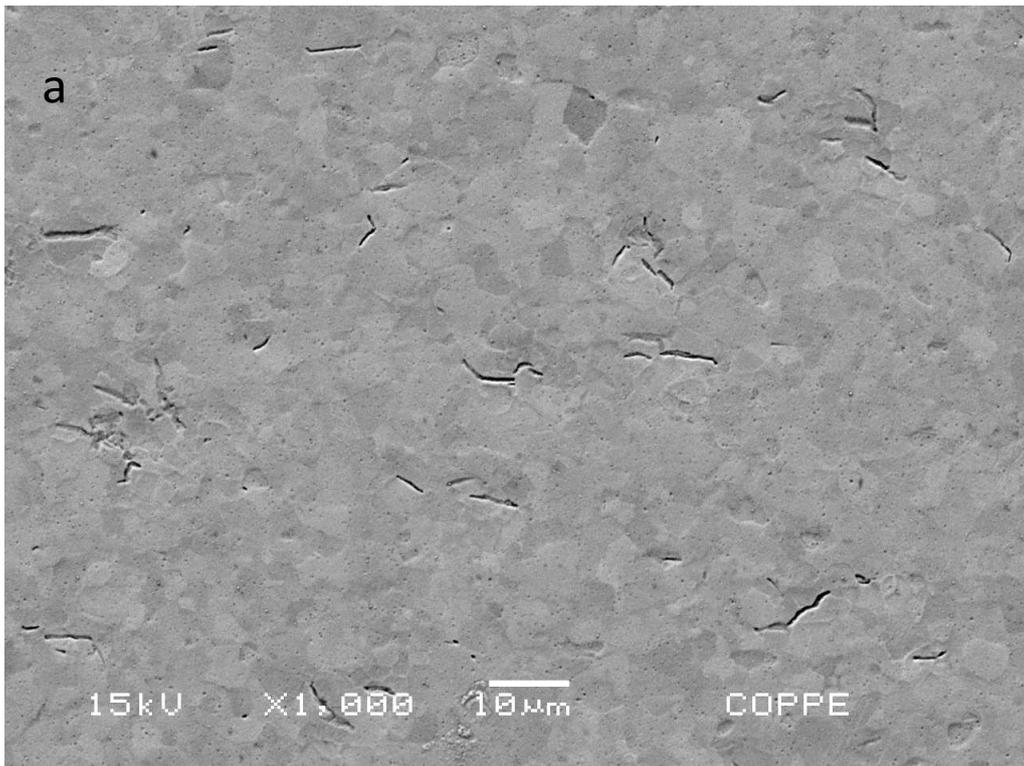
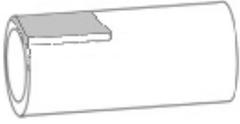


Figura 4.28: Observação por MEV/BSE em Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada a 580°C, 30 min e hidrogenada a 2 bar e 320° C, 48h, com grãos revelados por polimento eletrolítico e hidretos, em aumentos nominais de (a) 1k, (b) 2k, em chapa cortada da seção

longitudinal do tubo 

4.3 – A Quantificação dos Hidretos

A tabela 4.1 apresenta a quantificação de hidretos através de valores médios, considerando a incidência de hidretos nas seções longitudinal e transversal, dados em % de hidretos. Esses dados foram plotados no gráfico apresentado na figura 4.29.

Tabela 4.1: Média de hidretos observados nas seções transversal e longitudinal de tubos de ligas de Zr.

Amostra	% de Hidretos	Desvio Padrão
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe 48h hidrogenação	2,4	1,4
Zr-1Nb 48h hidrogenação	2,0	0,5
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada 48h hidrogenação	5,9	1,3

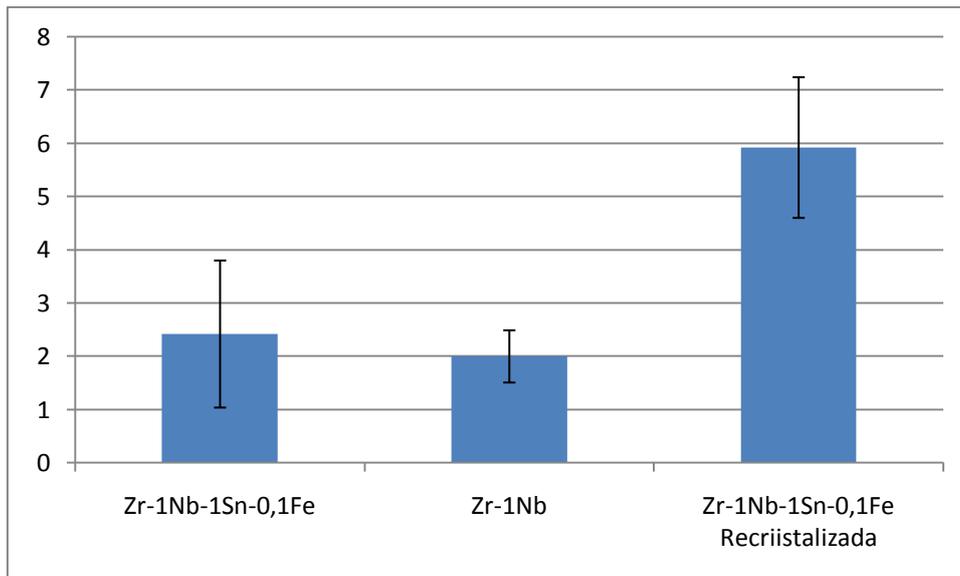


Figura 4.29: Hidretos observados em tubos de ligas de Zr hidrogenados por 48h a 2 bar e 320°C.

4.4 – Textura Cristalográfica

O estudo da formação de hidretos e sua relação com a textura cristalográfica é baseado na análise da orientação dos planos basais $\{0001\} \langle uvtw \rangle$ do Zr- α hexagonal, visto que nessas ligas, os hidretos tendem a crescer paralelamente a esses planos.

A seguir são apresentadas as funções de distribuição de orientações cristalinas (FDOC) na seção $\phi = 0$, para os materiais estudados.

A figura 4.30 mostra que a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou intensidade de textura 4 para o pólo basal $(0001)\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle$. No entanto, a intensidade máxima 6 ocorreu para o pólo piramidal $(-1012)\langle 1\ -2\ 1\ 0 \rangle$, o que implica na presença de planos basais a 43° da superfície do tubo .

A figura 4.31 apresenta FDOC para a liga Zr-1Nb, com intensidade de textura 3 para o pólo basal (0001) nas direções $\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle$ e $\langle 1\ -1\ 0\ 0 \rangle$.

A figura 4.32 apresenta FDOC para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização, com intensidade 2 para os pólos basais $(0001) \langle 1-100 \rangle$. Além disso, para esta condição, as curvas de nível mostraram-se bem distribuídas e sem regiões de alta concentração, indicando fraca textura.

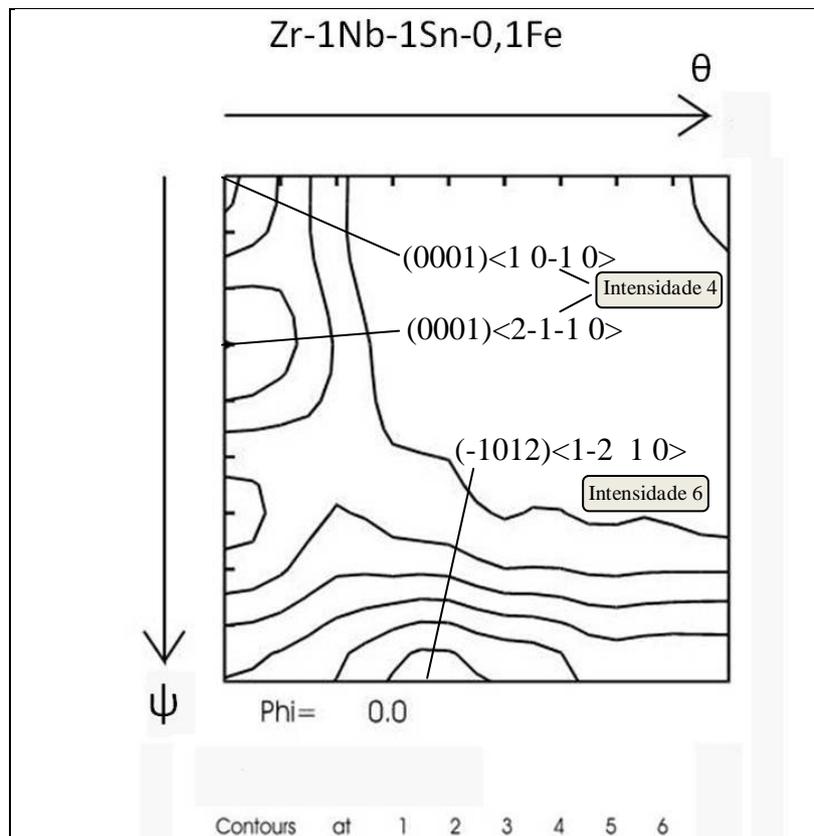


Figura 4.30: Função de Distribuição de Orientação Cristalina (FDOC) em seção $\phi = 0$ (notação de Roe) para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [cedido por Brandão e Jecker].

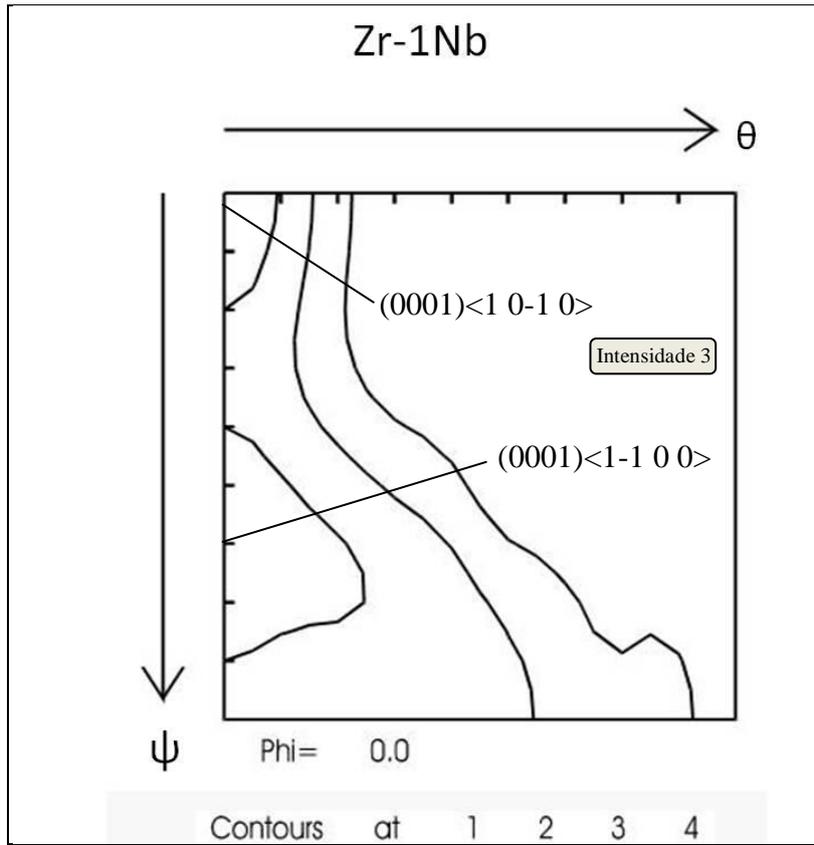


Figura 4.31: Função de Distribuição de Orientação Cristalina (FDOC) em seção $\varphi = 0$ (notação de Roe) para a liga Zr-1Nb [cedido por Brandão e Iecker].

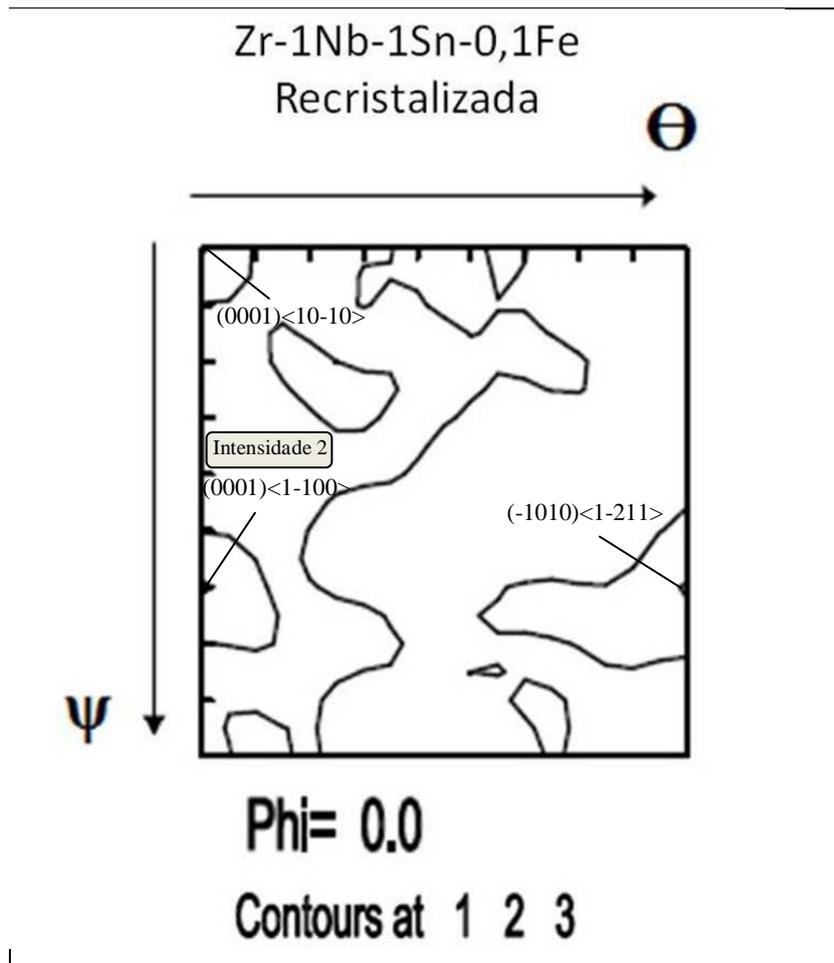


Figura 4.32: Função de Distribuição de Orientação Cristalina (FDOC) para seções de $\phi = 0$ (notação de Roe) para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com tratamento térmico de recristalização.

4.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A figura 4.33 mostra uma visão geral da microestrutura da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, que apresentou grãos finos e alongados. A alta densidade de discordâncias na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe denota um elevado grau de encruamento. Essas discordâncias aparecem em forma de aglomerados, que dificultam a discriminação das fases presentes.

Em maior aumento, é possível observar a presença de partículas de segunda fase arredondadas, indicadas por setas na figura 4.34.

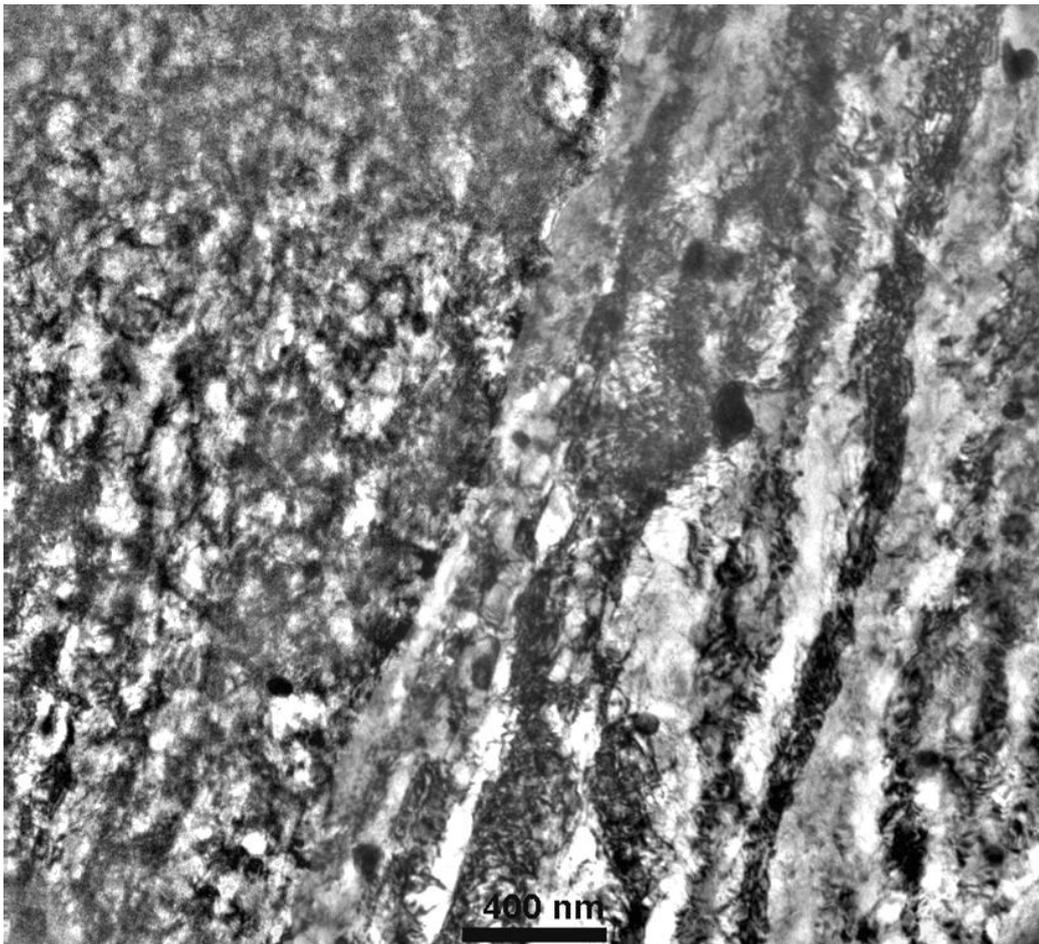


Figura 4.33: Observação por MET em liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe mostrando microestrutura alongada, em aumento nominal de 15k.

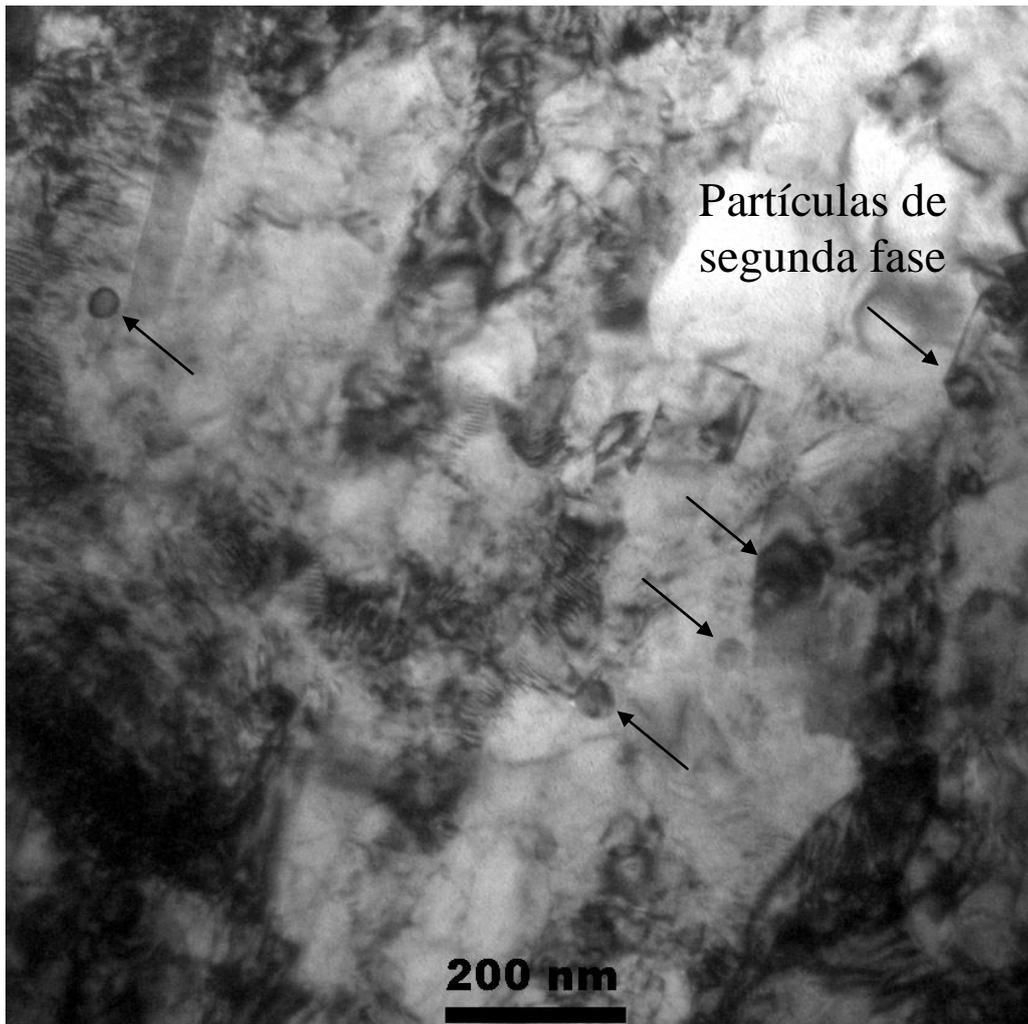


Figura 4.34: Observação por MET em liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe mostrando alta densidade de discordâncias e presença de partículas de segunda fase, em aumento nominal de 38k.

A micrografia da figura 4.35-a mostra a presença de partículas de segunda fase, que foram analisadas por EDS. A composição da matriz é exibida no espectro 4.35-b.

As demais regiões analisadas são mostradas na figura 4.36, através dos seus espectros característicos, descritos na literatura como sendo as fases: (a) $Zr_2(NbFe)$, (b) fase β . e (c) fase contendo Zr e Fe, que seria esperada Zr_3Fe , com pequena fração de Sn detectada. A região h da figura 4.35-a mostra uma subestrutura, que apresentou espectro semelhante ao 4.36-c, embora as regiões g e h apresentassem morfologias distintas.

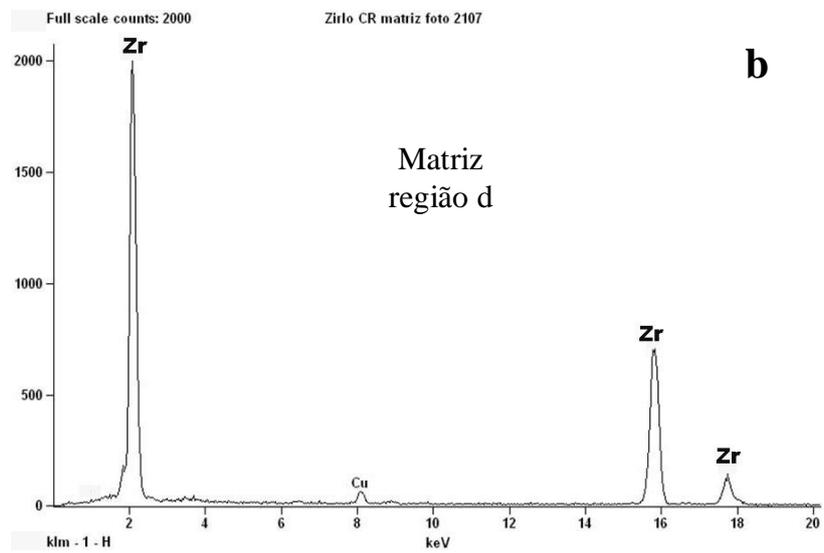
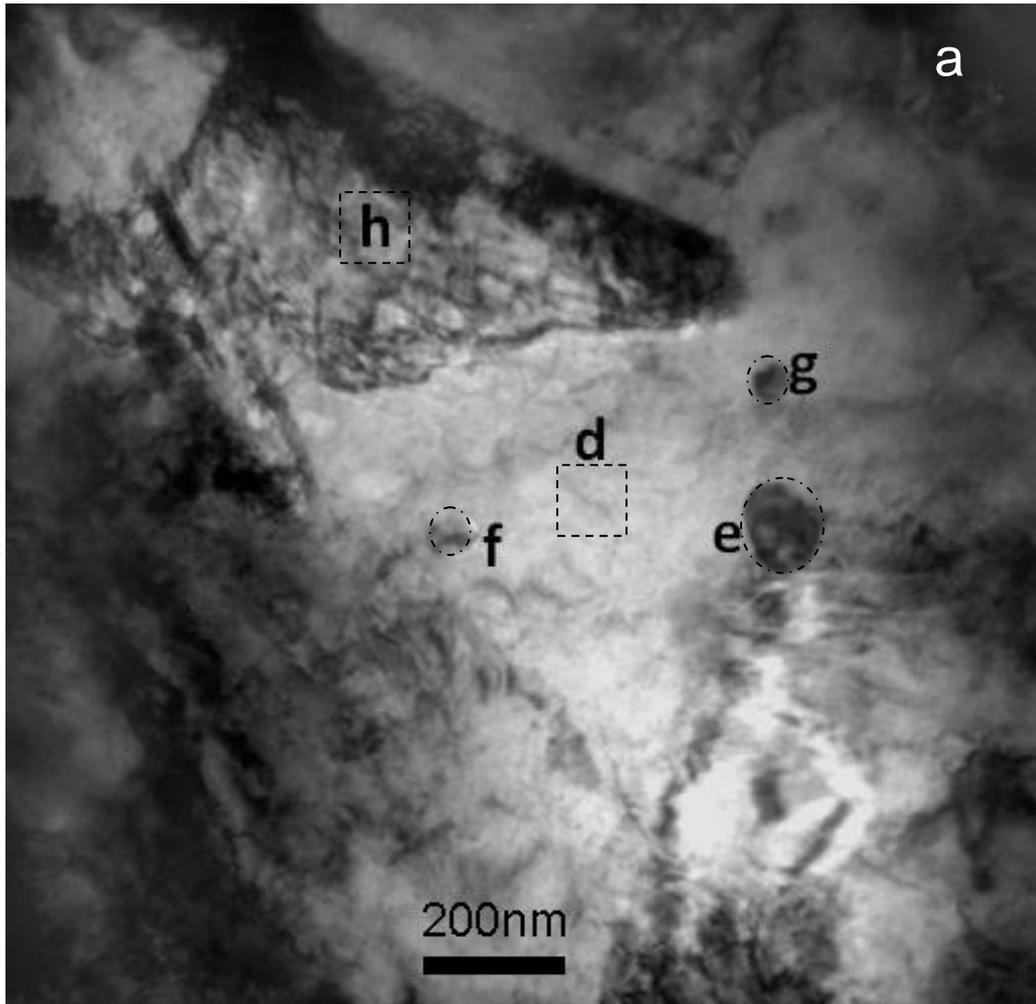


Figura 4.35: Observação por MET em liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe mostrando (a) partículas de segunda fase e (b) espectro de EDS da matriz Zr- α na região d.

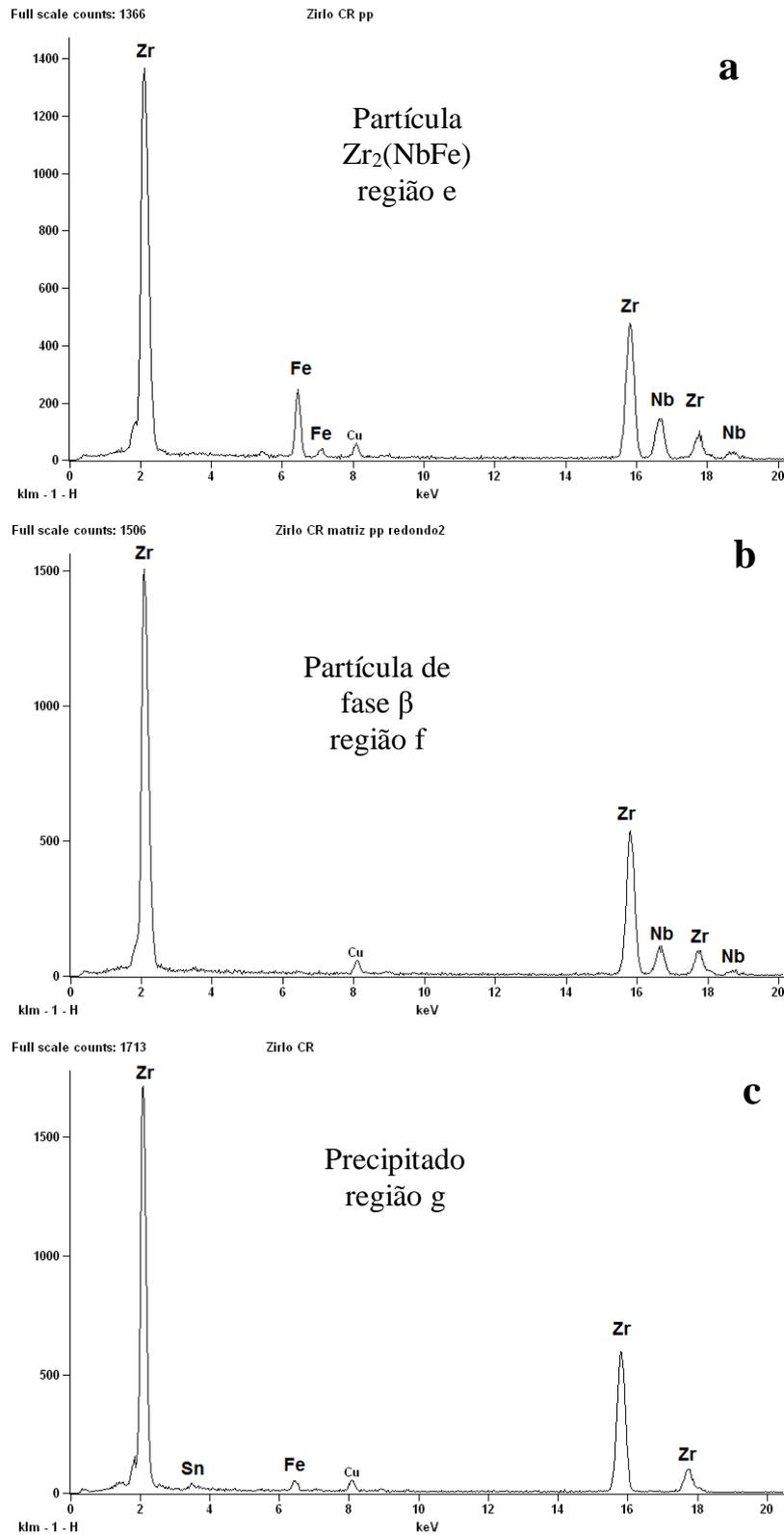


Figura 4.36: Liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, mostrando composição das partículas de segunda fase indicadas na figura 4.35-a, através dos espectros característicos de (a) $Zr_2(NbFe)$, (b) fase β e (c) precipitado contendo Zr, Sn, Fe.

A figura 4.37 mostra padrão de difração da matriz Zr- α hexagonal, na orientação [0 1-1 1], com parâmetros de rede obtidos $a = 3,07 \text{ \AA}$ e $c = 4,89 \text{ \AA}$. Os valores teóricos para esses parâmetros são $a_0 = 3,23 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,15 \text{ \AA}$.

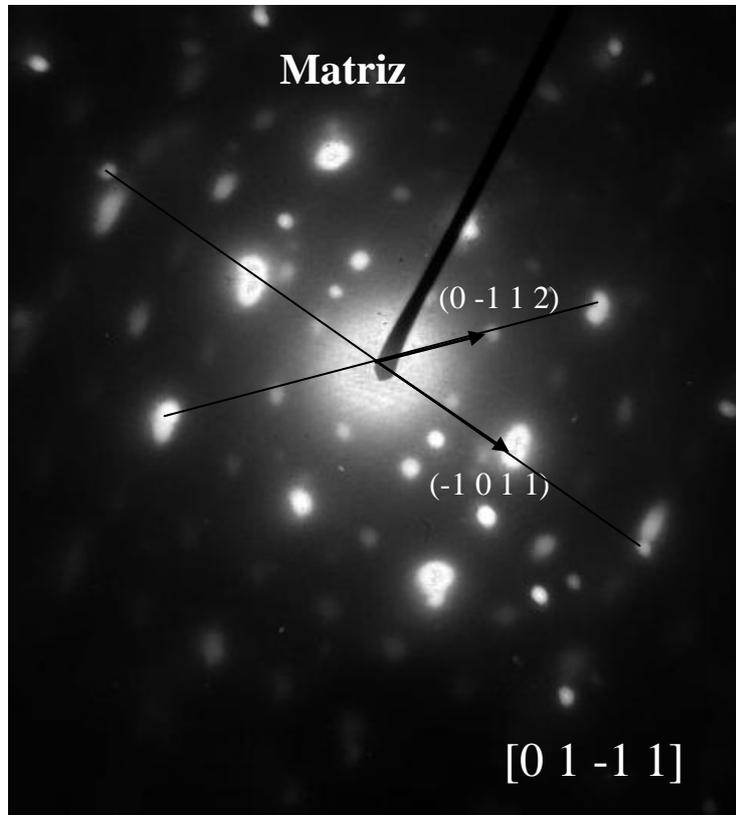


Figura 4.37: Liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, mostrando SAD da matriz, na orientação [01-1 1].

A figura 4.38 mostra o padrão de difração da fase β na orientação [001], com estrutura ccc, tendo seus spots marcados por um quadrado. O parâmetro do reticulado calculado para esta fase teve o valor $a = 3,49 \text{ \AA}$, próximo do valor teórico para o Zr- β , que é de $3,57 \text{ \AA}$.

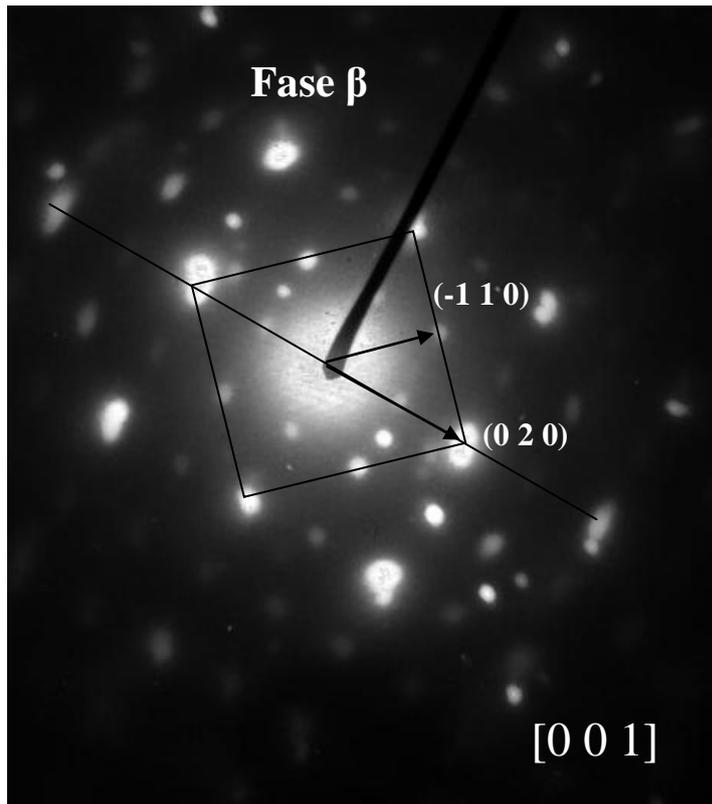


Figura 4.38: Liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, mostrando SAD da fase β na orientação [001].

A figura 4.39 apresenta micrografia da liga Zr-1Nb, com grãos limpos e equiaxiais.

A figura 4.40-a permite observar, em maior aumento, a presença de partículas de segunda fase esféricas, distribuídas no interior dos grãos e em seus contornos. Na matriz, o Zr estava sempre presente e o Nb algumas vezes era detectado em baixa concentração, conforme o espectro de EDS mostrado em na figura 4.40-b. A composição típica das partículas esféricas ricas em Nb, analisadas nesta liga, é mostrada na figura 4.41.

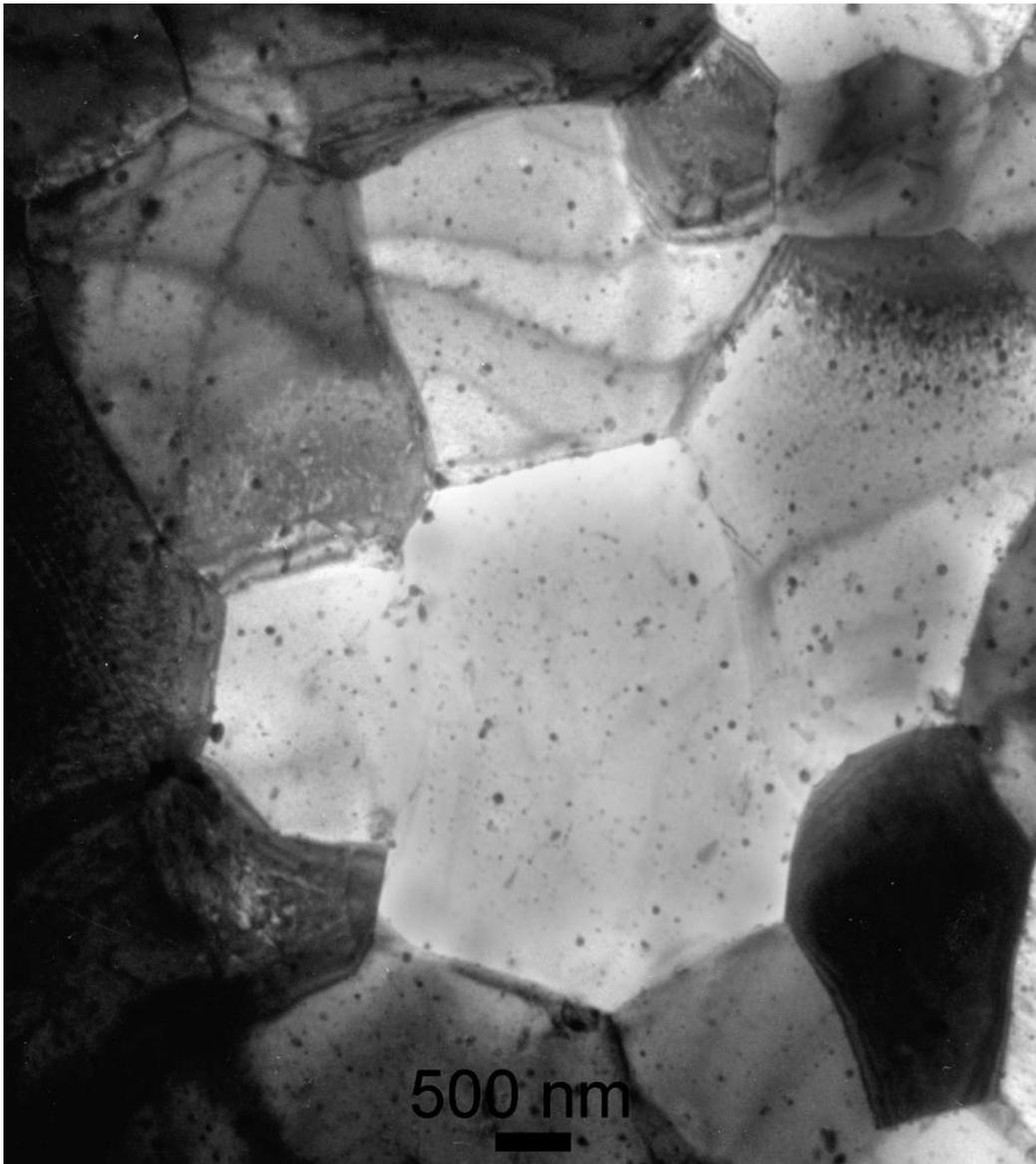


Figura 4.39: Observação por MET da liga Zr-1Nb em seção longitudinal do tubo como recebido, mostrando a matriz Zr- α com pequenos precipitados no interior dos grãos e em contornos, em aumento nominal de 10k.

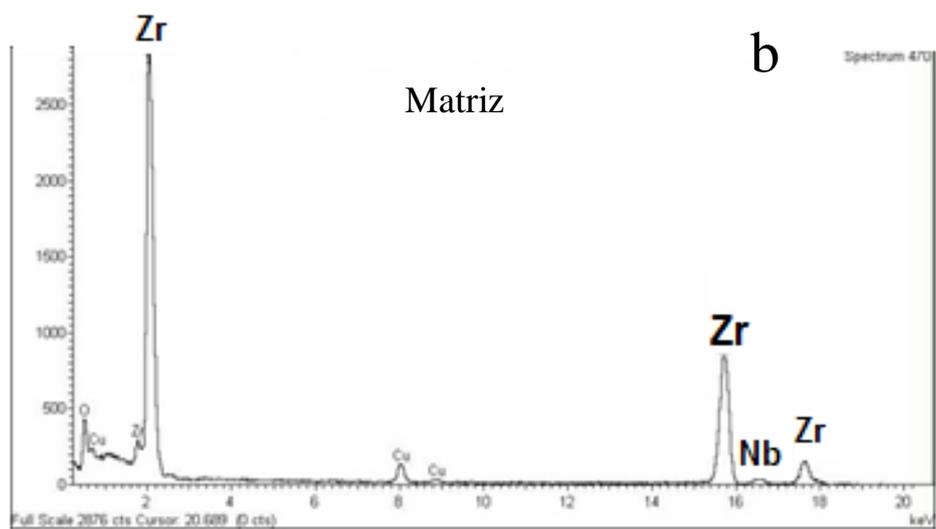
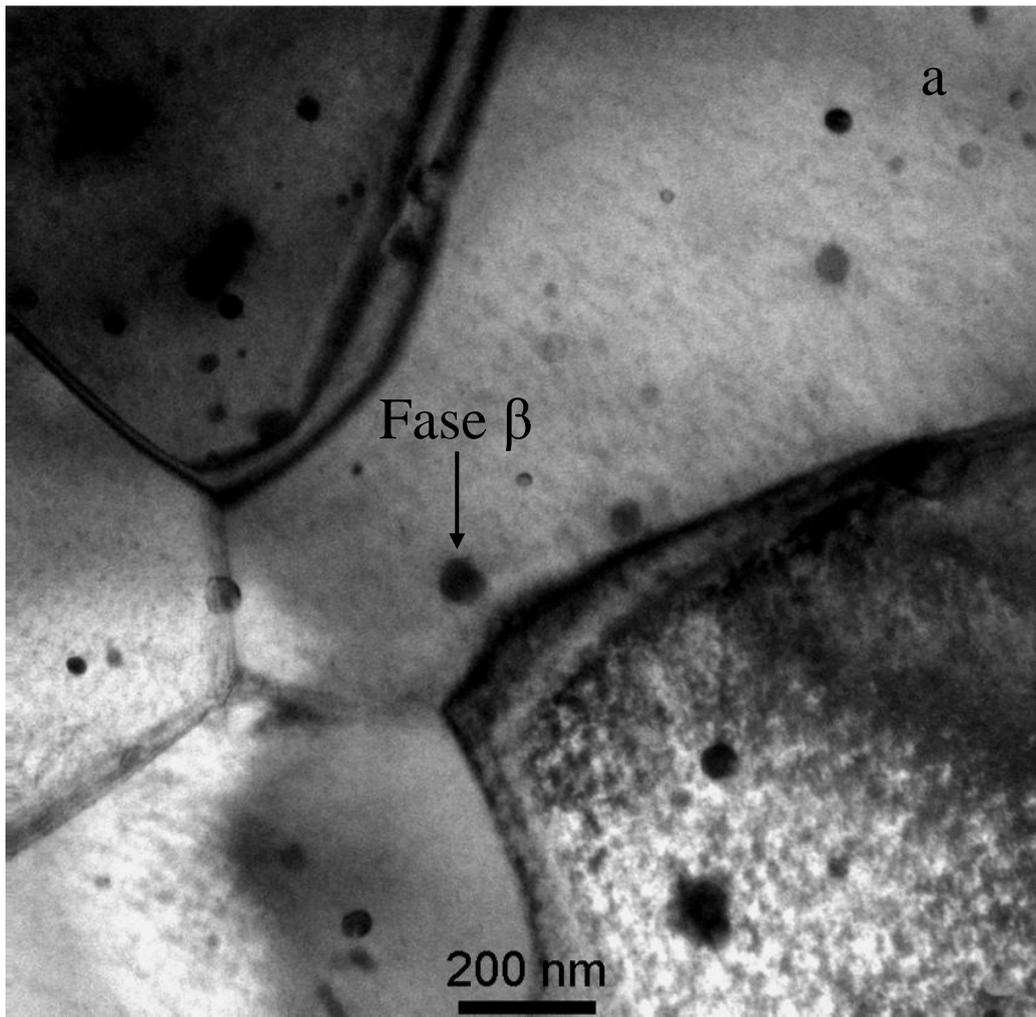


Figura 4.40: Observação por MET do tubo como recebido da liga Zr-1Nb em aumento nominal de 29k, mostrando (a) grãos limpos e equiaxiais, com presença de partículas de esféricas de fase β , (b) espectro de EDS da matriz Zr- α .

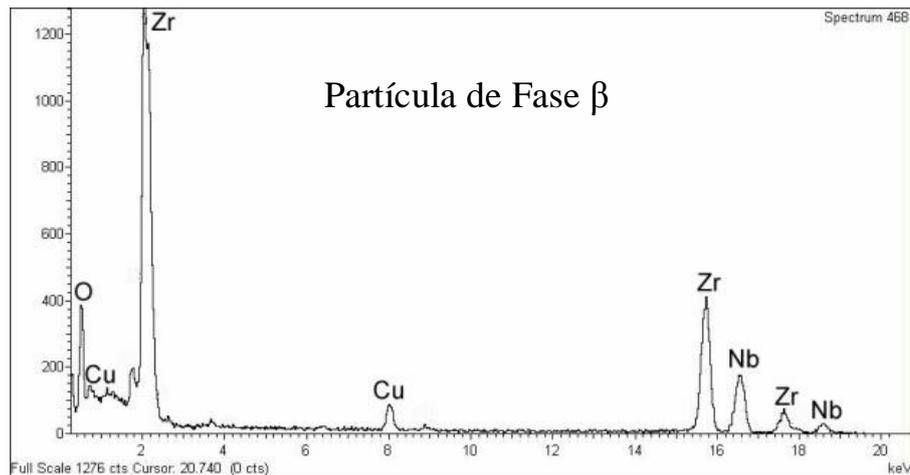


Figura 4.41: Espectro de EDS da fase β , referente à figura 4.40.

A figura 4.42-a apresenta, para a liga Zr-1Nb, o padrão de difração de elétrons por área selecionada (SAD) da matriz Zr- α , de estrutura hexagonal, na orientação [0 1-1 1], com valores calculados para os parâmetros de rede $a = 3,45 \text{ \AA}$ e $c = 5,50 \text{ \AA}$. A figura 4.42-b mostra o padrão de difração da fase β , na orientação [012], de estrutura cúbica de corpo centrado, com parâmetro de rede calculado $a = 3,38 \text{ \AA}$, que se aproxima do valor de a_0 para o Nb- β de estrutura CCC, que é de $3,30 \text{ \AA}$.

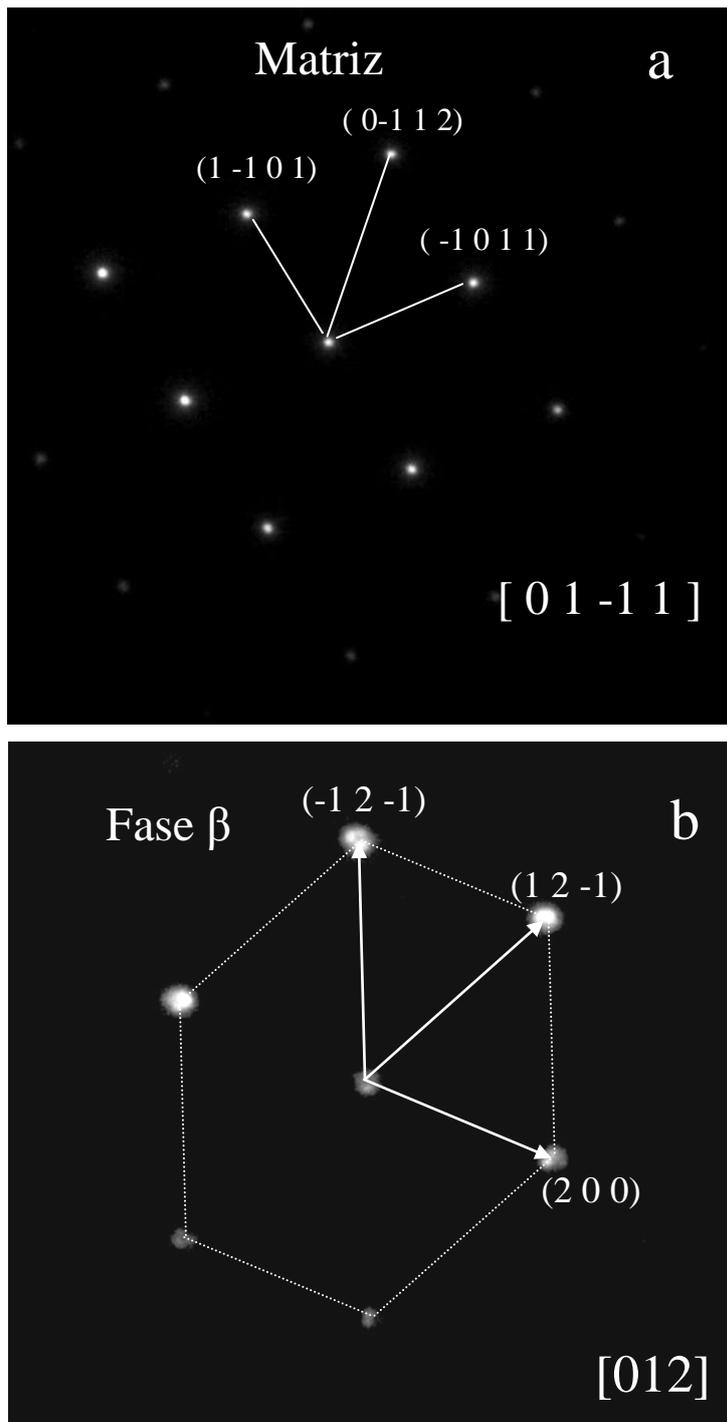


Figura 4.42: Liga Zr-1Nb (a) SAD da matriz em liga na orientação $[0\ 1\ -1\ 1]$ e (b) SAD da fase β na orientação $[012]$.

A figura 4.43 mostra micrografia obtida por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, após tratamento térmico de recristalização, que apresentou microestrutura equivalente da Zr-1Nb: com grãos equiaxiais, com densidade de discordâncias muito menor do que a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe originalmente deformada e, contendo partículas de segunda

fase β distribuídas no interior desses grãos e em seus contornos. Na figura 4.44-a, algumas dessas partículas podem ser vistas em maior aumento. A figura 4.44-b mostra o padrão de difração da matriz, na direção $[1 -2 1-3]$, com parâmetros de rede calculados $a= 3,13 \text{ \AA}$ e $c= 5,34 \text{ \AA}$, compatíveis com os valores teóricos ($a_0=3,23 \text{ \AA}$ e $c_0=5,15\text{\AA}$).

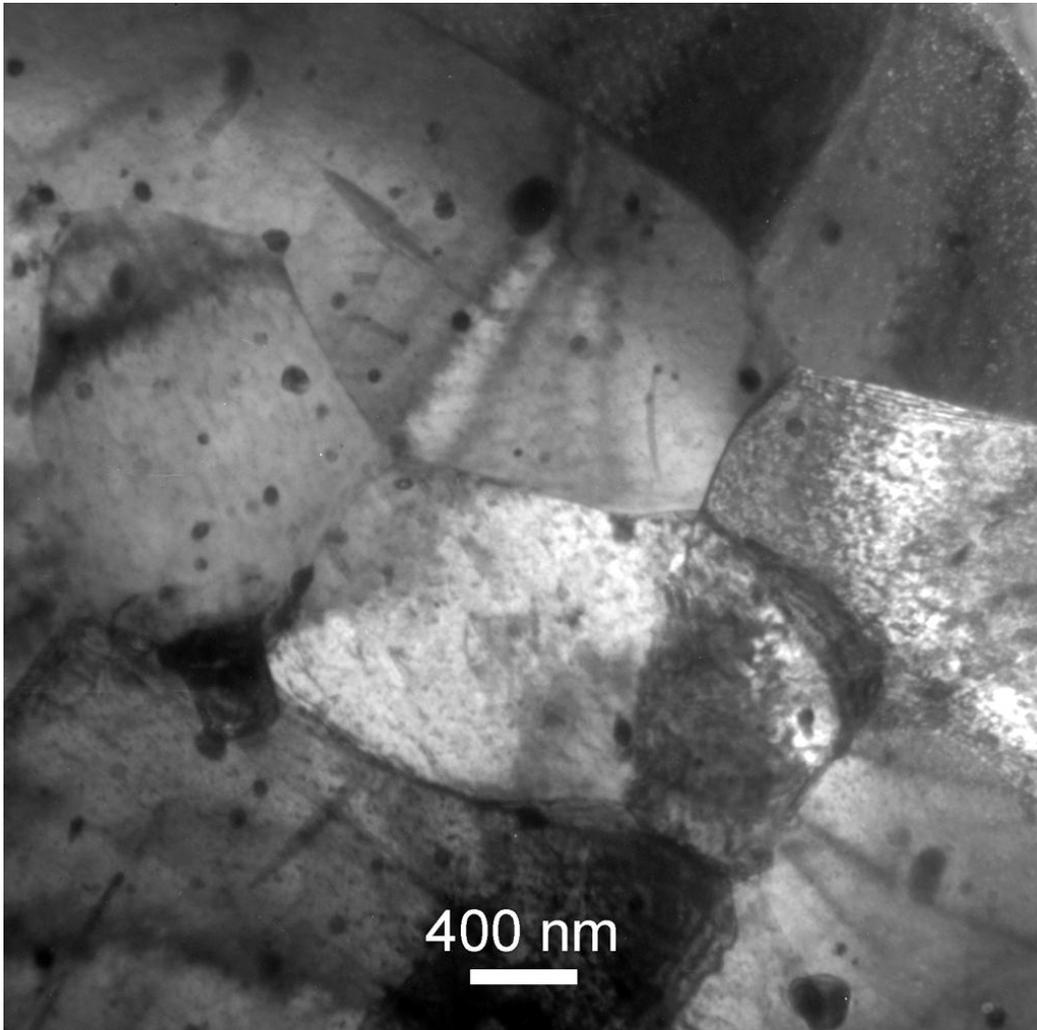


Figura 4.43: Observação por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, mostrando baixa densidade de discordâncias, grãos equiaxiais e partículas de no interior e nos contornos de grão.

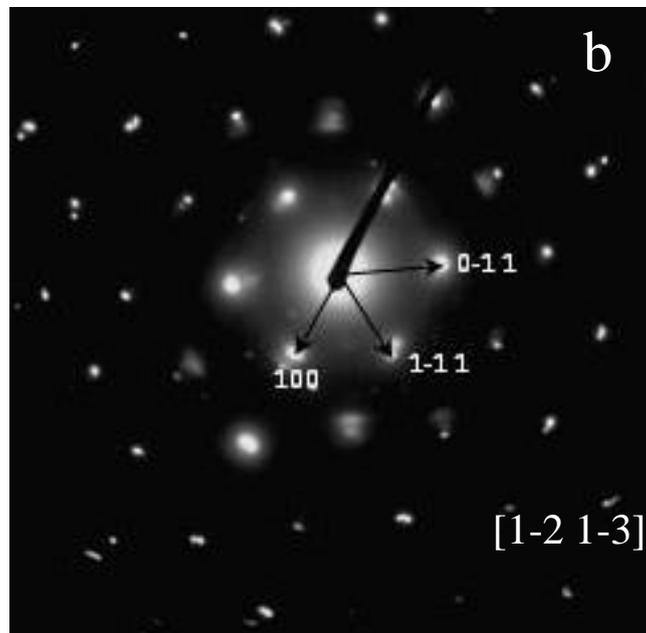
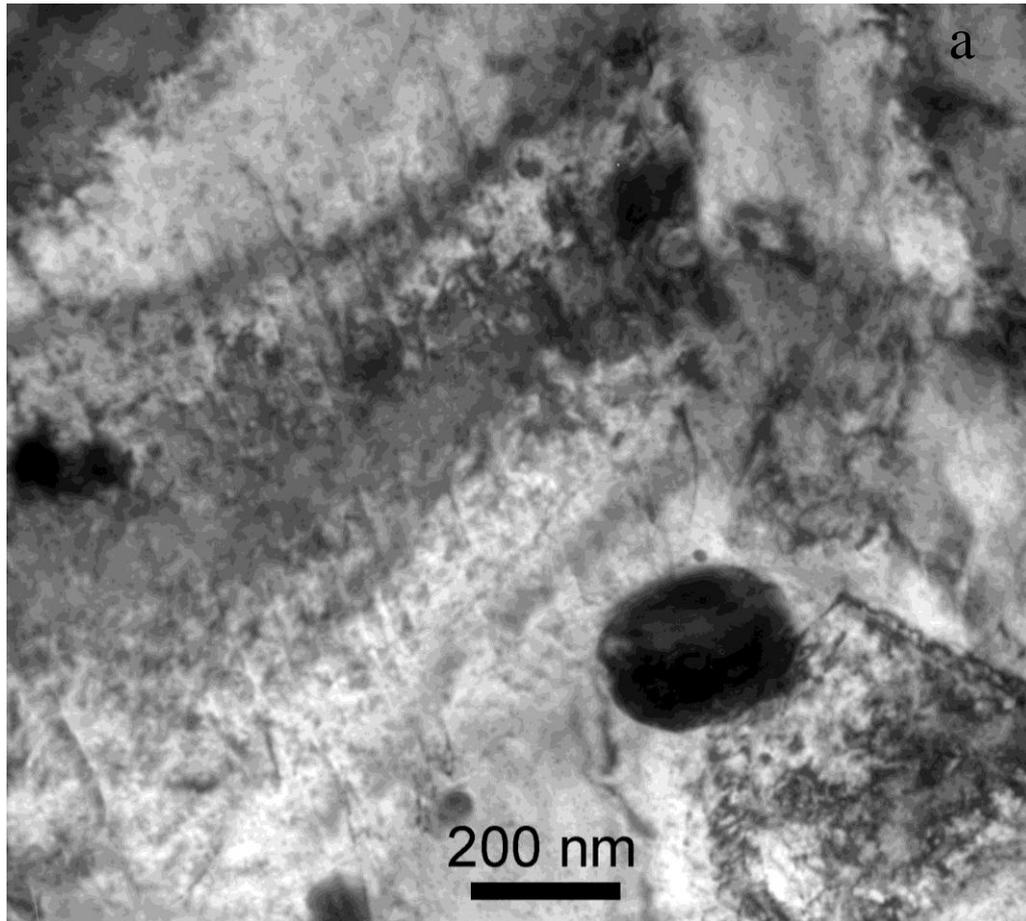


Figura 4.44: Observação por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, mostrando (a) grão em maior ampliação com partícula de segunda fase no seu interior e (b) SAD da matriz segundo a direção [1 -2 1 -3].

A seguir são apresentadas imagens obtidas por MET das ligas Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb hidrogenadas.

A figura 4.45 apresenta imagens da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após 48h de hidrogenação em pressão de 2 bar e temperatura de 320°C. Em 4.45 é possível observar alta densidade de discordâncias e partículas de fase β associadas a estas.

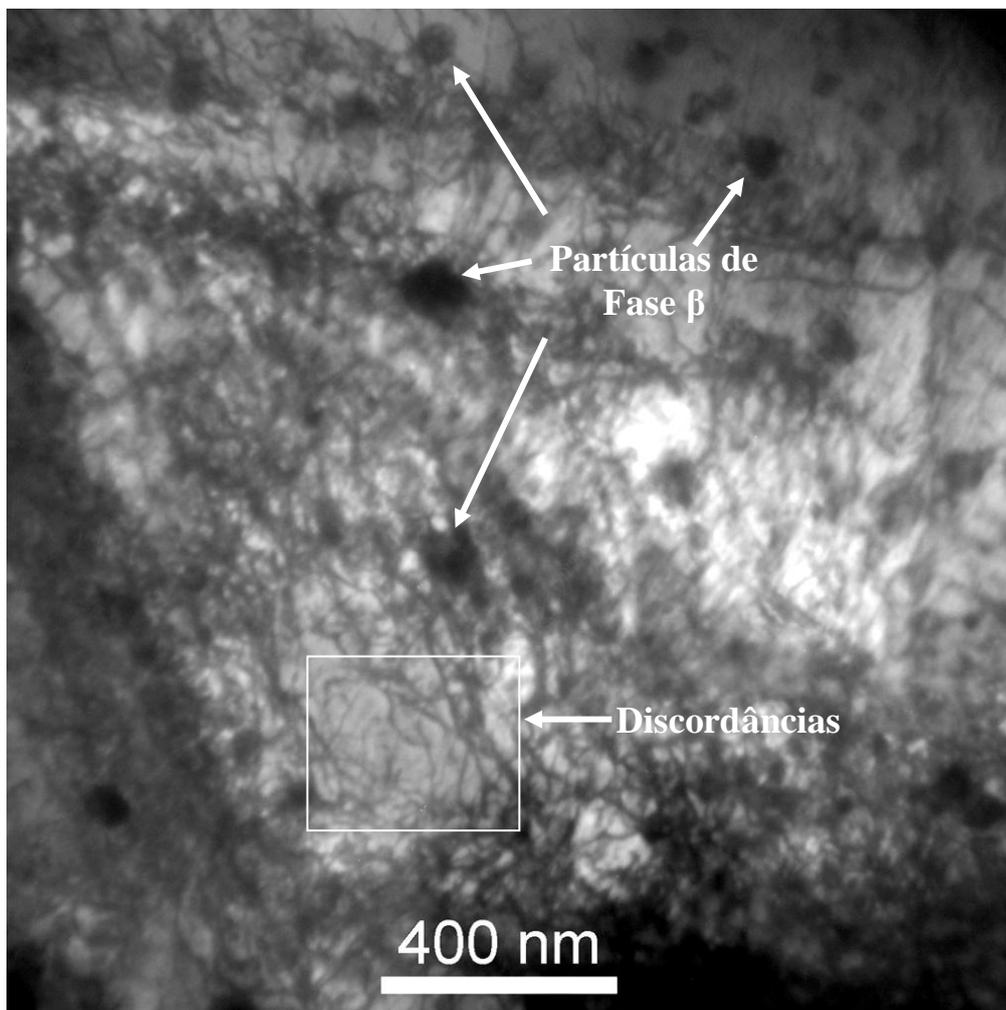


Figura 4.45: Observação por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, após 48h de hidrogenação (2 bar, 320°C), mostrando partículas de fase β associadas a discordâncias.

Na figura 4.46, o hidreto aparece associado a discordâncias.

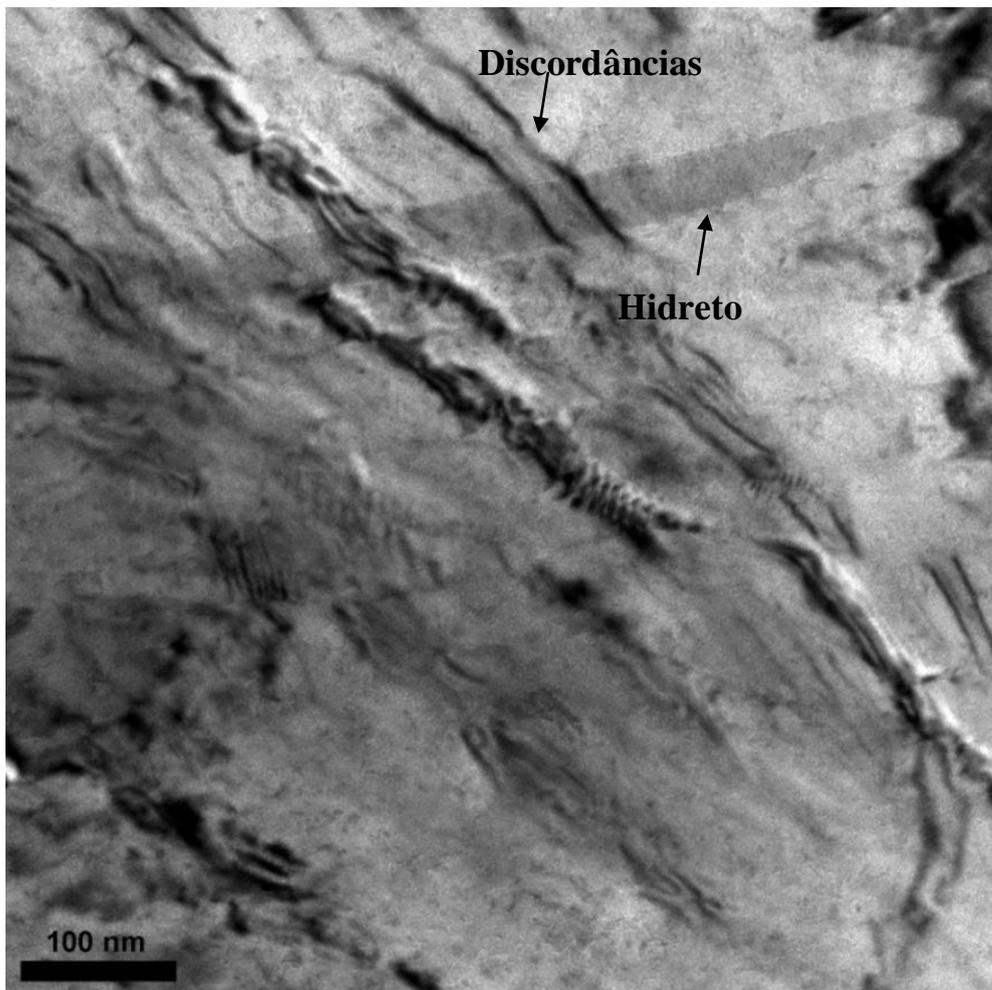


Figura 4.46: Observação por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, após 48h de hidrogenação (2 bar, 320°C), mostrando hidreto associado a discordâncias.

A figura 4.47-a mostra hidreto associado à partícula esférica de fase β e em b, o espectro de EDS da matriz.

A figura 4.48 mostra os espectros de EDS da fase β e do hidreto, respectivamente, referentes à figura 4.47.

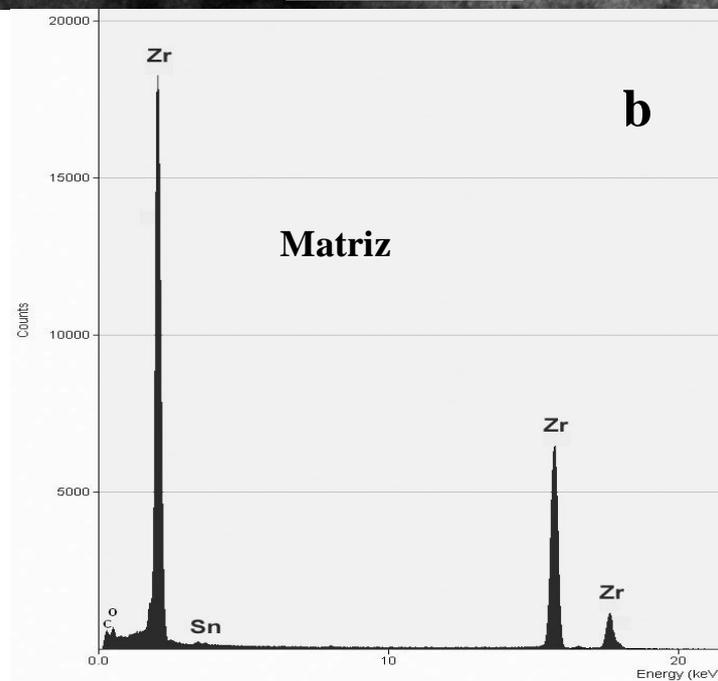
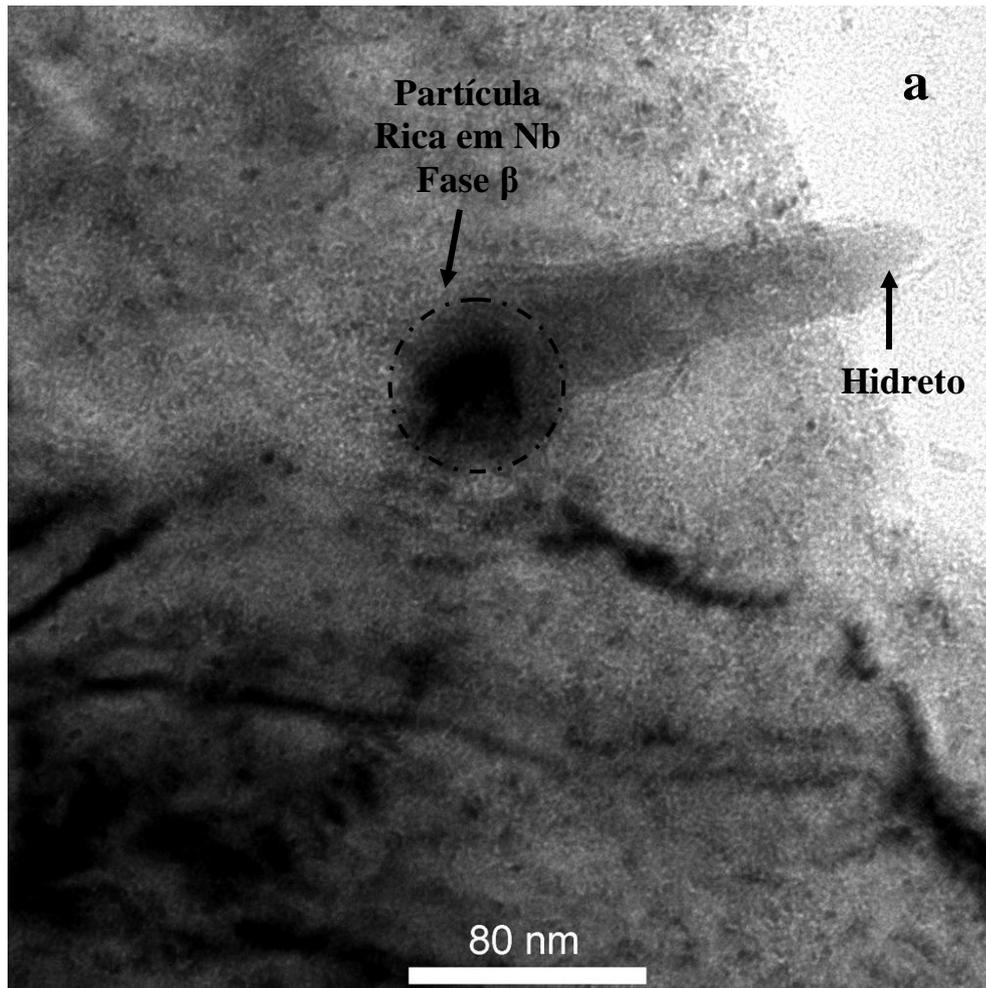


Figura 4.47: Observação por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, após 48h de hidrogenação (2 bar, 320°C), mostrando (a) hidreto associado à partícula esférica de fase β e (b) espectro de EDS da matriz.

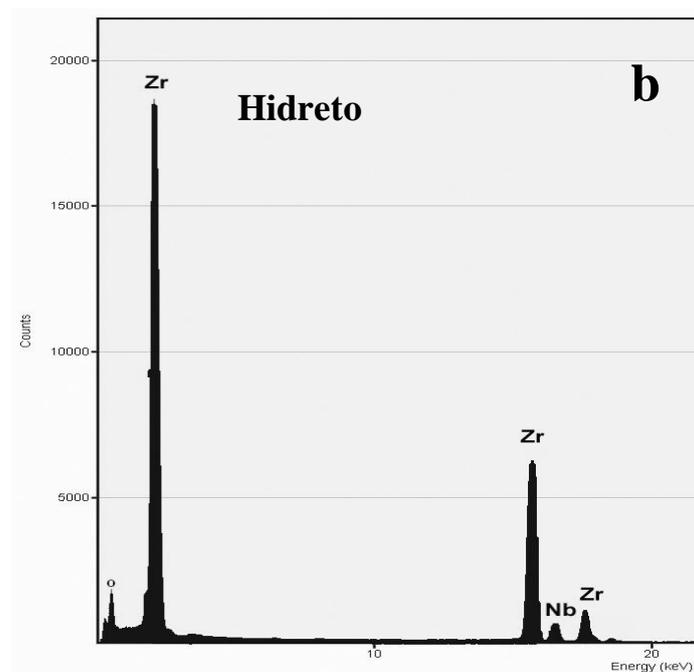
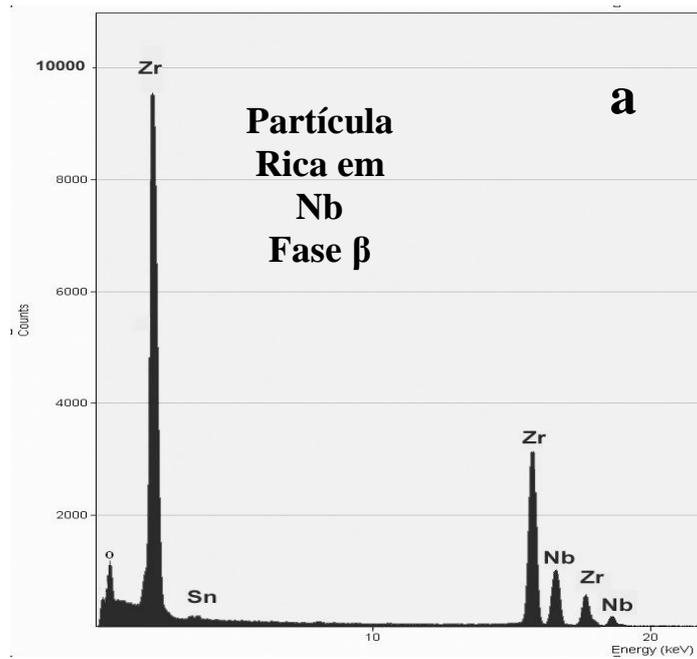


Figura 4.48: Observação por MET da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, após 48h de hidrogenação (2 bar, 320°C), mostrando espectros de EDS (a) da fase β e (b) do hidreto.

A figura 4.49 mostra imagem obtida por MET, na liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h (2 bar, 320°C), onde é possível observar a presença de hidretos aciculares nas proximidades do contorno de grão, mas esses hidretos não se apresentaram paralelos a esses contornos. A figura 4.50-a apresenta hidretos aciculares no interior do grão, associados a partícula de fase β . A figura 4.50-b mostra SAD da fase β , de estrutura ccc, na orientação [111] com parâmetro de rede calculado $a = 3,83 \text{ \AA}$, compatível com o valor teórico $3,57 \text{ \AA}$ para Zr- β .

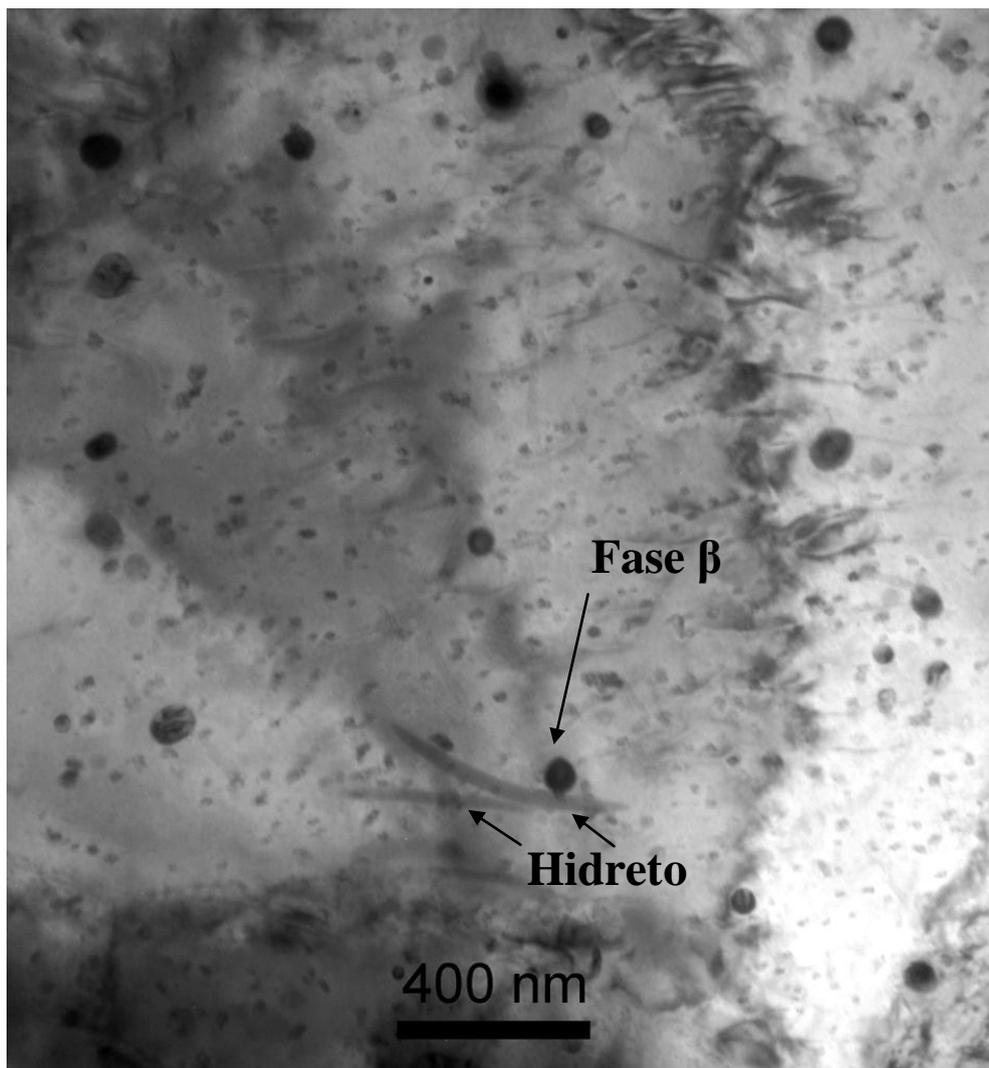


Figura 4.49: Observação por MET da liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h (2 bar, 320°C), com hidretos associados a partículas de fase β nas proximidades de contorno de grão.

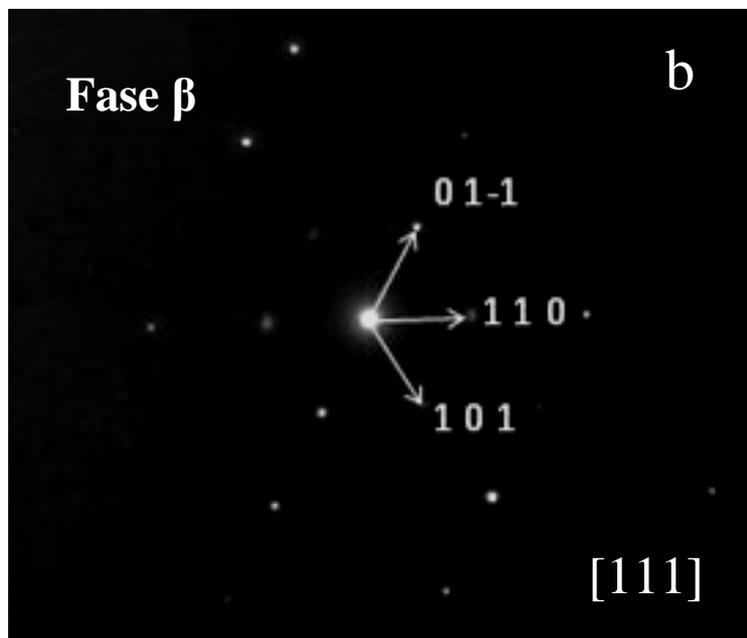
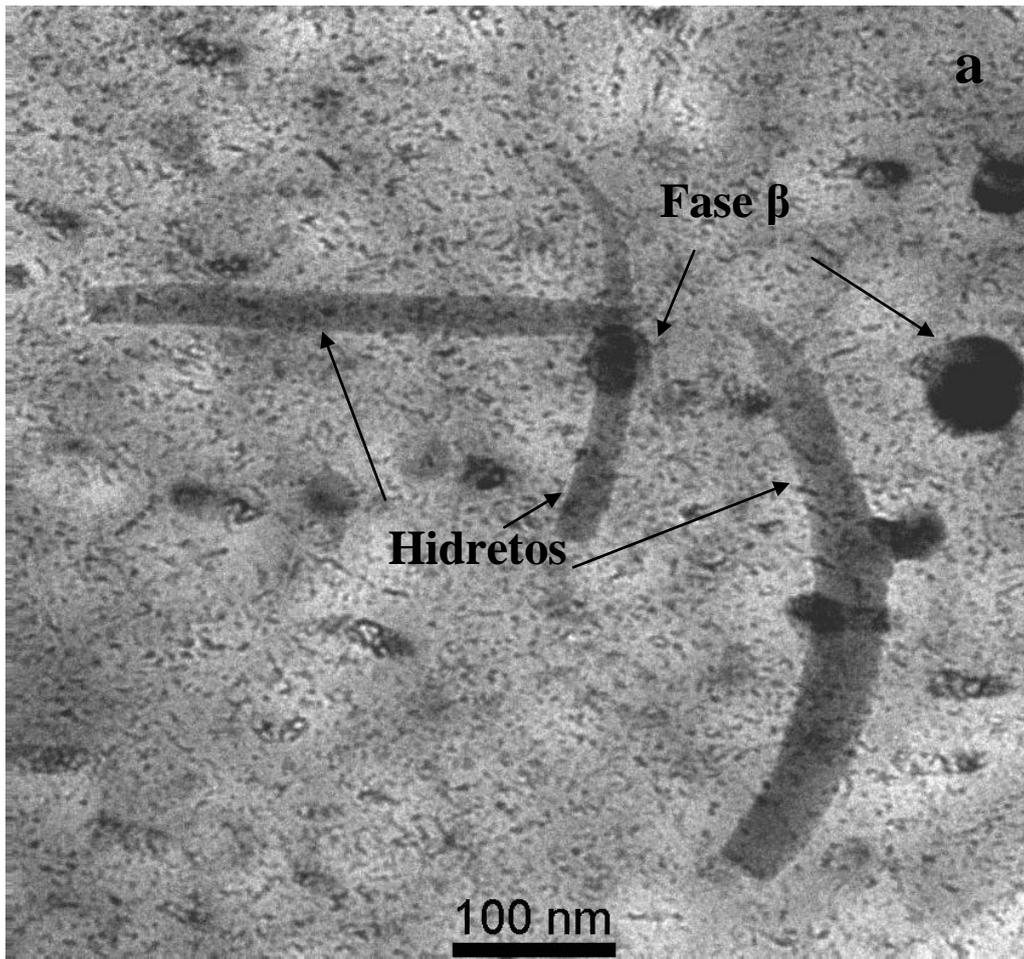


Figura 4.50: Observação por MET da liga Zr-1Nb hydrogenada por 48h (2 bar, 320°C), com hidretos associados a partículas de fase β (a) no interior do grão e (b) SAD da fase β .

A figura 4.51 mostra partícula de fase β associada a subestruturas alongadas, que não puderam ser analiticamente identificadas, mas que pela morfologia apresentada, sugerem hidretos começando a nucleação.

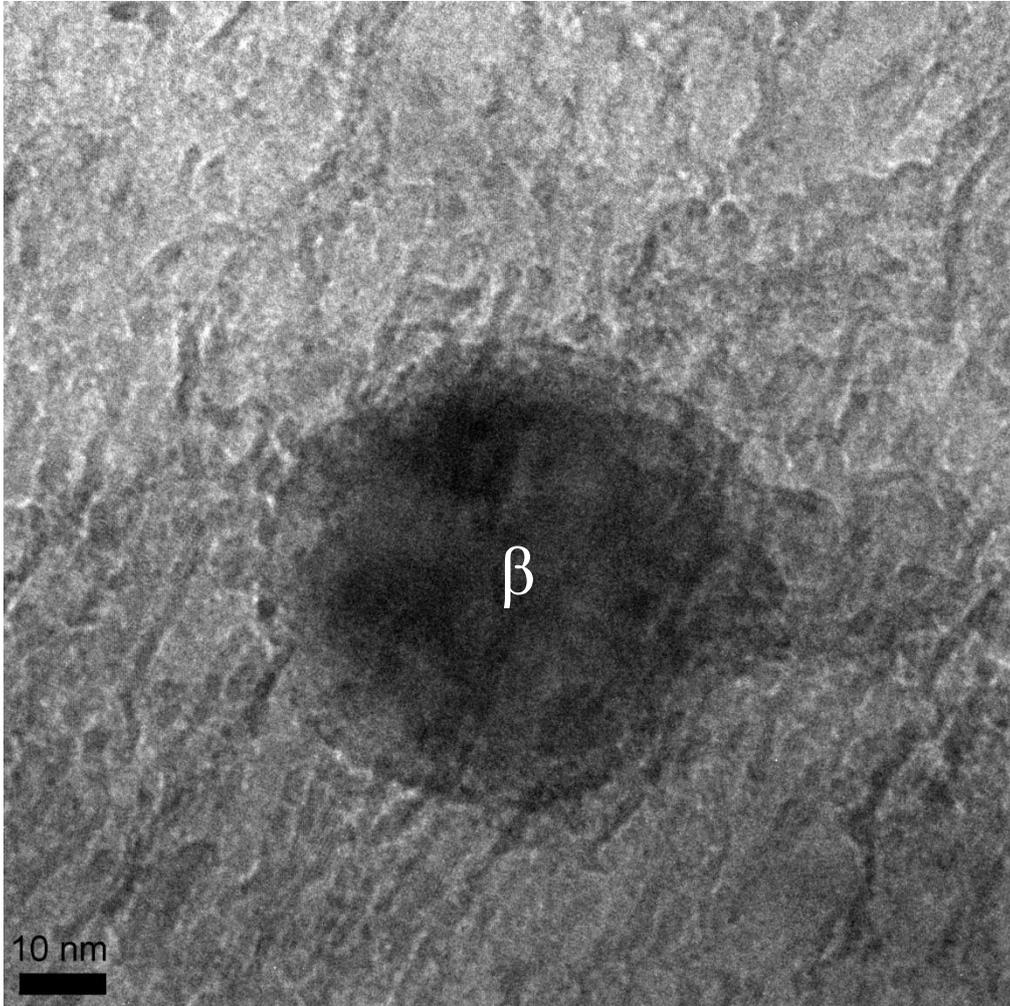


Figura 4.51: Observação por MET, mostrando partícula de fase β associada a subestruturas alongadas.

A figura 4.52 apresenta imagem obtida por modo TEM, na liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h, mostrando hidretos aparentemente sem orientação preferencial e alguns destes, associados a partículas de fase β . A figura 4.53 mostra, em alta resolução, hidreto formado por muitas subestruturas. Está destacada a presença de planos cristalinos em várias direções, visualizados na forma de linhas paralelas. A figura 4.54 mostra, em maior ampliação, a natureza da interface matriz-hidreto, região onde é observada coerência entre a rede cristalina do hidreto em relação à matriz.

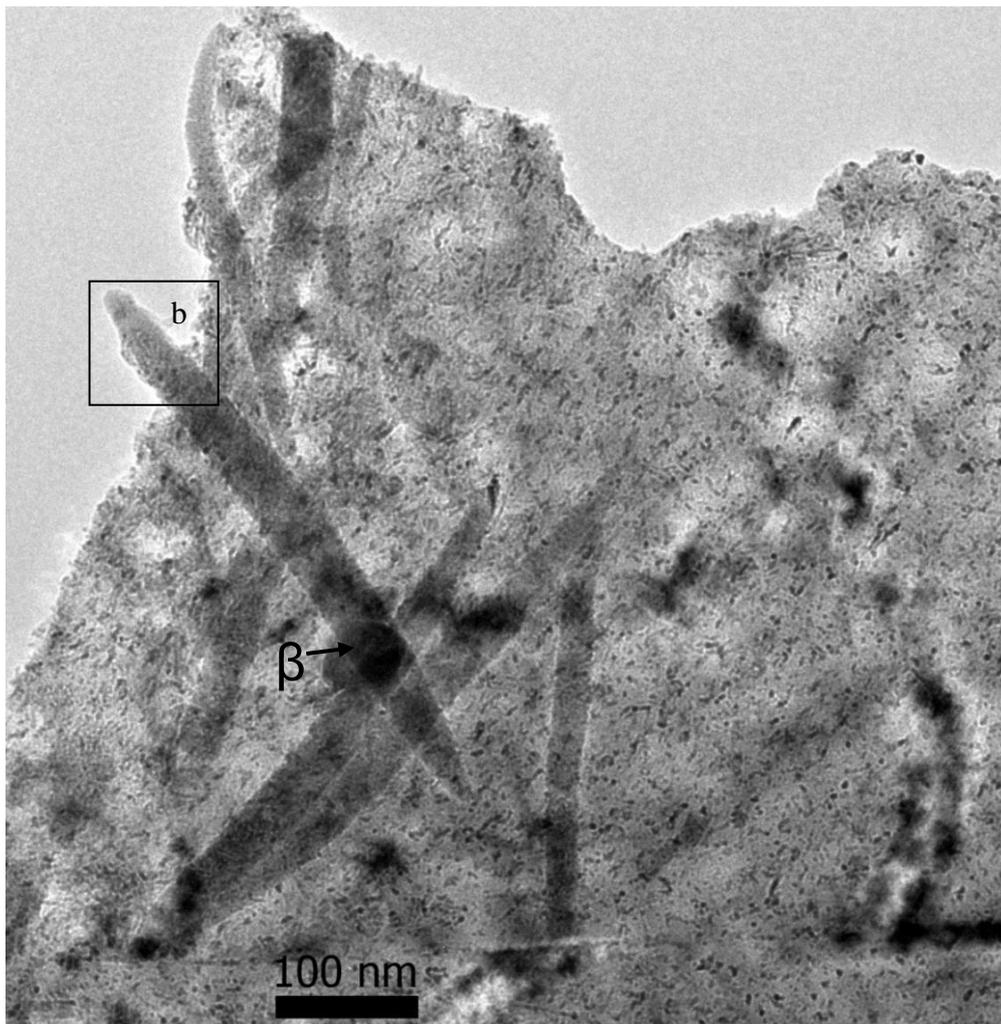


Figura 4.52: Observação por modo TEM, em liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h (320°C, 2 bar), mostrando hidretos aciculares aparentemente sem orientação preferencial e associados a partículas de fase β e (b) região ampliada na figura 4.53.

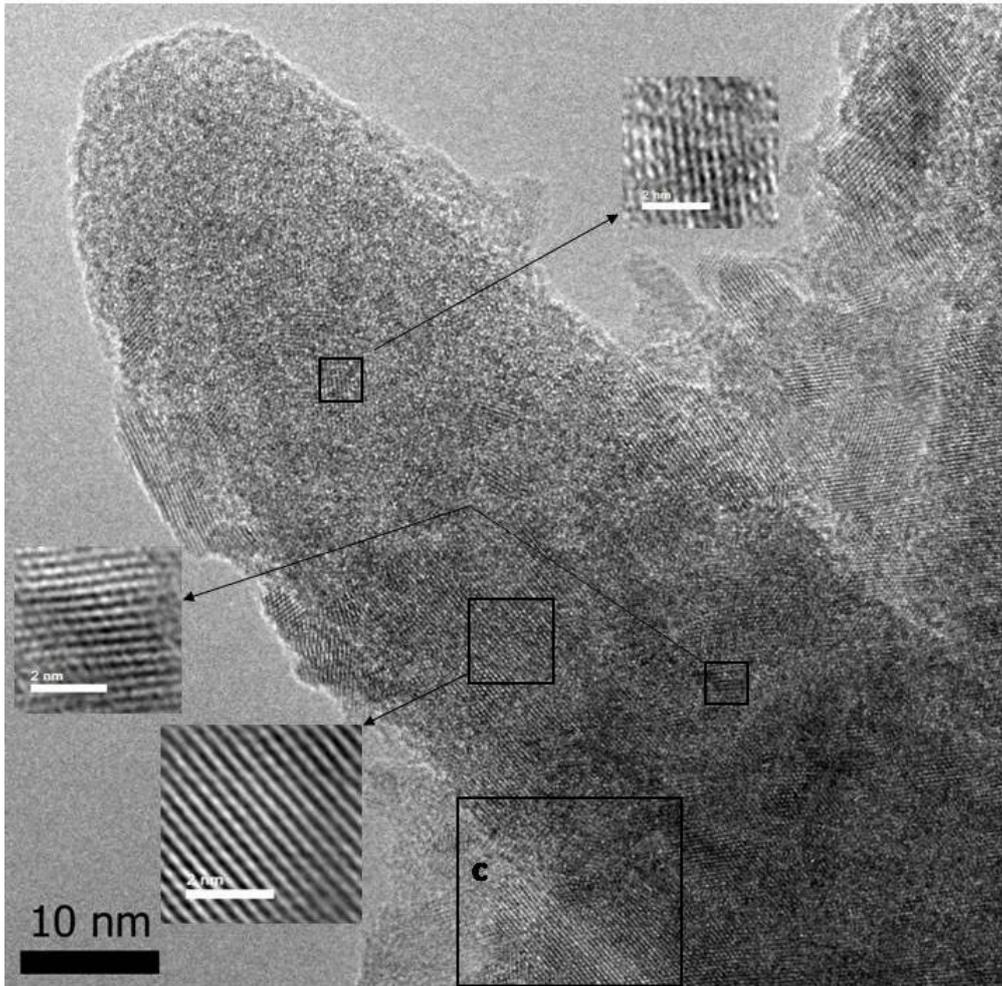


Figura 4.53: Observação por HRTEM, em liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h (320°C, 2 bar), referente à região b na figura 4.52, mostrando hidreto formado por muitas subestruturas e presença de planos cristalinos em várias direções, visualizados na forma de linhas paralelas e (c) região de interface matriz-hidreto, ampliada na figura 4.54.

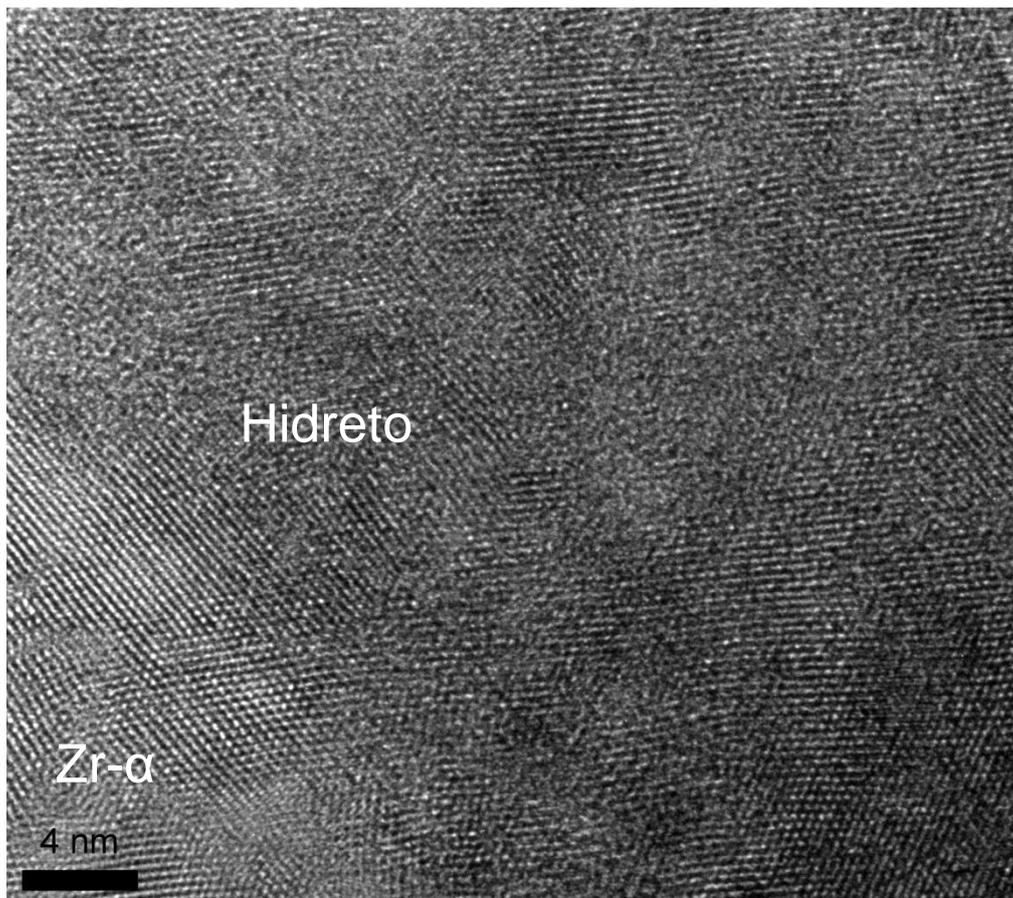


Figura 4.54: Observação por HRTEM, em liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h (320°C, 2 bar), mostrando a natureza da interface matriz-hidreto, referente à região c na figura 4.53.

5- DISCUSSÃO

A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou microestrutura alongada na sessão longitudinal, conforme as figuras 4.1 e 4.11, devido à deformação sofrida durante a fabricação dos tubos. A liga Zr-1Nb apresentou grãos equiaxiais, que podem ser vistos nas figuras 4.2 e 4.12. No entanto, a microestrutura da primeira liga após tratamento térmico a 580°C por 30 minutos, passou a equiaxial, indicando que houve efetiva recristalização, como mostrado nas figuras 4.3 e 4.13. Dessa forma, foi obtida uma terceira condição microestrutural para caracterização, similar à da liga Zr-1Nb, inclusive apresentando tamanhos de grão parecidos.

As técnicas de microscopia ótica e de varredura permitiram a observação dos contornos de grão e da orientação dos hidretos formados em relação à microestrutura e às dimensões dos tubos, nas amostras hidrogenadas. Não foram identificadas, por essas técnicas, partículas de segunda fase e nem foi possível detectar por EDS regiões com concentrações mensuráveis de Nb, Sn e Fe.

Na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, que apresenta uma microestrutura deformada e com grãos alongados, os hidretos parecem marcar uma relação de alinhamento bem definida com a mesma. Por outro lado, na liga Zr-1Nb, de grãos equiaxiais, os hidretos aparecem distribuídos sem alinhamento preferencial tão marcado como no primeiro caso. Na condição Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, o alinhamento desaparece como pode ser observado através das imagens das figuras 4.9 e 4.19. Assim, para essas duas últimas condições, com grãos equiaxiais, os hidretos em maior ou menor grau, ora acompanhavam os contornos de grão, ora atravessavam os grãos.

A figura 5.1 apresenta micrografias obtidas por MEV, em seção transversal, com ataque para revelar hidretos, ordenadas por intensidade de textura. Na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (figura 5.1-a), com intensidade de textura 4 para os pólos basais $\{0001\}\langle uvtw \rangle$, os hidretos quando observados na seção transversal do tubo, apareceram prioritariamente circunferenciais, raramente radiais e em forma de segmentos curtos, que por vezes, tendiam a pontos. Isso indica que os planos basais do Zr- α hexagonal, quando mais fortemente orientados, induziram à precipitação de hidretos aproximadamente paralelos à direção tangencial, ou seja, à superfície do tubo e retardando o surgimento de hidretos radiais, perpendiculares a essa direção, uma vez que estes foram raramente observados.

Na liga Zr-1Nb (figura 5.1-b), com intensidade de textura 3 para os pólos basais $(0001)vtw \rangle$, os hidretos mostraram-se distribuídos sem um alinhamento preferencial tão

marcado quanto no caso anterior e foi observada presença de poucos hidretos radiais, ou seja, formando aproximadamente 90° com a superfície do tubo. Isto indica que a intensidade de textura, embora um pouco mais fraca que na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, ainda foi suficiente para orientar os planos basais de modo a provocar a precipitação de hidretos preferencialmente circunferenciais.

Das ligas analisadas, a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada (figura 5.1-c) foi a que apresentou menor intensidade de textura (intensidade 2) para os pólos basais $\{0001\}\langle uvw \rangle$ e a maior quantidade de hidretos radiais. Este fato sugere que os planos basais do tipo $\{0001\}$, por estarem mais fracamente orientados, permitiram a formação de hidretos em todas as direções, inclusive na direção radial, mais deletéria às propriedades mecânicas dos tubos.

Esses resultados indicam que quanto maior a textura dos pólos basais da matriz Zr- α , ou seja, quanto mais fortemente orientados os pólos do tipo $\{0001\}\langle uvw \rangle$, mais circunferenciais serão os hidretos em relação aos tubos. Fato que está de acordo com a relação cristalográfica entre hidreto e matriz, comumente reportada na literatura: $\{111\}_{\text{Hidreto-}\delta} \parallel (0001)_{\text{matriz Zr-}\alpha}$, segundo Qin (2011) [25], que sugere que os hidretos precipitem aproximadamente paralelos aos planos basais (0001) da matriz Zr- α hexagonal.

Por outro lado, os resultados descritos acima poderiam indicar também uma forte influência da morfologia dos grãos com a orientação dos hidretos. Há citações de que contornos de grão seriam sítios preferenciais para a formação de hidretos [25]. Isso seria particularmente mais marcado se comparada a amostra Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe com as Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada. Deve-se destacar que a análise metalográfica para distinguir as características de dependência entre os hidretos e contornos na amostra Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe é muito difícil devido ao elevado grau de deformação. Entretanto, a comparação entre as duas últimas amostras, que apresentaram estruturas de grãos semelhantes, sugere que a orientação dos hidretos é determinada pela textura. Em amostras que sofreram ataque combinado para revelar contornos e hidretos, figuras 5.2-b e c, também corrobora esse aspecto, uma vez que podem ser identificados hidretos no interior do grão. A observação por MET, como será discutido mais adiante, também caracteriza a independência dos hidretos com relação aos contornos.

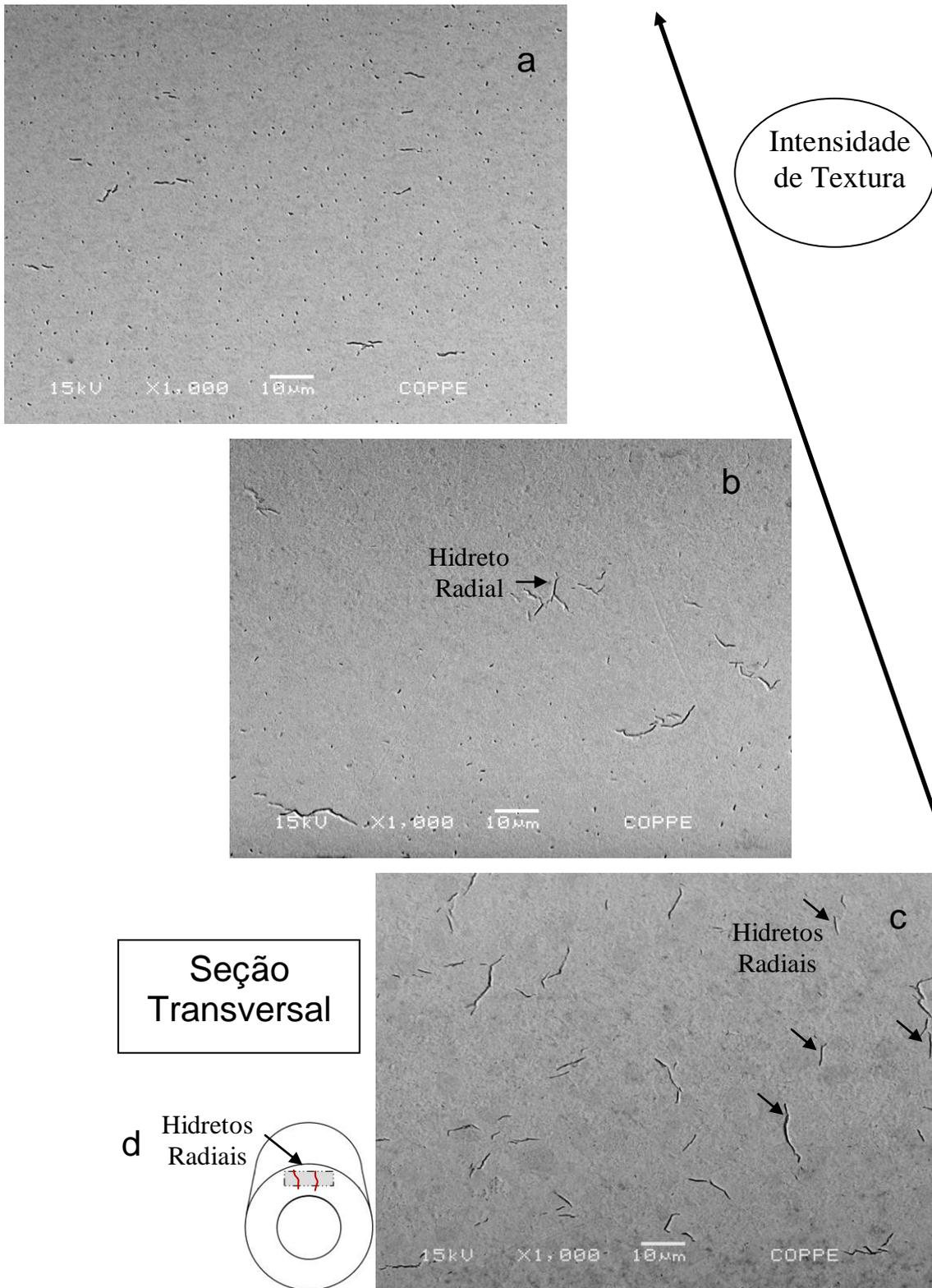


Figura 5.1: Observação por MEV das ligas hydrogenadas por 48h, em seção transversal (a) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, (b) Zr-1Nb (c) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada e (d) esquema indicando posição dos hidretos radiais em relação ao tubo e à chapa.

A figura 5.2 apresenta as micrografias, ordenadas por intensidade de textura, onde os hidretos são revelados na seção longitudinal dos tubos. Essa montagem permite fazer o mesmo tipo de observações comentadas anteriormente.

Na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada, com microestrutura alongada na direção do comprimento do tubo, os hidretos tenderam a ser paralelos a essa direção, caracterizando um alinhamento bem definido (figura 5.2-a). Diferentemente das outras duas condições analisadas, Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, que mostraram hidretos distribuídos sem alinhamento preferencial tão marcado (figura 5.2-b e c). Embora esta última, tenha apresentado maior quantidade de hidretos em relação às outras duas amostras após 48h de hidrogenação.

A figura 5.3 apresenta um esquema representativo da precipitação de hidretos (em vermelho) relacionada à microestrutura e à textura nas ligas, ordenadas por intensidade de textura, onde os hidretos são mostrados em ambas as seções dos tubos. Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, o alinhamento do hidretos pode ser observado tanto na seção longitudinal quanto na transversal. A presença da componente de textura mais intensa (de intensidade 4), referente ao pólo basal $\{0001\} \langle 2 \ -1 \ -1 \ 0 \rangle$, conduz à formação hidretos circunferenciais prioritariamente. No entanto, a intensidade máxima de textura, de valor 6, foi observada para o pólo piramidal $\{-1012\} \langle 1 \ -2 \ 1 \ 0 \rangle$, revelando a presença de planos basais $\{0001\} \langle uvw \rangle$ a aproximadamente 43° com a superfície do tubo, o que poderia levar à formação de hidretos também com esta inclinação. Assim, a observação de raros hidretos radiais (figura 5.3-a) para esta liga pode ser justificada por sua maior intensidade de textura em relação às outras condições analisadas.

Na liga Zr-1Nb, os hidretos mostraram-se sem um alinhamento tão marcado como na Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe em seção longitudinal. Mas, devido à presença de textura referente aos pólos basais $\{0001\} \langle uvw \rangle$, com intensidade intermediária, esses hidretos tenderam a se formar orientados paralelamente a estes planos e ainda mantendo-se preferencialmente circunferenciais, o que pode ser observado na seção transversal (figura 5.3-b).

Na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, que não apresentou intensidade de textura relevante para o pólo $\{0001\} \langle 1 \ 0 \ -1 \ 0 \rangle$, os planos basais tornaram-se mais aleatórios. Como os hidretos formam-se paralelamente a esses planos, também cresceram aleatoriamente tanto na seção transversal quanto na longitudinal, havendo maior probabilidade de formação de hidretos radiais. A baixa intensidade de textura não

foi suficiente para orientar os planos basais, tampouco os hidretos, o que pode ser observado figura 5.3-c.

Foi analisado o percentual de hidretos observados por MEV, considerando as seções longitudinal e transversal, nas três condições hidrogenadas anteriormente citadas. Através do gráfico da figura 4.29, é possível observar que as ligas apresentaram os seguintes percentuais de hidretos, em ordem crescente: Zr-1Nb, com 2,0%, Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, com 2,4% e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, 5,9%. Estes resultados estão de acordo com da Silva [12], que observou maior permeação de hidrogênio para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe do que para Zr-1Nb. Segundo Lelievre [18], precipitados intermetálicos, como os Zr-Nb-Fe presentes na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, tendem a aumentar a difusão de hidrogênio, pois funcionam como “curtos circuitos” que facilitam a difusão do hidrogênio através do zircônio. Assim, esta liga mostrou-se mais suscetível à hidrogenação do que a Zr-1Nb, o explicaria a maior quantidade de hidretos observada para Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, quando comparando essas duas condições no atual estudo.

Fazendo uma análise para as condições Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, ambas apresentam a mesma composição de fases e, no entanto, essa última apresentou percentual de hidretos bem maior. Cox [26] descreveu, a migração de hidrogênio para regiões de maior densidade de discordâncias, onde foi aplicada deformação por trabalho a frio, em amostras de Zircaloy 2. É sabido que essas discordâncias podem funcionar como aprisionadores de hidrogênio. Embora não reportado claramente na literatura, Singh [27] cita o aumento da solubilidade sólida terminal, ou seja, da concentração máxima de hidrogênio dissolvido sem que haja precipitação de hidretos, devido à interação do hidrogênio com discordâncias, em ligas de Zr. Assim sendo, a presença de alta densidade de discordâncias poderia manter uma fração maior de hidrogênio em solução sólida na condição Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, originalmente deformada. Para a condição recristalizada, devido à geração de novos grãos com baixa densidade de discordâncias, a fração de hidrogênio mantida em solução sólida diminuiria e promoveria a precipitação do excedente na forma de hidretos, justificando o maior percentual destes observados para a condição Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada.

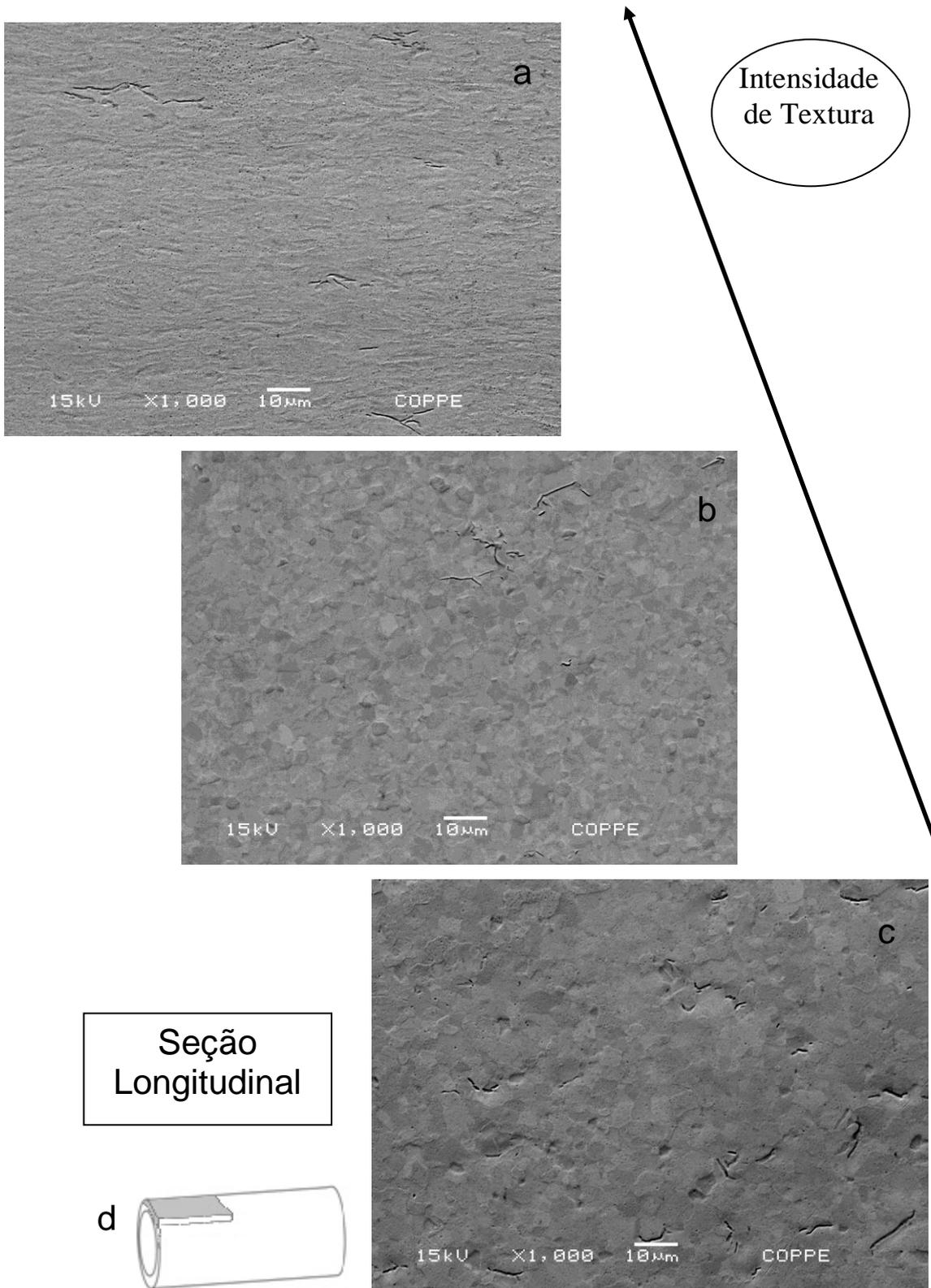


Figura 5.2: Observação por MEV das ligas hidrogenadas por 48h, em seção longitudinal (a) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, (b) Zr-1Nb (c) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada e (d) esquema indicando posição dos hidretos em relação ao tubo e à chapa.

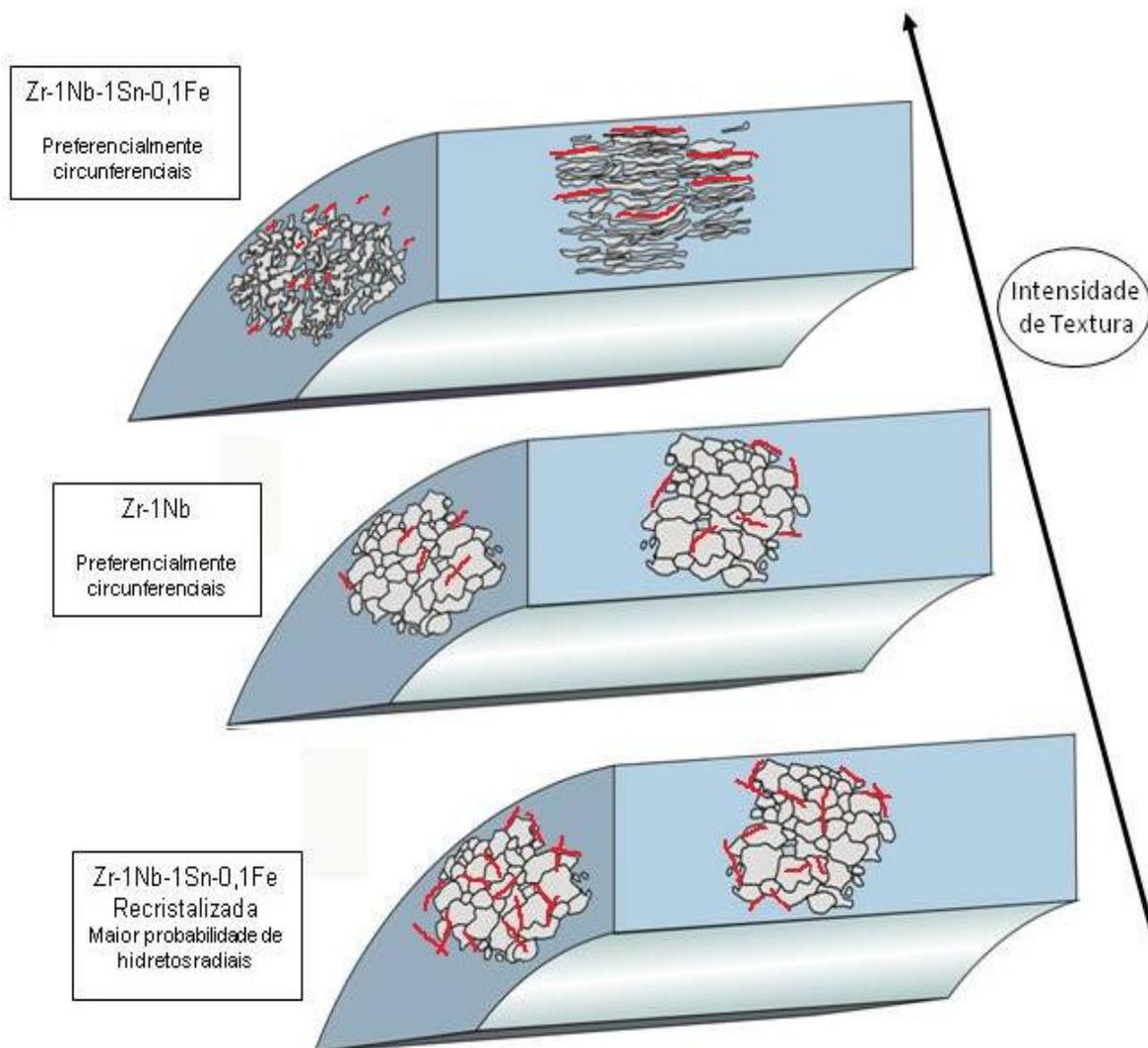


Figura 5.3: Esquema representativo da formação de hidretos (em vermelho) relacionada à microestrutura e à textura nas ligas (a) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, (b) Zr-1Nb e (c) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada.

As ligas de zircônio estudadas neste trabalho contêm aproximadamente 1% de nióbio. De acordo com o diagrama de fases Zr-Nb, situam-se num campo bifásico, onde coexistem a matriz Zr- α e a fase β . A concentração de Nb, neste caso, está ligeiramente acima de sua solubilidade em Zr- α , em torno de 0,7%. Assim sendo, o Nb excedente fica em solução sólida com Zr- β e formam uma segunda fase denominada fase β . Esta fase se apresentou, nessas ligas, sob forma de finas partículas esféricas, distribuídas no interior dos grãos e em seus contornos. Para a liga binária Zr-1Nb, todas as partículas esféricas de segunda fase analisadas eram ricas em Nb e apresentaram espectro de EDS característico, como na figura 4.41. Para algumas destas partículas foram obtidos

padrões de difração, que apresentaram parâmetro de rede a_0 , ora mais próximo do Nb- β (figura 4.42-b), ora mais próximo do Zr- β (figura 4.50-b). Esses resultados sugerem que as partículas de fase β possam conter frações diferentes de Nb e Zr. Segundo a literatura [8], essa variação de composição pode ocorrer e depende da temperatura no recozimento final da liga.

Para a liga quaternária Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, a maioria das partículas analisadas era do tipo Zr-Nb, identificadas como fase β . No entanto, foram também encontradas partículas do tipo Zr-Nb-Fe, descritas na literatura como $Zr_2(NbFe)$. No caso do Fe e do Nb, por serem ambos β estabilizadores, é esperado que possam estar juntos formando uma fase. Em algumas poucas regiões, o Sn foi encontrado em concentrações baixas, tanto na forma de partícula como em forma de aglomerados, com espectro do tipo Zr-Sn-Fe (figura 4.36-c). Nenhuma das fases analisadas apresentou-se rica em Sn, pois comumente, o Sn permanece em solução sólida na matriz Zr- α .

Através da observação por MET, foi possível analisar a relação dos hidretos com os contornos de grão. Para a liga Zr-1Nb após 48h de hidrogenação, os hidretos algumas vezes ocorreram no interior do grão, como na figura 4.50-a. Outras vezes, próximo a contornos e, outras ainda, em posição transgranular, mas sem relação de paralelismo com esses contornos. Na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe não foi possível visualizar a localização exata dos hidretos devido aos grãos serem muito finos e alongados, além da alta densidade de discordâncias, que formavam emaranhados, dificultando a observação.

As partículas de fase β puderam ser melhor visualizadas por MET na liga Zr-1Nb, que apresentava grãos limpos, com essas partículas de segunda fase dispersas no interior dos grãos e em seus contornos, como pode ser notado através da figura 4.40-a.

As figuras 5.4-a e b ilustram hidretos associados a partículas de fase β ricas em Nb, freqüentemente observados tanto na liga Zr-1Nb como na Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. No entanto, mesmo quando as partículas de fase β estavam nos contornos, não foram observados hidretos formados nessas regiões. Estes fatos, por um lado estão em concordância com os estudos de Neogy et al. [19], que observaram placas de hidretos- γ associados à fase β , mas por outro lado descreveram os contornos de grão da fase α como sítios preferenciais de precipitação dos hidretos, diferentemente do que foi observado para as ligas aqui estudadas. Os estudos de Qin et al. [25] pressupõem a presença de contornos de alta energia para que haja precipitação de hidretos nessas regiões, em ligas de Zr. Se não houver uma energia mínima necessária para que isso ocorra, a precipitação se dará prioritariamente no interior dos grãos.

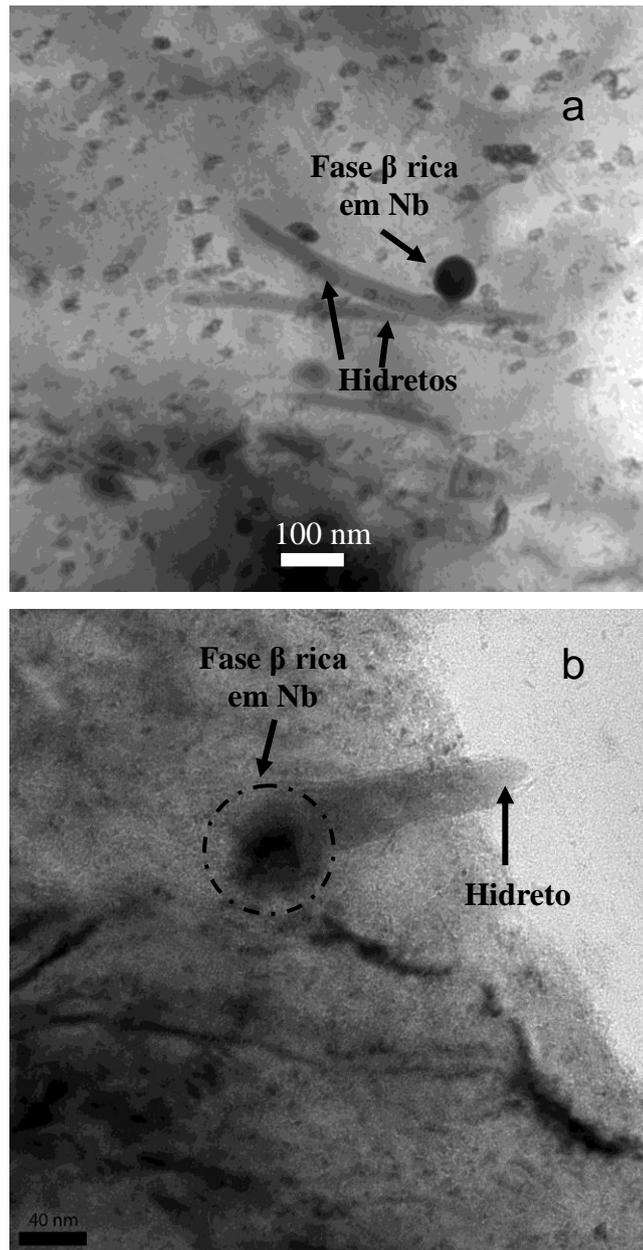
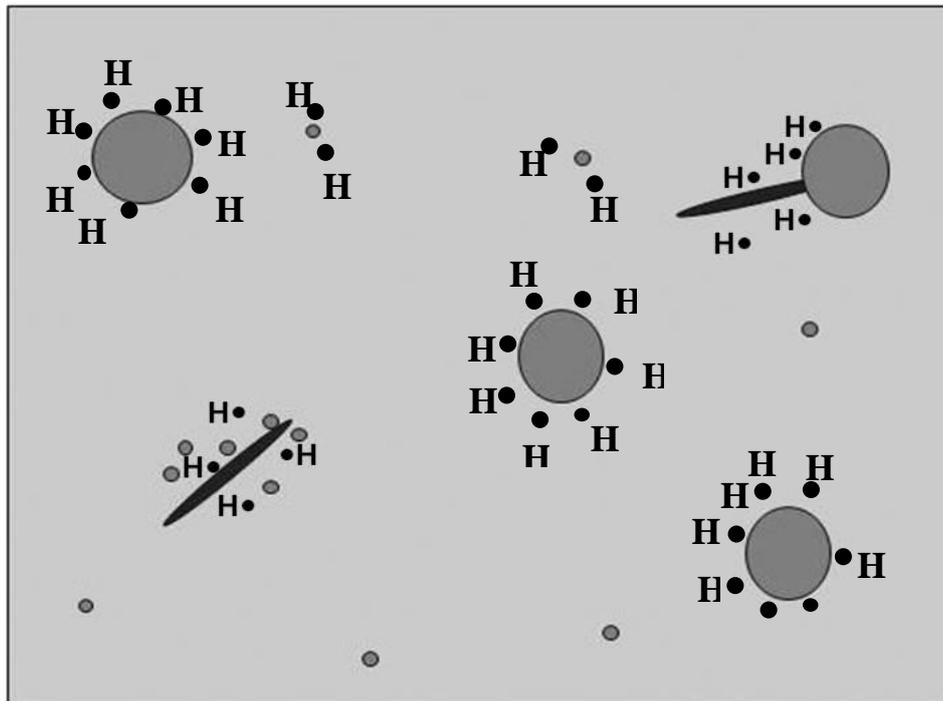


Figura 5.4: Observação por MET mostrando hidretos associados a partículas de fase β (a) na liga Zr-1Nb hidrogenada por 48h, (b) na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe hidrogenada por 48h.

A presença de Nb associada aos hidretos foi sempre detectada, através de EDS, nas ligas estudadas. Este fato, juntamente com a observação de hidretos frequentemente associados à fase β rica em Nb, pode indicar a precipitação de hidretos a partir de regiões ricas em Nb.

É comumente reportado [28] que defeitos ou descontinuidades na rede cristalina, tais quais: discordâncias, partículas de segunda fase, interfaces, contornos de grão, lacunas, podem funcionar como aprisionadores de hidrogênio. O esquema da figura 5.5 descreve como partículas de segunda fase, assim como β , rica em Nb, ou regiões enriquecidas em Nb servem como aprisionadores de hidrogênio, onde a matriz se torna saturada até o limite de solubilidade a dada temperatura. A partir daí, seria possível a nucleação e crescimento de hidretos.

Na literatura científica, embora seja mais frequentemente descrita a relação de hidretos de zircônio com a fase α , alguns autores propuseram que houvesse afinidade destes com a fase β , já que os hidretos γ foram observados associados a β [15]. Srivastava, D. et al. [29] sugeriram um modelo onde havia um relacionamento cristalográfico entre hidretos γ com as fases β e α . Consideraram entre a fase β e o hidreto γ : $[0\ 0\ -1]_{\beta} \parallel [101]_{\text{Hidreto-}\gamma}$; $[-1\ 10]_{\beta} \parallel [-1\ 2\ -1]_{\text{Hidreto-}\gamma}$ e, entre a fase α e o hidreto γ : $[0\ 0\ 0\ 1]_{\alpha} \parallel [111]_{\text{Hidreto-}\gamma}$; $[1\ 10]_{\alpha} \parallel [1\ 0\ -1]_{\text{Hidreto-}\gamma}$. Quando o plano $(0001)_{\text{Zr-}\alpha}$ estivesse paralelo ao $(111)_{\text{Hidreto-}\gamma}$, o plano $(110)_{\beta}$ estaria desviado a 10° do paralelismo com $(111)_{\gamma}$, devido a ocorrência de cisalhamento.



□ Matriz Zr-α

● Nb em solução sólida

● H em solução sólida

● Zr-β: Partícula de segunda fase rica em Nb

— Hidreto de Zircônio

Figura 5.5: Esquema da nucleação de hidretos em ligas Zr-Nb a partir de regiões ricas em Nb.

Foi observada por MET, a presença de planos cristalinos em várias direções nos hidretos, conforme a figura 4.53. Isto sugere que esses hidretos sejam formados por diversas subestruturas que cresceram em direções diferentes, como em um policristal. Neogy et al. [19] descrevem a formação de hidretos de Zr, com morfologias de agulhas e de placas em zig-zag. Estas, formadas por várias placas individuais muito finas, configurando múltiplas nucleações, que compartilham um plano de hábito comum e, vão se empilhando e formando as placas maiores de hidretos. Seus estudos sugerem a ocorrência de mudanças progressivas na orientação das pilhas de hidretos devido a tensões geradas durante a precipitação, que reorientariam seu plano de hábito a fim de atingir um arranjo de menor energia.

6 - CONCLUSÕES

A precipitação de hidretos foi estudada para as ligas de zircônio comerciais utilizadas como tubos componentes do elemento combustível em reatores nucleares. As condições: Zr-1Nb, Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada foram analisadas, por diversas técnicas, antes e após hidrogenação por carregamento gasoso. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram as seguintes conclusões:

➤ As condições microestruturais das duas ligas comerciais estudadas foram muito distintas. A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou microestrutura de grãos deformados e alongados, com elevada densidade de discordâncias. A liga Zr-1Nb apresentou grãos recozidos equiaxiais, com baixa densidade de discordâncias.

➤ Todas essas condições apresentaram finas partículas de segunda fase, reveladas por MET. A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou partículas identificadas como fase β , precipitados intermetálicos do tipo Zr-Nb-Fe e raramente Zr-Fe-Sn. Na liga Zr-1Nb, as partículas observadas foram identificadas como fase β .

➤ Na amostra Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, os hidretos formados apresentaram um alinhamento bem definido que coincidia com a microestrutura deformada com grãos alongados. Ao mesmo tempo, apresentava também uma forte textura dos pólos basais da matriz Zr- α do tipo $\{0001\}\langle uvtw \rangle$, paralelos à superfície do tubo.

➤ Na amostra Zr-1Nb, os hidretos formados não se mostravam alinhados tão marcadamente como na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, e não mostravam uma relação direta com a microestrutura. Os resultados de MET mostraram que os hidretos se formavam e cresciam independente dos contornos de grão e, dessa forma, o alinhamento observado só pode ser creditado à característica da textura, que nesse caso apresentou um valor intermediário.

➤ Na amostra Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, onde foi obtida microestrutura equiaxial e com baixa intensidade textura, os hidretos formados não mostravam qualquer indicação de alinhamento e estes também se mostravam independentes dos contornos de grão.

➤ Em complementação à morfologia dos hidretos, os resultados de textura cristalográfica indicaram que quanto maior a intensidade de textura dos pólos basais da matriz Zr- α , ou seja, quanto mais fortemente orientados os pólos do tipo $\{0001\}\langle uvtw \rangle$, mais circunferenciais precipitavam os hidretos em relação aos tubos.

➤ Nas ligas estudadas, a presença de Nb foi sempre detectada associada aos hidretos. Este fato, juntamente com a observação de hidretos frequentemente associados à fase β rica em Nb, pode indicar a precipitação de hidretos a partir de regiões ricas em Nb.

➤ Nas condições Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, apesar da presença de hidretos frequentemente associados a partículas de fase β , não foram observados hidretos formados nos contornos, mesmo quando as partículas β estavam nessas regiões, o que corrobora a independência entre os hidretos em relação aos contornos de grão.

➤ Os hidretos observados por microscopia de alta resolução são formados por várias subestruturas que cresceram em diferentes direções, como num policristal.

➤ Em relação à quantificação de hidretos observados por MEV, na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, que é deformada, a presença de alta densidade de discordâncias tende a aprisionar e manter em solução sólida uma fração de hidrogênio maior que na Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada. Para esta última, devido à geração de novos grãos com baixa densidade de discordâncias, a fração de hidrogênio em solução sólida tende a diminuir, o que justifica o maior percentual de precipitação de hidretos observado para a condição recristalizada.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Fissão Nuclear**. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/gef/Nuclear11.htm>>. Acesso em: 05 set. 2009.
- [2] CARDOSO, E.M.; ALVES, I.P.; de LIMA, J.M. *et al.* **Energia Nuclear - Apostila Educativa**, CNEN. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2009.
- [3] **Zircônio**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Zirc%C3%B4nio>>. Acesso em: 03 set. 2009.
- [4] MONZANI, D., **Estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesioterapia**. Dissertação de M.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brasil, 1989.
- [5] CHARIT, I. e MURTY, K.L., “Creep behavior of niobium-modified zirconium alloys”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 374, pp. 354-363, 2008.
- [6] AZAMBUJA, M. M., **Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares**. Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [7] DOUGLAS, D. L. **The Metallurgy of Zirconium**: Atomic Energy Review Supplement 1971, Ed. IAEA, Viena, 1971.
- [8] NEOGY, S.; SRIVASTAVA, J. K.; DEY, G.K. e BANERJEE, S. “Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe alloys”. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, pp. 485-498, 2007.
- [9] TEWARI, R.; SRIVASTAVA, D.; DEY, G.K. *et al.* “Microstructural evolution in zirconium based alloys”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, pp. 153-171, 2008.
- [10] BANERJEE, S. e MUKHOPADHYAY, P., **Phase Transformations**: Examples from titanium and zirconium alloys, Ed. Elsevier, Cambridge, 2007.
- [11] JEONG, Y. H.; KIM, H. G. e KIM, T. H. “Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 317, pp. 1-12, 2003.
- [12] da SILVA, K. R. F. **Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares**. Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

- [13] KIM, Y.S.; IM, K. S.; CHEONG, Y.M. *et al.* “Effect of microstructural evolution on in-reactor creep of Zr-2.5 Nb tubes”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 346, pp. 120-130, 2005.
- [14] JOVANOVIĆ, M.T.; MA, Y. e EADIE, R.L. “An SEM study of β -phase decomposition during the annealing of Zr-2.5% Nb alloy”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 244, pp. 141-146, 1997.
- [15] ROOT, J. H.; SMALL, W.M; KHATAMIAN, D. *et al.* “Kinetics of the δ to γ zirconium hydride transformation in Zr-2.5 Nb”. **Acta Materialia**, v. 51, pp. 2041-2053, 2003.
- [16] HONG, S.I. e LEE, K.W. “Stress-induced reorientation of hydrides and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding tubes”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 340, pp. 203-208, 2009.
- [17] LELIEVRE, G.; FRUCHART, D.; CONVERT, P. e LEFÈVRE-JOUD, F. “Characterization by neutron diffraction in high pressure pressurized water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of zircaloy-4”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, pp. 288-294, 2002.
- [18] NEOGY, S.; SRIVASTAVA, R.; TEWARI, R.N. *et al.* “Microstructural study of hydride formation in Zr-1Nb alloy”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, pp.195-203, 2003.
- [19] LELIEVRE, G.; TESSIER, C.; ILTIS, X.; BERTHIER, B. e LEFÈVRE, F. “Impact of intermetallic precipitates on hydrogen distribution in the oxide layers formed on zirconium alloys in a steam atmosphere: a $^2\text{D}(^3\text{He.p})\alpha$ nuclear analysis study in microbeam mode”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 268, pp. 308-317, 1998.
- [20] MA, X.Q.; SHI, S.Q.; WOO, C.H. e CHEN, L.Q. “Effect of applied load on nucleation and growth of γ -hydrides in zirconium”. **Computational Materials Science**, v. 23, pp. 283-290, 2002.
- [21] JOVANOVIĆ, M.T.; SHEK, G.K.; SEAHRA, H. *et al.* “Metallographic and fractographic observations of hydrides during delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb alloy”. **Materials Characterization**, v.40, pp. 15-25, 1998. Elsevier Science Inc., 1998.
- [22] LIU, Y.; PENG, Q.; ZHAO, W. *et al.* “Hydride precipitation by cathodic hydrogen charging method in zirconium alloys”. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, pp. 56-60, 2008.

- [23] HUANG, F. H. e MILLS, W. J. “Delayed hydride cracking behavior for Zircaloy-2 tubing”. **Metallurgical Transactions**, v. 22A, pp. 2049-2060, 1991.
- [24] RICHTER, H.; WINCIERZ, P.; ANDERKO, K. e ZWICKER, U. “Zur Konstitution von Zirkonium-Niob-Legierungen”. **J. Less-common Metals**, v.4, pp.252, 1962.
- [25] QIN, W.; KUMAR, K. N. A. P.; SZPUNAR, J. A. e KOZINSKI, J. “Intergranular δ –hydride nucleation and orientation in zirconium alloys”. **Acta Materialia**, v. 59, pp. 7010-7021, 2011.
- [26] COX, B. “Hydrogen trapping by oxygen and dislocations in zirconium alloys”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 256, pp. L4-L7, 1997.
- [27] SINGH, R. N.; MUKHERJEE, S.; GUPTA, A. e BANERJEE, S. “Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, pp. 102-112, 2005.
- [28] DIETER, R. **Metallurgia Mecânica**, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.
- [29] SRIVASTAVA, D.; NEOGY, S.; DEY, G. K.; BANERJEE, S. e RANGANATHAN, S. “Application of invariant plane strain (IPS) theory to γ hydride formation in dilute Zr-Nb alloys”. **Materials Science and Engineering A**, v.397, pp. 138-144, 2005.
- [30] GRIFFITHS, M. e MÜLLEJANS, H. “A TEM study of α -phase stability in Zr-2.5 Nb pressure tubes following neutron irradiation”. **Micron**, v. 26, n. 6, pp. 555-557, 1995. Elsevier Science Ltd, 1996.
- [31] HIWARKAR, V. D.; SAHOO, S. K.; SAMAJDAR, I. *et al.* “Annealing of cold worked two-phase Zr-2,5Nb – Associated microstructural developments”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 384, pp. 30-37, 2009.
- [32] HONG, S.I.; LEE, K.W. e KIM, K.T. “Effect of the circumferential hydrides on the deformation and fracture of Zircaloy cladding tubes”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 303, pp. 169-176, 2009.
- [33] GIROLDI, J. P.; VISCAÍNO, P.; FLORES, A.V. *et al.* “Hydrogen terminal solid solubility determinations in Zr-2.5Nb pressure tube microstructure in an extended concentration range”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, pp. 140-146, 2009.
- [34] SINGH, R. N.; LALA, M.R.; DEY, G.K. *et al.* “Influence of temperature on threshold stress for reorientation of hydrides and residual stress variation across thickness of Zr-2.5 Nb alloy pressure tube”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 359, pp. 208-219, 2006.

- [35] OLANDER, D. “Nuclear fuels – present and future”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 389, pp. 1-22, 2009.
- [36] CHAUVY, C.; BARBERIS, P. e MONTHEILLET, F. “Microstructure transformation during warm working of β -treated lamellar Zircalloy-4 within the upper α -range”. **Materials Science and Engineering A**, v.431, pp. 59-67, 2006.
- [37] SINGH, R.N.; KISHORE, R.; SINHA, T.K. *et al.* “Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt% Nb pressure tube alloy”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 325, pp. 26-33, 2004.
- [38] KISHORE, R. “Effect of hydrogen on the creep behavior of Zr-2.5% Nb alloy at 723 K”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 385, pp. 591-594, 2009.
- [39] CHU, H.C.; WU, S.K.; CHIEN, K.F. *et al.* “Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, pp. 93-103, 2007.
- [40] PIERRON, O.N.; KOSS, D.A.; MOTTA, A.T. *et al.* “The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, pp. 21-35, 2003.
- [41] “Difração de Raios-X”. In: **Física Moderna**, capítulo 5. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03>. Acesso em: 08 set. 2009.
- [42] GOLDSTEIN, J., NEWBURY D. E., JOY, D. C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSCHIN, E., SAWYER, L. C. e MICHAEL, J. R., **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 3ª Edition, Springer Science, 2003.
- [43] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 3ª ed., Sidney , 1967.
- [44] LELIEVRE, G., **Etude du role des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogene lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium**. Tese de D.Sc., Science et Génie des Matériaux, Université Joseph Fourier, Grenoble, França, 1998.
- [45] WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy – Basics**, v. I, Plenum Press, Nova York, 1996.
- [46] WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy – Diffraction**, v. II, Plenum Press, Nova York, 1996.
- [47] **ASM Handbook: Metallography and Microstructures**, v.9, Ed. ASM, EUA, 1994.

- [48] EDINGTON, J. W., **Electron Diffraction in Electron Microscope**, v.2, Ed. Thomson Litho Ltd, East Hilbride, 1975.
- [49] CHAKRAVARTTY, J. K.; KAPOOR, R.; BANERJEE, S. e PRASAD, Y. V. R. K. “Characterization of hot deformation behavior of Zr-1Nb-1Sn alloy”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, pp. 75-86, 2006.
- [50] LIM, B. H.; HONG, H. S. e LEE, K.S. “Measurements of hydrogen permeation and absorption in zirconium oxide scales”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 312, pp. 134-140, 2003.