

Tema: Produtos metálicos não-ferrosos

## INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA FORMAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGA DE ZIRCÔNIO USADA EM REATORES NUCLEARES\*

Virgínia Morete Barbosa Bertolo<sup>1</sup>

Rafaella Martins Ribeiro<sup>2</sup>

Dilson Silva dos Santos<sup>3</sup>

### Resumo

Ligas a base de zircônio são utilizadas na indústria nuclear devido à baixa absorção de nêutrons e alta resistência à corrosão em ambientes de alta temperatura e pressão. Nas condições de operação essas ligas estão sujeitas à fragilização pelo hidrogênio. Este trabalho visa avaliar o efeito do hidrogênio na liga ZirBrasil-1, produzida em forno elétrico a arco VAR (*Vacuum Arc Remelting*) nas condições: encruada e tratada termicamente. As análises de difração de raios-X indicam a existência de uma matriz Zr- $\alpha$ , hexagonal compacto, para todas as condições de tratamentos térmicos. Após a hidrogenação, ocorreu a formação de ZrH e ZrH<sub>2</sub>. Os hidretos formados são de pequeno volume e não conectados para as amostras laminada e tratada a 700°C/1 h e 800°C/2 h, sendo que a condição de 800°C por 6 h obteve a maior quantidade de hidretos por área e alguns hidretos conectados. Em todas as condições os hidretos se encontram espaçados ao longo da espessura das amostras. Os resultados de microdureza Vickers indicam a ocorrência de precipitação para tratamentos a 800°C e confirmam o efeito fragilizador do hidrogênio. A liga encruada absorve maior quantidade de hidrogênio, com início do processo de absorção ocorrendo após 12 horas, já a amostra tratada a 800°C por 6 h absorveu apenas 0,5% H e iniciou a absorção após 26 h. O conjunto de resultados permite concluir que a amostra recristalizada é a indicada para o desenvolvimento do processamento termomecânico, quando comparada a condição encruada devido ao maior tempo para início do processo de absorção e menor quantidade absorvida de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Nuclear; Liga de zircônio; Hidrogênio; Formação de hidreto.

### THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENTS IN THE FORMATION OF HYDRIDES IN ZIRCONIUM ALLOYS USED IN NUCLEAR REACTORS

#### Abstract

Zirconium based alloys are used in nuclear industry owing to its neutrons's low capture and good corrosion resistance at high temperatures and pressure. However, in the nuclear reactor operation condition these alloys could be embrittled by hydrogen. This work have the aim of analyze the effect of hydrogen in ZirBrasil-1 (Zr-0,8Nb-0,2X, where X is a transition metal), produced on a *Vacuum Arc Remelting* (VAR), in conditions: flow structure and thermomechanical treated on temperature and time of: 700°C/1 h, 800°C/2 h and 800°C/6 h. The samples were hydrogenated at 320°C on 10 bar during 48 h. The analysis of XRD indicates the existence of a Zr- $\alpha$ , hexagonal compact matrix for all the conditions of thermomechanical treatment. After the hydrogenation, ZrH and ZrH<sub>2</sub> were formed. The results of Vickers microhardness test show a reduction of hardness after the treatment of 700°C/1 h and, for the treatments of 800°C/2 h and 800°C/6 h, a gradual increase were observed from fine precipitates. The image of electron micrograph (MEV) confirms the recrystallization of the 800°C/6 h indicated by the reduction of microhardness compared with the cold-rolled one. The images of optical microscopy show hydrides not connected of low volume distributed along the thickness for the samples, cold rolled and thermomechanical treated of 700°C/1h e 800°C/2 h, being 800°C/6 h the sample that have some of hydrides not aligned, connected and more hydrides per area. The results of kinect absorption of hydrogen indicates that the recrystallized sample have a better condition compared with the cold-rolled because the time need to initiate the process of absorption of hydrogen is longer and the hydrogen capacity is lower.

**Keywords:** Nuclear; Zirconium alloy; Hydrogen; Formation of hydrides.

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia de Materiais, PEMM, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutora em Eng. Metalúrgica e Materiais, Professora, PEMM, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Físico, DSc em Eng. Metalúrgica e Materiais, Professor, PEMM, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas a base de zircônio são utilizadas para a fabricação das varetas combustíveis de reatores nucleares devido às suas propriedades de baixa absorção de nêutrons e alta resistência à corrosão em ambientes de alta temperatura e pressão [1].

Nas condições de operação dos reatores PWR brasileiros (320°C, 160 atm) ocorre a absorção de hidrogênio pela liga, devido à decomposição radiolítica da água, podendo levar à formação de hidretos, reduzindo a ductilidade e a tenacidade à fratura. Portanto, no desenvolvimento de novos materiais é desejável que os elementos adicionados diminuam o efeito deletério do hidrogênio e aumentem a resistência mecânica sem aumentar a absorção de nêutrons de forma significativa. Assim, a seleção de elementos de liga é limitada a poucos elementos e em baixa porcentagem [2].

A forma mais eficaz de reduzir ou retardar a absorção de hidrogênio e a consequente formação de hidreto é através do controle dos processos de fabricação das varetas. As ligas de Zr comerciais mais importantes, como a Zr-1Nb, são totalmente ou parcialmente recristalizadas e são constituídas de uma matriz Zr- $\alpha$ , contendo Nb em solução sólida e precipitados finos de Nb- $\beta$ . Esta configuração permite a combinação de alta resistência à fluência [3,4] e pequenas mudanças dimensionais causadas pela irradiação [5].

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do hidrogênio numa liga a base de Zr-Nb, chamada ZirBrasil-1, que está em desenvolvimento para futura aplicação nos reatores brasileiros. As condições de formação de hidreto em microestruturas oriundas de diferentes condições de processamento termomecânico serão analisadas, através de ensaios de microdureza Vickers, cinética de absorção e hidrogenação gasosa. As fases e microestruturas existentes antes e após a hidrogenação foram determinadas por difração de raios-X e microscopia ótica e eletrônica de varredura.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga a base de zircônio de composição Zr-0,8Nb-0,2X (onde X é um metal de transição), chamada ZirBrasil-1, foi produzida no forno de fusão a arco em vácuo VAR (*Vacuum Arc Remelting*), modelo L200 da empresa ALD Vacuum Technologies GmbH, resultando na produção de um lingote de 30 kg com 150mm de diâmetro.

O processo de conformação de uma amostra de 2,6cmx5,3cm(alturaxcomprimento) foi realizado em um laminador em duas etapas: laminação a 850°C, onde obteve-se um grau de redução de 75% e posterior laminação a frio com grau de redução de 58% através de passes de pequena deformação. Nesta etapa foram obtidas chapas com 1,05 mm de espessura e aproximadamente 5,6 cm de comprimento.

Foram realizados tratamentos térmicos num forno tubular Carbolite nas condições: 700°C/1h, 800°C/2h e 800°C/6h, com resfriamento ao ar para a obtenção de microestruturas recuperadas e recristalizadas. Para a realização dos tratamentos térmicos, as amostras foram encapsuladas em vidro sob vácuo para reduzir a oxidação superficial.

Medidas de microdureza Vickers para as amostras antes e após a hidrogenação foram realizadas no equipamento microdurômetro Zwick/Roell, modelo Indentec ZH $\mu$ -MkII-M. Os parâmetros utilizados para a realização das medidas foram: carga

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



de 200g e tempo de 15s. As diagonais foram medidas diretamente no equipamento e a média foi utilizada para o cálculo do valor da dureza.

A caracterização da microestrutura foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio JEOL JSM 6460-LV, no modo *shadow* com sinal de elétrons retroespalhados a 15kV, e a para identificação das fases foi utilizado o EDS NORAN System Six 200. A preparação da amostra consistiu no lixamento e posterior polimento eletrolítico no equipamento Struers Tenupol-5, com tensão de 28V, por 1 min e 30s em eletrólito de composição 9% de ácido perclórico e 91% ácido acético glacial.

As medidas de cinética de absorção de hidrogênio foram realizadas no equipamento PCT Pro 2000 Hy Energy nas condições laminada a frio e tratada termicamente a 800°C por 6h, numa temperatura de 320°C sob 10 bar de H<sub>2</sub> para determinar o percentual em peso de hidrogênio absorvido e o tempo em que a absorção ocorre.

Para avaliar a formação e morfologia dos hidretos, amostras foram hidrogenadas numa autoclave por 48 h em temperatura de 320°C sob 10 bar de H<sub>2</sub> e observadas por microscopia ótica. A preparação metalográfica consistiu no lixamento e polimento com pano OP-CHEM 200 mm da Struers com uma solução de 10% oxálico e pano OP-FELT 200 mm da Struers com solução OPS (Sílica Coloidal de 0,04 µm).

Para que fosse possível quantificar os hidretos para cada condição, foi utilizada uma matriz 9x8 onde cada retângulo possui dimensões 1,9 x 0,4cm (largura x altura), objetivando calcular a quantidade de hidretos por área.

A contagem foi realizada através da quantidade de hidretos que havia em cada retângulo. Portanto,

$$\frac{\text{hidretos}}{\text{área}} = \frac{\text{quantidade de hidretos em um retângulo}}{\text{quantidade de retângulos}} \quad (1)$$

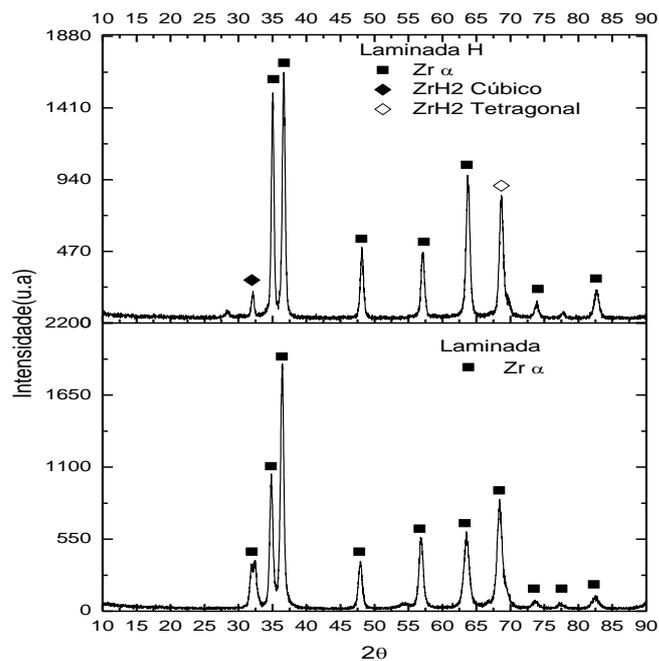
A difração de raios-X, DRX, permitiu identificar as fases existentes em cada condição bem como a formação de hidretos nas amostras hidrogenadas. O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com monocromador de grafite e radiação de cobre Cu-K $\alpha$  cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$ . As identificações das fases foram feitas com a utilização do programa Powdercell e da base de dados do livro Pearson's Handbook Desk Edition [6]. As condições para os testes de difração de raios-X foram: varredura contínua, num intervalo de 20 a 90°, passo de 0,02° e velocidade de 2°/min.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

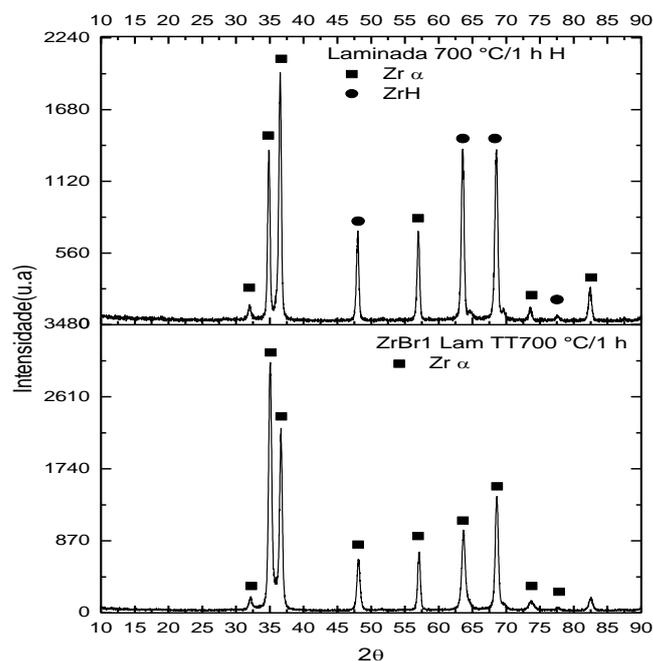
#### 3.1 DRX

Os difratogramas para a liga ZirBrasil-1 para as condições laminada e tratadas termomecanicamente são apresentados a seguir nas figuras 1 a 4.

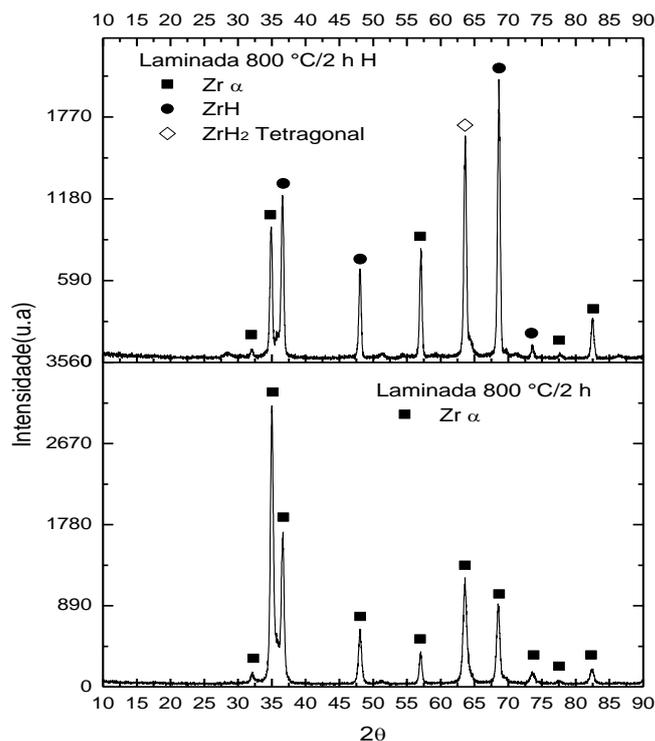
\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



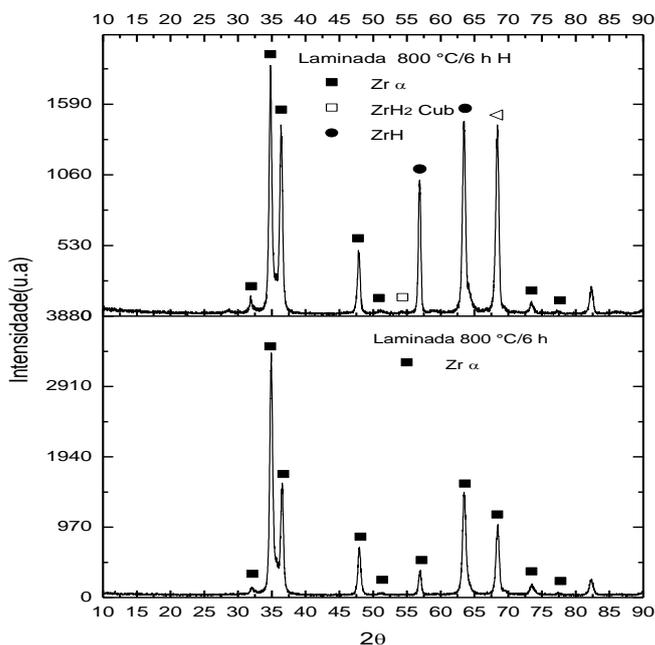
**Figura 1.** Difratograma para a liga ZirBrasil-1 na condição laminada a frio, antes e depois da hidrogenação.



**Figura 2.** Difratograma para a liga ZirBrasil-1 tratada termicamente a 700 °C por 1 h, antes e depois da hidrogenação.



**Figura 3.** Difratoograma para a liga ZirBrasil-1 na condição tratada termicamente a 800°C por 2h, antes e depois da hidrogenação.



**Figura 4.** Difratoograma para a liga ZirBrasil-1 na condição tratada termicamente a 800°C por 6h, antes e depois da hidrogenação

Os difratogramas das amostras sem hidrogênio (Figuras 1, 2, 3 e 4) indicam a presença de uma matriz Zr-α, hexagonal compacta. Após a hidrogenação, ocorreu a formação de hidretos de zircônio, ZrH e ZrH<sub>2</sub>, para todas as condições analisadas. A formação de hidretos também foi observada por Gabriel [7] em uma liga Zr-1Nb, em condições de hidrogenação similares à utilizada neste estudo.

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

### 3.2 Microdureza

O efeito das diferentes condições de tratamentos termomecânicos sugeridas neste trabalho, bem como o efeito do hidrogênio, foi estudado através de medidas de microdureza Vickers (HV). Os valores da microdureza e respectivos desvios padrão estão indicados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Microdureza Vickers

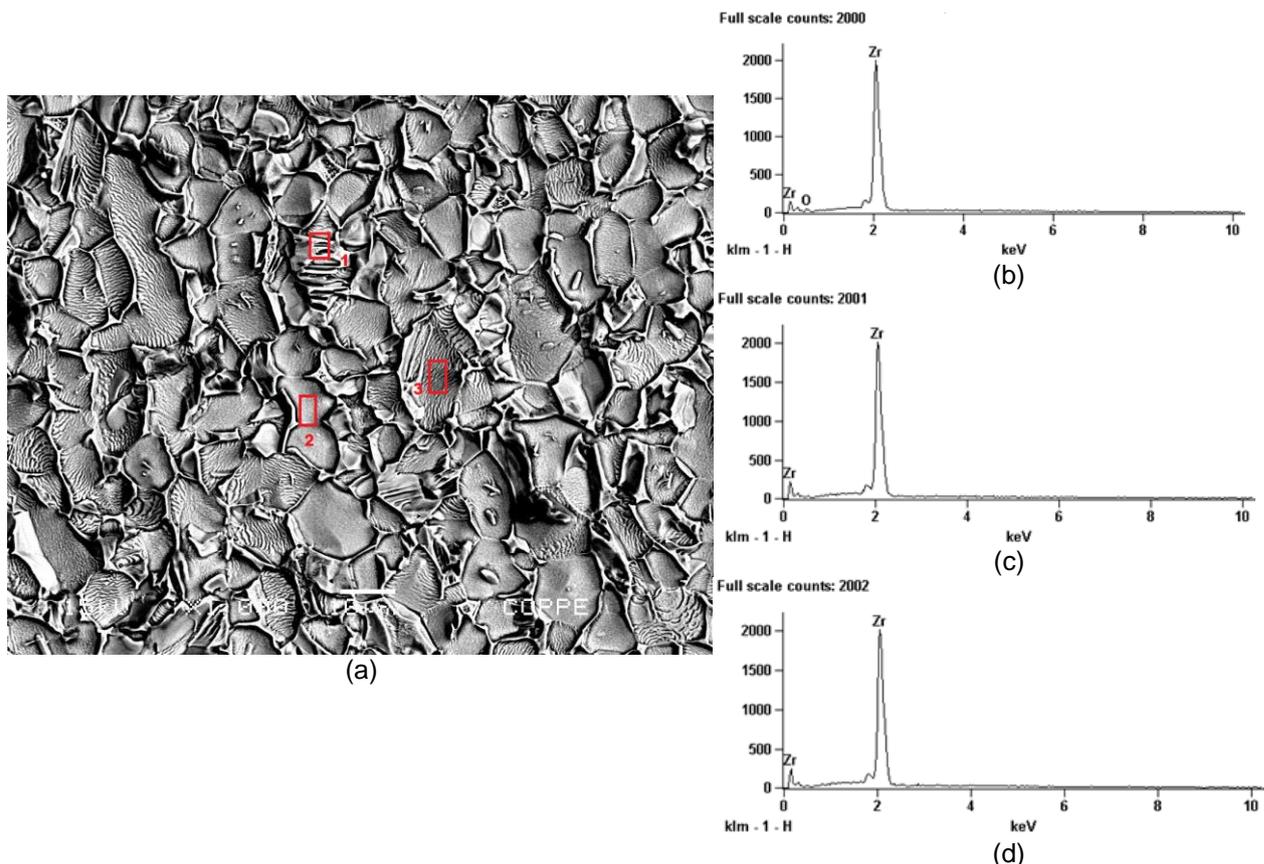
Condições de processamento	HV
Laminada a frio	269 ± 5
Laminada a frio H <sub>2</sub>	267 ± 3
TT 700 °C/1 h	186 ± 4
TT 700 °C/1 h H <sub>2</sub>	206 ± 5
TT 800 °C/2 h	203 ± 10
TT 800 °C/2 h H <sub>2</sub>	221 ± 14
TT 800 °C/6 h	247 ± 8
TT 800 °C/6h H <sub>2</sub>	257 ± 13

Os resultados mostram que houve uma redução da dureza para o tratamento térmico a 700°C por 1h em relação a amostra laminada, indicando um alívio de tensões causado pelo processo de recristalização. No entanto, nos tratamentos a 800°C por 2h e 800°C por 6h, foi observado um aumento gradativo da dureza, que sugere a ocorrência de precipitação fina (envelhecimento). Guedes [8] também observou um decréscimo e posterior aumento da dureza em função dos tratamentos térmicos de recozimento a 600°C/1 h e 750°C/1 h da mesma liga, porém em apenas algumas condições de processamento, que por sua vez são diferentes das deste trabalho. Após a hidrogenação, ocorreu um aumento da dureza causado pela formação de hidreto, identificado por DRX (Figuras 1 a 4), exceto para a amostra laminada em que o valor se manteve. Isto se deve ao fato da hidrogenação ter sido a quente e conseqüentemente haver a aniquilação de parte dos defeitos a partir do processo de recuperação, contrapondo o efeito do hidrogênio no aumento da dureza.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Analisando a microscopia eletrônica de varredura para a condição 800°C por 6h, figura 5, observa-se a presença de grãos equiaxiais, com tamanho da ordem de 10µm, na microestrutura. Os espectros de EDS mostram que a microestrutura é homogênea visto que a composição nas três regiões é somente de zircônio, embora alguns grãos apresentem bandas de deslizamento (grãos representados pelas regiões 1 e 3). Isto porque os elementos de adição estão em solução sólida ou formando precipitados muito finos, o que não permite que sejam resolvidos por esta técnica. Observa-se a presença de um pico discreto de oxigênio na região 1 (Figura 5(b)), provavelmente proveniente dos metais usados na fusão ou do processamento da liga.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 5.** Observação por MEV da condição 800 °C por 6 h, mostrando (a) estrutura recristalizada; (b) EDS da região 1; (c) EDS da região 2 ; (d) EDS da região 3

O processo de recristalização indicado pelos valores de microdureza pode ser confirmado devido a presença de grãos equiaxiais presentes na micrografia Figura 5. A formação de precipitados não pode ser confirmada através desta técnica, pois são finos e muito pequenos sendo para isto necessário a análise através da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

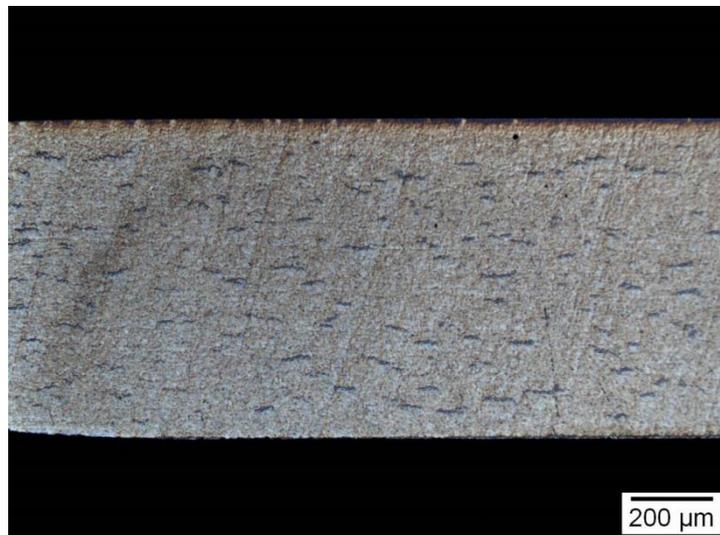
### 3.4 Microscopia Ótica

Para que fosse possível a confirmação da presença de hidretos, indicada pelos resultados de microdureza e difração de raio-X, e análise de suas morfologias, foi observada a seção transversal das amostras hidrogenadas. As micrografias estão apresentadas nas figuras 6 a 9.

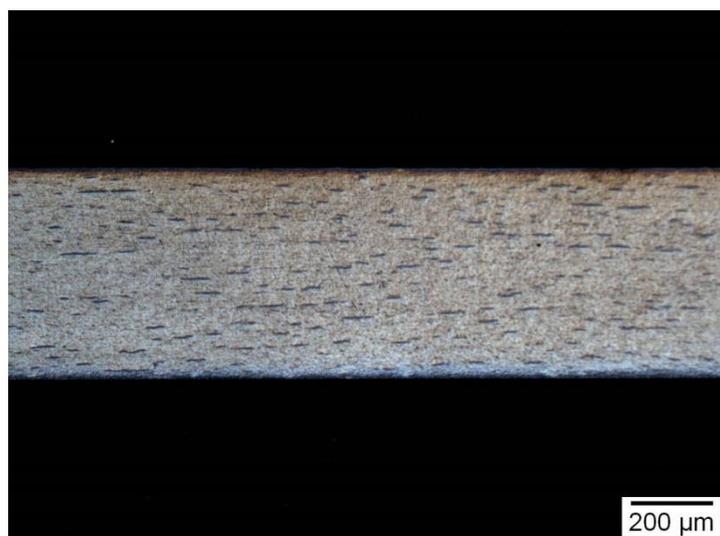
\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 6** – Hidretos formados na condição laminada a frio.



**Figura 7** – Hidretos formados na condição de tratamento térmico a 700°C por 1h.



**Figura 8** – Hidretos formados na condição de tratamento térmico a 800°C por 2h.



**Figura 9** – Hidretos formados na condição de tratamento térmico a 800 °C por 6 h.

As imagens de microscopia ótica indicam a formação de hidretos alinhados, de pequeno volume e não conectados para as amostras laminada, 700°C/1 h e 800°C/2h. Porém, para a de 800°C/6h há a presença de hidretos não alinhados e conectados. Em todas as condições, os hidretos estão dispostos espaçadamente ao longo da espessura. Ao compará-las com a liga comercial Zr-1Nb estudada por Gabriel [7], observa-se a ausência ou quantidade reduzida de hidretos ramificados, o que reduz a possibilidade de propagação de trinca a partir dos hidretos e, conseqüentemente, o colapso prematuro do tubo de zircônio durante a sua operação no reator nuclear.

### 3.5 Quantificação de Hidretos

A tabela 2 apresenta os resultados da quantificação de hidretos por área para todas as condições de processamento.

**Tabela 2.** Quantificação de hidretos.

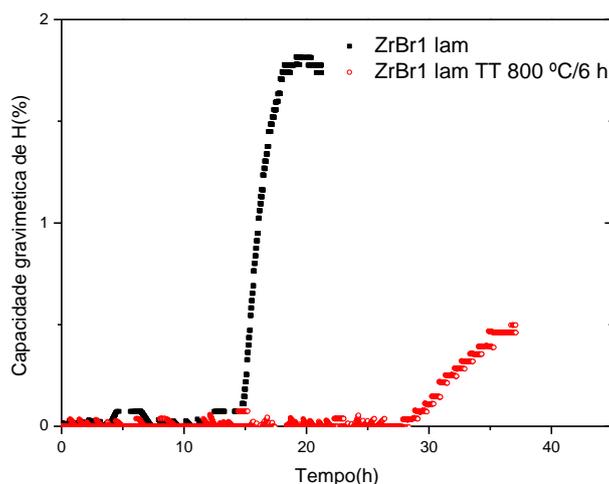
Condições de processamento	Hidretos/área (%)
Laminada a frio	2,0 ± 0,9
TT 700 °C – 1h	1,5 ± 0,7
TT 800 °C – 2h	3,0 ± 1,2
TT 800 °C – 6h	3,3 ± 1,4

Gabriel [7], ao determinar a quantidade de hidretos/área encontrada nas ligas comerciais Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, ambas após a recristalização e em condições similares de hidrogenação, obteve 2,0 e 5,9% de hidretos, respectivamente. Os resultados obtidos para a liga ZirBrasil-1 se assemelham àquelas obtidas para a liga Zr-1Nb, especialmente nas condições laminada a frio e recuperada.

### 3.6 Cinética de Absorção de Hidrogênio

O teste de cinética de absorção de hidrogênio foi realizado para as amostras laminada a frio e tratada a 800°C/6h.

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 10** – Curvas de cinética de absorção de H<sub>2</sub> a 320 °C sob 10bar nas condições: encruada e recristalizada.

A amostra laminada a frio iniciou a absorção de hidrogênio em , aproximadamente, 12 horas de ensaio e atingiu seu limite de absorção em 1,8 %H. Em contrapartida, a liga tratada 800°C por 6h iniciou a absorção após, 26 horas de exposição na autoclave com hidrogênio e atingiu apenas 0,5 %H.

A interação do hidrogênio com a microestrutura depende fortemente da natureza dos defeitos existentes nas condições analisadas. A energia de ligação do hidrogênio com as discordâncias é forte o que leva ao aprisionamento efetivo do hidrogênio, justificando a maior absorção pela amostra laminada que possui grande densidade de discordâncias. No entanto, a precipitação serve como barreira para a difusão do hidrogênio reduzindo assim, a solubilidade do mesmo nas ligas recristalizadas com finos precipitados, como visto por Ribeiro [9].

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados da microdureza Vickers indicam a recristalização da liga para os tratamentos térmicos a 800°C por 6h, confirmada pela imagem de MEV. O aumento da dureza para os tratamentos térmicos com temperaturas e tempos maiores indicam que ocorreu uma precipitação de Nb-β, conforme observado em ligas Zr-1Nb [7] e com composições similares, conforme observado também por Ribeiro [9], ambos identificados por MET.

A morfologia e distribuição de hidretos nas condições de processamento, com exceção do tratamento a 800°C por 6h, apresentam a ausência de hidretos ramificados, podendo levar a um aumento no tempo de vida útil dos componentes que são fabricados atualmente com ligas de Zr-1Nb, que possui quantidade similar de hidretos, porém com morfologia ramificada na direção radial, segundo Gabriel [7]. Os resultados da cinética de absorção de hidrogênio mostram que entre as condições analisadas, isto é, laminada e com tratamento termomecânico a 800°C por 6h, a melhor é a de 800°C/6h, devido ao maior tempo necessário para que ocorra o início do processo de absorção e menor quantidade de hidrogênio absorvida.

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 Alvarez MAV, Santisteban JR, Vizcaino P, A.V. Flores AV, Banchik AD, Almer J. Hydride reorientation in Zr<sub>2.5</sub>Nb studied by synchrotron X-ray diffraction. *Acta Materialia*, 2012, 60, 6892-6906
- 2 Martins CD. Síntese e caracterização de ligas a base de Zr-Nb para uso em reatores nucleares, Dissertação de M.Sc., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, COPPE/UFRJ, 2013
- 3 Fidleris V. The effect of cold-work and stress-relieving on the irradiation growth behavior of zirconium alloys. *J. Nucl.*, 1973, 46, 356-360
- 4 Ibrahim EF. In-reactor tubular creep of Zircaloy-2 at 260 to 300°C, *J. Nucl. Mater*, 1973, 46, 169-182
- 5 Jung YI, Lee MH, Kim HG, Park JY, Jeong YH. Behavior of a recrystallization in HANA-4 and HANA-6 zirconium-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479, 423-426
- 6 Villars P. *Pearson's Handbook Desk Edition*, Ohio, ASM International, 1997
- 7 Gabriel CW. Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.
- 8 Guedes BCF. Correlação entre processamento termomecânico e textura cristalográfica da liga Zir-Brasil 1, Dissertação de Pós-Graduação, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Instituto Militar de Engenharia(IME).
- 9 Ribeiro RM. Interação hidrogênio-microestrutura em ligas a base de Zr-Nb para aplicação em reatores nucleares, Tese de DSc., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, COPPE/UFRJ, 2014.

---

\* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*