



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

RICARDO HENRIQUE DA PENHA MARTINS

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS METÁLICOS EM LIGAS DE
ZIRCÔNIO.

FORTALEZA - CE

2014

RICARDO HENRIQUE DA PENHA MARTINS

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS METÁLICOS EM LIGAS DE
ZIRCÔNIO.**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós – Graduação em Engenharia e Ciência
de Materiais como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciência de Materiais.**

**Área de concentração: Propriedades
Mecânicas e Microestrutura.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes
da Silva.**

FORTALEZA-CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

M345a Martins, Ricardo Henrique da Penha.

Avaliação da formação de hidretos metálicos em ligas de zircônio / Ricardo Henrique da Penha Martins. – 2014.

103 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: [Propriedades Mecânicas e Microestrutura](#).

Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

1. Ciência dos materiais. 2. Raios X - Difração. 3. Microestruturas. 4. Hidrogenação. I.
Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará
 Centro de Tecnologia
 Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RICARDO HENRIQUE DA PENHA MARTINS

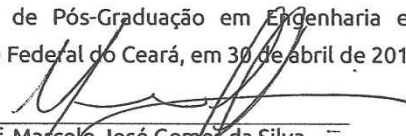
Avaliação da formação de hidretos metálicos em ligas de zircônio

A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores **Marcelo José Gomes da Silva**, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; **Hamilton Ferreira Gomes de Abreu**, da Universidade Federal do Ceará e **Francisco Nélio Costa Freitas**, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, considera o candidato:

APROVADO

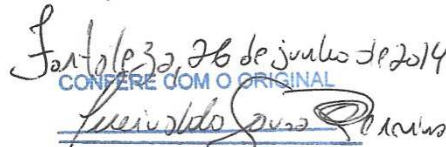
NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 30 de abril de 2014.


 Prof. Marcelo José Gomes da Silva
Presidente e Orientador


 Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Membro


 Prof. Francisco Nélio Costa Freitas
Membro


 30 de abril de 2014
 CONFERE COM O ORIGINAL
 Lucivaldo Sousa Pereira
 Secretário do Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia e Ciência de Materiais/CT/UFC

Dedico este trabalho à minha esposa Ana Cristina, aos meus dois filhos Victor e Caio e a toda a minha família, em especial aos meus pais Maria de Jesus da Penha Martins (in memoriam) e Antônio Valdery Martins.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

A minha Esposa, pelo amor, paciência, e dedicação.

Aos meus pais Antônio Valdey Martins e Maria de Jesus da Penha Martins (*in Memoriam*).

As minhas irmãs pelo companheirismo.

Ao Prof. Marcelo José Gomes da Silva pela orientação e dedicação.

Aos Professores Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e Francisco Nélio Costa Freitas, pela disponibilidade de participarem da banca examinadora desta dissertação.

Aos Colegas do LACAM: Diego, Luís Paulo, Giovani, Rafael e Flávio, pelo apoio nos experimentos.

Ao colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

RESUMO

As ligas de Zircônio têm maior aplicabilidade na indústria nuclear, são utilizadas na fabricação de tubos que compõem uma estrutura metálica, denominada de elemento combustível, que forma o núcleo dos reatores nucleares. Os referidos tubos são utilizados no revestimento de pastilhas cerâmicas de dióxido de urânio enriquecido e podem sofrer precipitação de hidretos em condições operacionais. Esse efeito é deletério às citadas ligas, tendo em vista a redução da ductibilidade a depender da morfologia dos hidretos formados. A morfologia dos hidretos e a sua respectiva susceptibilidade à formação foram avaliados em amostras de ligas comerciais de zircônio Zircaloy-4[®], Zirlo[®] e M5TM. As amostras foram hidrogenadas em autoclave, nas condições de pressão e temperatura de um reator nuclear. Posteriormente foram feitas análises microestruturais das ligas e verificação da morfologia hidretos metálicos formados, por microscopia óptica e de varredura eletrônica, bem como foi utilizada a técnica de difração de Raios X, a fim de identificar a presença de hidretos. Hidretos circunferenciais, foram formados, pela referida condição de hidrogenação, somente na liga M5TM e hidretos radiais, que são indesejáveis por serem pontos nucleadores de trincas, formaram-se nas liga Zirlo[®] e M5TM para condições mais severas de hidrogenação. Para ambos os tipos de hidrogenação não se verificou, nas micrografias, a presença de hidretos no Zircaloy-4[®], no entanto, picos de hidretos foram evidenciados por difração de raios X, para a condição de hidrogenação mais severa.

Palavras – Chave: Hidretos de Zircônio, Ligas de Zircônio.

ABSTRACT

Zirconium alloys have greater applicability in the nuclear industry are used in the manufacture of tubes that make up a metal structure , called the fuel element , and form the core of nuclear reactors . Such tubes are used in the coating of ceramic pellets of enriched uranium dioxide and precipitation of hydrides can undergo in operating conditions . This effect is detrimental to the aforementioned alloys , with a view to reducing the ductility depending on the morphology of hydrides . The morphology of hydrides and their respective susceptibility to formation were evaluated in samples of commercial zirconium alloys Zircaloy - 4 ®, ZIRLO ® and M5 TM . The samples were hydrogenated in an autoclave under the conditions of pressure and temperature of a nuclear reactor . Later microstructural analysis and verification of alloy metal hydrides formed morphology , were made by optical microscopy and scanning electron as well as the technique of X-ray diffraction was used to identify the presence of hydrides. Circumferential hydrides were formed, by hydrogenation condition that only the radial hydrides and M5 TM alloy, which are undesirable to be more deleterious to mechanical properties, the alloy is formed ZirloTM M5®, and for more severe hydrogenation conditions. For both types of hydrogenation was not observed in the presence of hydrides Zircaloy-4 ®.

Keywords: Zirconium hydride, Zirconium Alloys

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Micrografia de campo claro de MET de Zr-2,5Nb como recebido com presença de precipitados de Nb [7].	6
Figura 2.2 Elemento combustível fabricado para abastecer Angra 2 é de tecnologia Siemens/Areva e seu conjunto possui 236 varetas combustíveis. Conta ainda com nove grades espaçadoras, 20 tubos guias e dois bocais (um inferior e um superior)[8].	9
Figura 2.3 Elemento combustível - Westinghouse Electric Company [8].	10
Figura 2.4 O elemento combustível produzido pela INB para a Usina Angra 1 é de tecnologia Westinghouse. Seu conjunto possui 235 varetas combustíveis, oito grades espaçadoras, 20 tubos guias, um tubo de instrumentação e dois bocais (um inferior e um superior)[8].	10
Figura 2.5 Representação esquemática de um reator tipo PWR [9].	12
Figura 2.6 Diagrama de fases Zr-H (Metals Hand Book).	14
Figura 2.7 a) hidretos circunferenciais; b) hidretos radiais [12].	15
Figura 2.8 Indicações das direções nos tubos.	15
Figura 2.9 Ilustração da segregação do hidrogênio nos diferentes tipos de defeitos [13].	16
Figura 2.10 Indicações das direções nos tubos [15].	17
Figura 2.11 Micrografias exibindo a microestrutura e distribuição dos hidretos nos tubos de revestimento de zircloy – 4 com camadas de hidretos de (a) 80, (b) 100, e (c) 180 μm [16].	18
Figura 2.12 Orientações em tubos de revestimento [15].	19
Figura 2.13 Representação esquemática de uma fratura dúctil em taça cone [18].	20
Figura 2.14 Representação esquemática de uma fratura dúctil em taça cone [19].	21
Figura 2.15 Efeito da concentração de hidretos na ductibilidade de ligas de zircônio [20].	22
Figura 2.16 Intenso empescoçamento na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (a) como recebida e (b) hidrogenada por 48 h, (c) empescoçamento bastante restrito na amostra hidrogenada por 72 h e (d) ausência de empescoçamento na amostra hidrogenada por 96 h [20]	23
Figura 2.17 Processo de absorção de hidrogênio [24].	25

Figura 2.18 Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga M 5 [26].	27
Figura 2.19 Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zirlo [26].	27
Figura 2.20 Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zircaloy-4 [26].	28
Figura 2.21 Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zn-1Nb [26].	28
Figura 2.22 Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zircaloy-4 [26].	29
Figura 2.23 Representação esquemática da difração de Raios X [27].	30
Figura 2.24 Produção de Raios X a Nível atômico [29].	32
Figura 2.25 Difratograma da amostra de zircônio esponja [30].	33
Figura 2.26 Difratograma indicando os picos de hidretos ϵ , δ e γ e a matriz α [31].	33
Figura 2.27 Zircaloy não hydrogenado de Choi et. al [32].	35
Figura 2.28 Zircaloy – 4 hydrogenado \circ : $\delta - ZrH_{1,6}$; \bullet : $\gamma - ZrH$; ∇ : Zr.[32].	35
Figura 2.29 Resultados experimentais do EBSD evidenciando a formação dos hidretos ao longo dos contornos de grãos [33].	36
Figura 2.30 Representação esquemática da formação dos hidretos nos contornos de grãos em uma matriz de zircônio [33].	36
Figura 2.31 Representação de um material a) Sem textura e b) com textura [36].	38
Figura 2.32 Representação esquemática da textura (001)[100] (textura de cubo)[37].	39
Figura 2.33 Ensaio de tração para amostras de Zircaloy-4 como recebidas e hydrogenadas [41].	45
Figura 2.34 Ensaio de tração realizado em amostras hydrogenadas de Zircaloy-4 como recebidas e hydrogenadas [20].	45
Figura 3.1 Autoclave onde foram realizados os experimentos de hydrogenação no laboratório de Materiais das Indústrias Nucleares do Brasil.	47
Figura 3.2 Amostras de Zirlo hydrogenada (escura) e não hydrogenada	48

Figura 3.2 Amostras de Zirlo hidrogenada (escura) e não hidrogenada	49
Figura 3.4 Amostras de Zircaloy-4 hidrogenada (escura).	49
Figura 4.1 Microscopia óptica para visualização de microestrutura; Amostra Zircaloy-4 (500x).	53
Figura 4.2 Microscopia óptica para visualização de microestrutura; Amostra Zircaloy-4 (500x).	53
Figura 4.3 Microscopia óptica para visualização de microestrutura; Amostra Zircaloy-4 (1000x).	54
Figura 4.4 Microscopia Óptica para visualização de microestrutural; Amostra de Zircaloy – 4.(1000x) – Seção transversal da amostra	55
Figura 4.5 Microscopia Óptica para visualização de microestrutura Seção transversal da Amostra de Zircaloy–4. (500x) – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão – UFC.	55
Figura 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy -4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC	56
Figura 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy – 4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC	57
Figura 4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy – 4 - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC	57
Figura 4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy – 4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC	58
Figura 4.10 Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4. (1000x) – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão UFC	59
Figura 4.11 Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy-4.(500x) – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão – UFC.	59
Figura 4.12 Microscopia eletrônica de varredura para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4 - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	60
Figura 4.13 Microscopia eletrônica de varredura para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4 - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	61

Figura 4.14 Microscopia eletrônica de varredura para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4 - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	61
Figura 4.15 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos - Amostra M5- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	62
Figura 4.16 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos - Amostra M5- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	62
Figura 4.17 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos - Amostra M5- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	62
Figura 4.18 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos - Amostra M5- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	63
Figura 4.19 Microscopia óptica - 100 x; visualização de hidretos radiais e intragranulares; Amostra de M5 – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão – UFC.	64
Figura 4.20 Microscopia óptica - 100 x; visualização de hidretos radiais e intragranulares; Amostra de M5 – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão – UFC.	64
Figura 4.21 Microscopia óptica - 500x; visualização de hidretos radiais e intragranulares; Amostra de M5 - Microscópio Lecea - Laboratório de Corrosão – UFC.	65
Figura 4.22 Microscopia de varredura eletrônica evidenciando a formação de hidretos radiais e intragranulares.- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	65
Figura 4.23 Microscopia de varredura eletrônica evidenciando a formação de hidretos radiais e intragranulares.- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	66

- Figura 4.24 Microscopia de varredura eletrônica evidenciando a formação de hidretos radiais e intragranulares.- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.67
- Figura 4.25 Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra tubular de Zirlo (200x) – Microscópio Lecea - Laboratório de Corrosão – UFC.67
- Figura 4.26 Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra tubular de Zirlo (200x) – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão UFC 67
- Figura 4.27 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 69
- Figura 4.28 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 69
- Figura 4.29 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 70
- Figura 4.30 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 70
- Figura 4.31 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 71
- Figura 4.32 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 71
- Figura 4.33 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC. 72

Figura 4.34 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	72
Figura 4.35 Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.	73
Figura 4.36 Difratoograma amostra de Zirlo hidrogenado - Laboratório de Caracterização de Materiais UFC.	74
Figura 4.37 Difratoograma amostra de M5 hidrogenado - Laboratório de Caracterização de Materiais UFC.	75
FIGURA 4.38 Difratoograma amostra de Zircônio Puro – Laboratório de Caracterização de Materiais UFC.	75
FIGURA 4.39 Difratoograma amostra de ZIRLO – Laboratório de Caracterização de Materiais UFC – CH2.	78
FIGURA 4.40 Difratoograma amostra de M5 – Laboratório de Caracterização de Materiais UFC – CH2.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Relação entre o comprimento de relaxação e a seção de choque [1].	4
Tabela 2.2 Composição química das principais ligas de zircônio [25]	8
Tabela 2.3 Ligas de Zircônio e precipitados [25].	26
Tabela 2.4 Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-x. [29].	32
Tabela 2.5 Propriedades de várias fases de hidretos presentes no Zircaloy -4 [14]	34
Tabela 2.6 Difusão e solubilidade de hidrogênio em ligas de zircônio depois de 150 dias a uma temperatura de 298 K [30].	40
Tabela 2.7 Comparação do coeficiente de difusão com o tamanho médio do grão área de fração de precipitados e fração de fase tetragonal em ligas de zircônio a 298 K [30].	40
Tabela 4.1 Resultados de Difração de Raos X	76

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 Efeito da hidrogenação e direção na ductibilidade do Zircaloy- 4 [17]	19
Gráfico 2.2 Curva de Permeação de hidrogênio obtida para o Zircaloy-4 [40]	42
Gráfico 4.1 Resultado Experimental – Laboratório de Materiais – INB	51
Gráfico 4.2 Resultado Experimental – Laboratório de Materiais – INB	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 MOTIVAÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS GERAIS.....	17
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 ZIRCÔNIO	18
2.2 LIGAS DE ZIRCÔNIO	20
2.2.1 ZIRCALOY – 4.....	20
2.2.2 ZIRLO	21
2.3 ELEMENTO COMBUSTÍVEL.....	24
2.4 REATORES NUCLEARES	26
2.5 FORMAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS DE ZIRCÔNIO	27
2.6 TRANSIÇÃO DÚCTIL – FRÁGIL.....	35
2.7. PROCESSO DE DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO	38
2.8 CARACTERIZAÇÃO	45
2.8.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	45
2.8.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS – EBSD	51
2.10 DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM LIGAS DE ZIRCÔNIO	52
2.11 EFEITO DOS HIDRETOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	57
3. METODOLOGIA	59
3.1 HIDROGENAÇÃO.....	59
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5. CONCLUSÕES	95
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

As ligas de zircônio são utilizadas na fabricação de varetas para revestimento de pastilhas de urânio enriquecido, uma vez que estas possuem uma alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e uma excelente transparência aos nêutrons térmicos. As varetas constituem o elemento combustível que forma o núcleo de um reator nuclear. As principais ligas utilizadas na fabricação das varetas são: Zircaloy - 4[®], ZIRLO[®] e M5[™], que são inseridos no núcleo do reator que, em contato com água de resfriamento gera a formação de uma camada de óxido de zircônio, onde se 15% do hidrogênio gerado na reação penetrar no tubo temos a formação do hidreto de zircônio que é altamente prejudicial à dutibilidade do mesmo podendo ocorrer uma transição dúctil-frágil, caso os hidretos formados sejam radiais. No entanto, durante o processo de fabricação dos tubos, pela textura, é permissível a formação de hidretos circunferenciais durante a operação e estes não são deletérios às propriedades mecânicas. Destarte, o principal objetivo deste trabalho é avaliar morfologia dos hidretos metálicos formados em ligas de zircônio, uma vez que os mesmos podem ser circunferências, radiais ou randômicos. A hidrogenação, para a formação dos hidretos metálicos ocorreu nas condições de temperatura e pressão de operação de um reator nuclear, realizada em autoclave no laboratório de materiais das Indústrias Nucleares do Brasil, e a morfologia dos mesmos foi avaliada por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

1.1 MOTIVAÇÃO

Estudar a formação de hidretos de Zircônio, pela caracterização dos mesmos por microscopia ótica e eletrônica de varredura, em ligas de aplicações nucleares, pela hidrogenação das mesmas em autoclave, em condições operacionais de um reator nuclear, considerando-se os parâmetros pressão e temperatura. A morfologia dos hidretos formados é fundamental para as propriedades mecânicas, uma vez que caso sejam radiais, são extremamente prejudiciais às mesmas, por conta da fragilização.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o desempenho de ligas comerciais de zircônio, utilizadas no revestimento de pastilhas de urânio enriquecido, que compõem o núcleo de reatores nucleares, no que concerne a formação de hidretos, pela hidrogenação de amostras tubulares destas ligas, a fim de verificar orientação (circunferencial ou radial) com relação ao tubo, bem como qual das ligas utilizadas é mais susceptível á formação de hidretos. Caso os hidretos formados sejam radiais, estes serão prejudiciais aos tubos, uma vez que servirão como pontos nucleadores de trincas levando os tubos à fratura frágil.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Hidrogenar amostras tubulares de ligas comerciais de zircônio em autoclave.
- Avaliar a microestrutura das ligas, como recebidas, por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.
- Análise da morfologia dos hidretos formados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.
- Caracterizar os hidretos formados nas ligas por meio da técnica de difração de Raios X.
- Verificar, pelos experimentos realizados, qual das ligas é mais susceptível á formação de hidretos.
- Determinar do limite de solubilidade do hidrogênio nas ligas estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ZIRCÔNIO

O zircônio é considerado um material nuclear por excelência, não somente pelas suas boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão, mas principalmente por sua alta permeabilidade a nêutrons térmicos, que possuem energia cinética em torno de 0,04 eV. Os Nêutrons são classificados segundo a sua energia em rápidos, relativísticos, térmicos e lentos. Os nêutrons térmicos são obtidos a partir dos nêutrons rápidos provenientes do processo de fissão nuclear, pela utilização de um moderador (água) no urânio combustível. A água, é utilizada nos reatores tipo PWR, é um excelente moderador, isto é, termaliza os nêutrons rápidos, uma vez que elementos pesados (de elevado número atômico) tendem a espalhar os nêutrons absorvendo pequena parte de sua energia. Já os átomos mais leves são capazes de absorver mais energia durante uma colisão com um nêutron, por isso os átomos de pequeno número atômico são mais eficientes em termalizar os nêutrons (reduzir a energia do nêutron até o nível de um nêutron térmico). Os elementos leves, por possuírem uma quantidade maior de átomos por cm^3 , são mais eficientes para a blindagem de nêutrons que os elementos pesados. O hidrogênio é o elemento mais eficiente para termalizar nêutrons. Isto se explica, pois o hidrogênio tem aproximadamente a massa do nêutron, facilitando, portanto, a ocorrência do choque elástico [1].

A equação 2.1 trata da blindagem ou atenuação para nêutrons:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot FR$$

Equação – 2.1- Atenuação de nêutrons rápidos.

Onde: FR – fator de redução e $FR = e^{-\Sigma x} = e^{x/\lambda}$

Σ – Seção de choque macroscópica (cm^{-1})

X – Espessura do material atenuador (cm)

λ – Comprimento de relaxação (cm)

Φ – Fluência dos Nêutrons (cm^{-2})

Φ_0 - Fluência dos Nêutrons inicial (cm^{-2})

A seção de choque macroscópica total é a probabilidade, por unidade de comprimento do nêutron sofrer espalhamento ou captura. Dessa forma, seu valor é dado pela soma das seções de choque de espalhamento e captura [2]. A tabela 2.1 traz a relação entre o comprimento de relaxação e a seção de choque:

Tabela 2.1: Relação entre o comprimento de relaxação e a seção de choque [1].

MATERIAL	Σ (cm⁻¹)	Λ (cm)
ALUMÍNIO	0,079	12,66
BERÍLIO	0,128	7,81
GRAFITE	0,058	17,24
HIDROGÊNIO	0,602	1,66
FERRO	0,170	5,88

Dos elementos apresentados na tabela 2.1 o hidrogênio por possuir maior comprimento de relaxação, possui maior seção macroscópica de choque, sendo, portanto, o melhor, dentre os elementos apresentados, para a blindagem ou atenuação de nêutrons.

A permeabilidade do zircônio faz deste o material mais apropriado para revestimento do elemento combustível ou para fins estruturais em reatores nucleares [1]. Esse metal possui grande afinidade pelo oxigênio, motivo pelo qual passiva-se facilmente, com a formação instantânea de um filme óxido, mesmo em ambientes contendo apenas traços de oxigênio. Esse filme é bem mais resistente que e impenetrável que o filme passivador do aço inoxidáveis ou do alumínio, apresentando, assim, extraordinária resistência à corrosão [3].

O zircônio possui uma estrutura hexagonal compacta (fase α) da temperatura ambiente até 865°C, quando sofre uma transformação alotrópica e passa a ter uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase β). A fase α apresenta parâmetro de rede $a = 0,323$ nm e $c = 0,515$ nm sendo a razão $c/a = 1,593$. Por possuir estrutura cristalina hexagonal compacta apresenta forte anisotropia das propriedades mecânicas [4,5].

2.2 LIGAS DE ZIRCÔNIO

As ligas utilizadas neste estudo foram Zircaloy - 4[®], ZIRLO[®] e M5[™].

2.2.1 ZIRCALOY – 4

A adição do elemento estanho ao zircônio, com a finalidade de melhorar sua resistência à corrosão, deu origem a uma grande classe de ligas identificadas como Zircalloys. Essas ligas foram desenvolvidas pela Westinghouse, nos anos 50, para serem usadas como revestimento (*cladding*) do combustível nuclear para reatores do tipo PWR (reatores de água pressurizada) [6].

Uma contaminação com aço inoxidável durante o estudo de ligas binárias e ternárias à base de zircônio e estanho produziu um material que mostrou um bom comportamento de resistência à corrosão. Esta liga foi denominada de zircaloy-2 e apresenta ferro, cromo e níquel como elementos de liga adicionais à composição do zircaloy-1. *Zircaloy-1*, portanto, foi substituído pelo *Zircaloy-2* (Zr-Sn-O-Fe-Cr-Ni), que apresentava melhor resistência à corrosão devido à adição de Fe, Cr e Ni. No entanto, o níquel formava compostos intermetálicos (fase de Laves Zr_2Ni), característica indesejada aos reatores tipo PWR, uma vez que estes são aprisionadores de hidrogênio [6].

A retirada do níquel e aumento na percentagem de ferro e cromo conduziu à elaboração do *Zircaloy-4* (Zr-Sn-O-Fe-Cr), utilizado atualmente na maioria dos reatores. Uma variação dessa liga apresentando um baixo teor de estanho, entre 0,25 e 0,5%, nunca foi produzida comercialmente e foi denominada como zircaloy-3. A liga zircaloy-4, largamente utilizada até os dias atuais, é uma variação do zircaloy-2 isenta de níquel, que foi desenvolvida para diminuir a captura de hidrogênio e que apresenta uma melhor resistência à corrosão com relação ao zircaloy-2 [6].

A forte anisotropia observada no *Zircaloy* está intimamente relacionada à transformação alotrópica da fase α , de estrutura hexagonal compacto, para a fase β , de estrutura cúbica de corpo centrado, que o zircônio experimenta a 870°C [6].

2.2.2 ZIRLO

Nos anos 90 surgiu uma nova liga denominada ZIRLO, que foi desenvolvida com o intuito de substituir as ligas clássicas da indústria nuclear. Esse novo material considera o oxigênio um elemento de liga e não mais como uma impureza. A liga é basicamente composta por Zr-1Nb-1Sn-0,1O e apresenta precipitados do tipo ZrNbFe.

2.2.3 M5

Na antiga União Soviética foi desenvolvido um grupo de ligas usando o sistema binário Zr-2,5Nb. Essas ligas com uma microestrutura fina de duas fases e uma boa resistência mecânica, foram utilizadas posteriormente no Canadá em reatores de urânio natural e moderados a água (CANDU: Canadian Deuterium Uranium). Essas ligas apresentam precipitados esféricos nanométricos de nióbio, esta segunda fase apresenta estrutura cúbica de corpo centrado conforme verificado por Nam *et al.* [7] a figura 2.1 evidencia a microestrutura da referida liga.

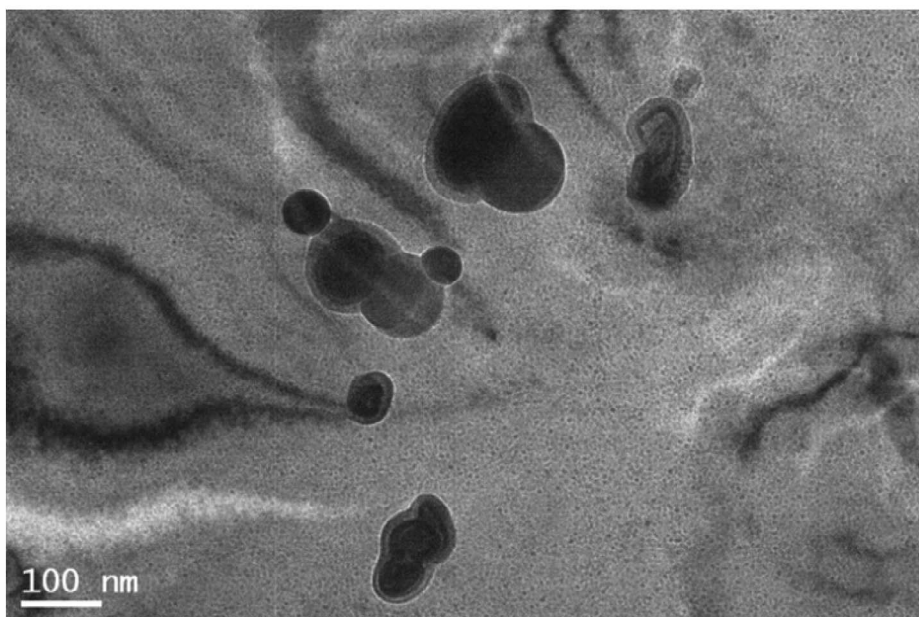


Fig 2.1 - Micrografia de campo claro de MET de Zr-2,5Nb como recebido com presença de precipitados de Nb [7].

Vale ressaltar ainda que, segundo Nam *et al.* [7] tratamentos termomecânicos podem proporcionar um melhor desempenho nas propriedades mecânicas o que

influenciará na disposição dos precipitados nas ligas, podendo aumentar a resistência a corrosão destas.

Para aumentar a taxa de queima do combustível, tende-se a prolongar o tempo de operação dos mesmos no reator, ocasionando assim o envelhecimento do zircaloy. Isso leva à queda das propriedades mecânicas dos elementos por danos causados pela radiação, oxidação e absorção de hidrogênio. Assim o interesse no desenvolvimento de novas ligas com melhores respostas a esses fatores levou à elaboração das ligas da nova geração. Para a tradicional liga Zr-2,5% Nb resultados melhores foram obtidos diminuindo-se a concentração do nióbio para aproximadamente 1%. A liga ternária Zr-Nb-O com esse percentual de Nb é denominada M5 e foi desenvolvida pela Framatome-Cezus no fim dos anos 90, com melhores respostas à fluência e à corrosão. As composições químicas básicas dos zircaloy, zirlo e M5 são apresentadas na Tab. 2.2.

Tabela 2.2 – composição química em percentual de peso das principais ligas de zircônio [25]

Elemento Químico	Zircaloy -2	Zircaloy - 4	ZIRLO	M5
Sn	1,2 - 1,7	1,2 - 1,7	0,96	-
Fe	0,07 – 0,2	0,18 – 0,24	0,1	0,0003 – 0,0005
Cr	0,05 – 0,15	0,07 – 0,13	-	
Ni	0,03 – 0,08	-	-	
Nb	-	-	0,99	1
O	1000-1400 ppm.	1000-1400 ppm.	1430 ppm	1250 ppm

Vale ressaltar ainda as ligas utilizadas em reatores russos denominadas E110 e E635 de composição química Zr 1.0Nb e Zr 1.0Nb 1.2 Sn 0.35Fe respectivamente [25].

2.3 ELEMENTO COMBUSTÍVEL

A construção de elementos combustíveis aplicados em reatores nucleares utiliza ligas de zircônio como revestimento das pastilhas de urânio devido a sua alta resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e transparências aos nêutrons térmicos, para as condições operacionais de um reator nuclear (pressão de 160 atm e temperatura de 350°C), que são requisitos fundamentais para a segurança e operacionalidade dos mesmos. Um elemento combustível é formado por mais de 230 varetas combustíveis rigidamente posicionadas em uma estrutura metálica formada por grades espaçadoras. Cada vareta tem quatro metros de comprimento e cerca de 10 milímetros de diâmetro. Nelas são armazenadas as pastilhas de UO_2 . Também fazem parte do elemento combustível, tubos guias e bocais, entre outros componentes [8], conforme observado nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4..



Fig.2.2 - Elemento combustível fabricado para abastecer Angra 2 é de tecnologia Siemens/Areva e seu conjunto possui 236 varetas combustíveis. Conta ainda com nove grades espaçadoras, 20 tubos guias e dois bocais (um inferior e um superior)[8].

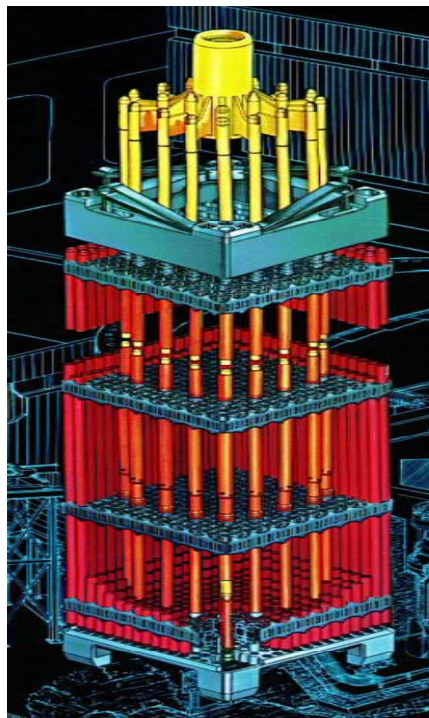


Fig. 2.3 - Elemento combustível - Westinghouse Electric Company [8]



Fig. 2.4 - O elemento combustível produzido pela INB para a Usina Angra 1 é de tecnologia Westinghouse. Seu conjunto possui 235 varetas combustíveis, oito grades espaçadoras, 20 tubos guias, um tubo de instrumentação e dois bocais (um inferior e um superior)[8].

Os elementos combustíveis seguem as tecnologias utilizadas pelas usinas nucleares, assim, para a usina Angra 1 (Westinghouse), o elemento combustível – 16NGF*1, é um conjunto de 235 varetas, rigidamente posicionadas em uma estrutura metálica, formada por 10 grades espaçadoras, 1 grade protetiva, 20 tubos guias mais 1 tubo de instrumentação; e dois bocais, um inferior e um superior. O combustível –

HTP*2, utilizado na usina Angra 2 (Siemens) é um conjunto de 236 varetas combustíveis rigidamente posicionadas em uma estrutura metálica, formada por 9 grades espaçadoras, 1 grade protetiva, 20 tubos guias e dois bocais, um inferior e um superior [8]

Notas:

*1 – 16 significa que são 16 varetas em cada lado e NGF é *New Generation Fuel*.

*2 – HTP = *High Termal Performance*.

2.4 REATORES NUCLEARES

As usinas nucleares brasileiras possuem reatores tipo PWR(*Pressurized Water Reactor*), reatores de água pressurizada. Os Elementos Combustíveis são inseridos dentro de um vaso de pressão, que serve como uma das barreiras físicas para impedir a saída de material radioativo, com paredes, no caso de Angra 1, de cerca de 33 cm de espessura e, no caso de Angra 2, de 23,5 cm de espessura. O Vaso de Pressão do Reator é montado sobre uma base de concreto com cerca de 5 m de espessura. O Vaso de pressão contém a água de refrigeração do núcleo do reator que fica circulando quente pelo Gerador de Vapor, em circuito, isto é, não sai desse sistema, chamado de Circuito Primário. A água que circula no Circuito Primário é usada para aquecer uma outra corrente de água, que passa pelo Gerador de Vapor. A outra corrente de água, que passa pelo Gerador de Vapor para ser aquecida e transformada em vapor, passa também pela turbina, em forma de vapor, acionando-a. É, a seguir, condensada e bombeada de volta para o Gerador de Vapor, constituindo outro Sistema de Refrigeração, independente do primeiro. O sistema geração de vapor é chamado de Circuito Secundário. A independência entre o Circuito Primário e o Circuito Secundário tem o objetivo de evitar que, danificando-se uma ou mais varetas, o material radioativo (urânio e produtos de fissão) passe para o Circuito Secundário. É interessante mencionar que a própria água do Circuito Primário é radioativa [9]. A figura 2.5 mostra a representação esquemática de um reator PWR.

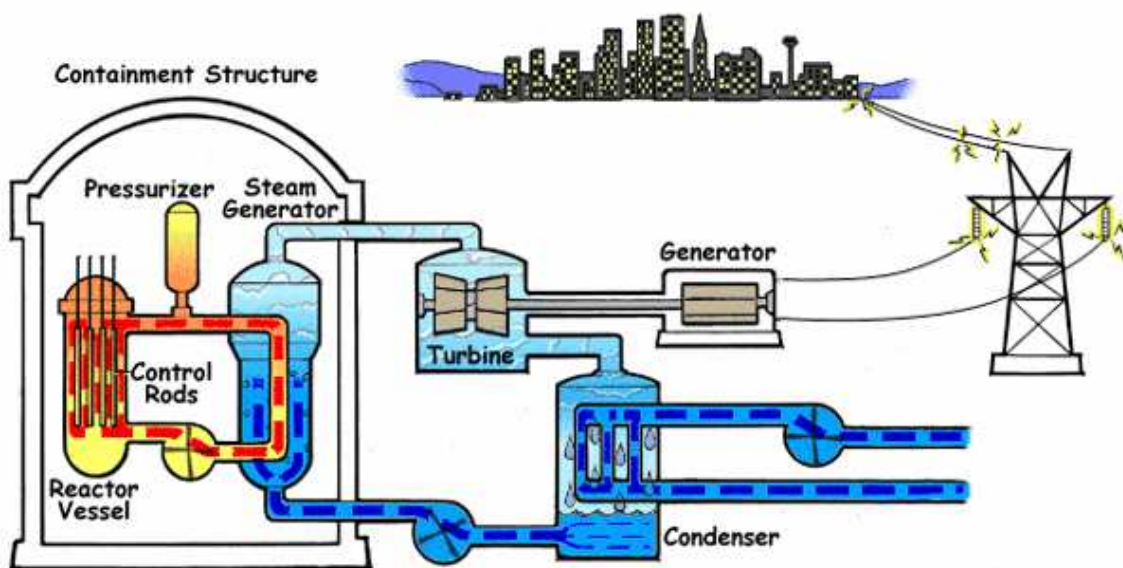
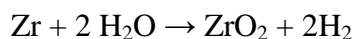


Fig. 2.5 Representação esquemática de um reator tipo PWR [9].

2.5 FORMAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS DE ZIRCÔNIO

As Ligas de zircônio aplicadas na fabricação do elemento combustível se encontram, em geral, submetidos a tensões mecânicas triaxiais, a diversos tipos de radiações (raios gama, nêutrons rápidos e térmicos) e ao ataque químico do refrigerante utilizado. Várias causas de degradação dos elementos combustíveis podem ser enumeradas, dentre elas, a precipitação de hidretos descrita é vista a seguir:

O fenômeno ocorre devido ao contato dos tubos construídos de ligas de zircônio com a água que retira o calor gerado pela fissão nuclear. Devido às condições críticas de operação no núcleo do reator (320°C e 160 atm), as ligas passam por um processo de corrosão, no qual se origina dióxido de zircônio na superfície do metal [10], conforme descrito pela Equação 2.1 a seguir:



Equação 2.2 – formação do dióxido de zircônio.

A absorção de quantidades de hidrogênio superiores ao limite de solubilidade leva à precipitação de hidretos. Estes possuem parâmetro de rede maior que o da matriz

e geram um campo de tensão que resulta na formação de trincas no metal. A perda de ductilidade é a principal consequência da formação dos hidretos, sendo este fenômeno o principal responsável pela fragilização das ligas de zircônio [10].

Uma vez excedido o limite de solubilidade ocorre à precipitação de hidretos o que pode ser calculado pelas seguintes equações [10]:

$$\text{TSS Dissolução} = 106446.7 \exp [-4328.67/T] - \text{equação 2.3}$$

$$\text{TSS Precipitação} = 138746.0 \exp [-4145.72/T] - \text{equação 2.4}$$

Três fases de hidretos de zircônio foram observadas [11]:

- A Fase Hidreto- δ ($\text{ZrH}_{1.53}$ a $\text{ZrH}_{1.66}$) é mais comumente observada para concentrações de hidrogênio até 1250 ppm. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, com parâmetro de rede aproximadamente 0,477 nm.
- A fase Hidreto- γ metaestável foi observada em pequenas quantidades quando a precipitação é um resultado de um arrefecimento rápido em concentrações baixas de hidrogênio.
- A fase Hidreto- ϵ ($\text{ZrH}_{1.66}$ a ZrH_2) é observada para concentrações muito altas de hidrogênio.

Sabe-se que o limite de solubilidade do hidrogênio no Zircônio α é de 0,07 a 550° C, conforme mostra o diagrama Zr-H, na figura 2.6. Pelo diagrama exibido temos duas formas alotrópicas de zircônio: Zr - α (hc) e Zr- β (ccc); duas fases estáveis de hidreto, hidreto- δ (cfc) e hidreto- ϵ (tfc) e uma fase metaestável, hidreto- γ (tfc), que pode existir em temperaturas mais baixas na região ($\alpha + \beta$) do diagrama. Verifica-se, portanto, uma que para H/Zr maior que 1,9 uma transformação $\delta - \epsilon$, que é uma transformação martensítica [12].

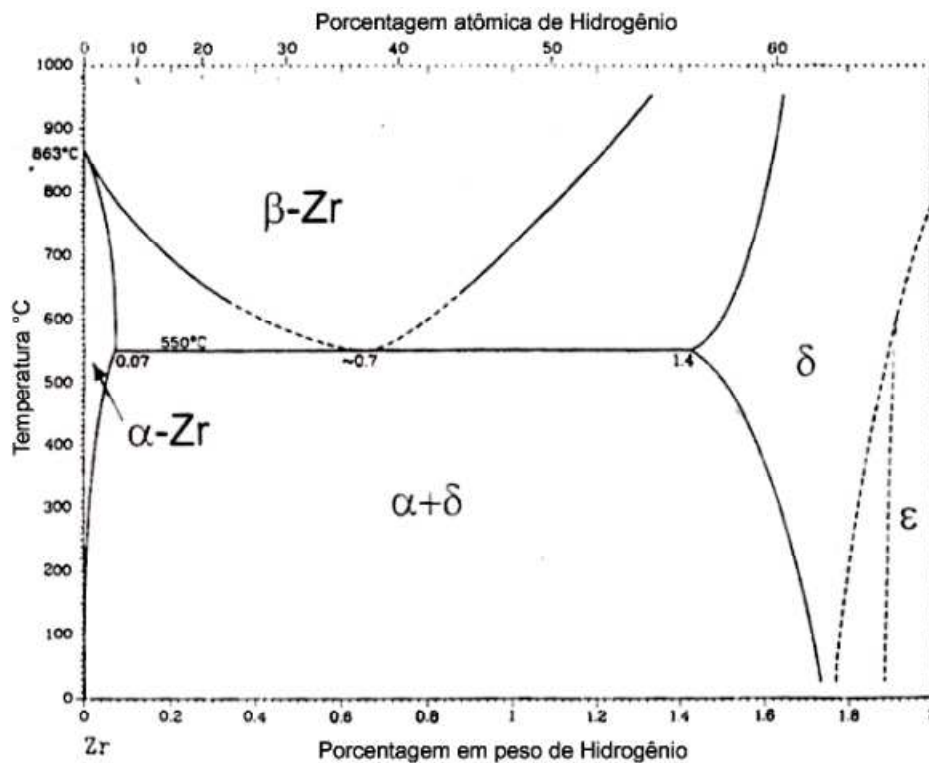


Fig 2.6 - Diagrama de fases Zr-H (Metals Hand Book)

Quanto à orientação os hidretos podem ser classificados como:

- Hidretos circunferenciais: são menos deletérios às propriedades mecânicas do Zircaloy. Por esse motivo, a fim de manter a integridade dos tubos em serviço, estes são fabricados de maneira a só possibilitarem formação desse tipo de hidreto, caso haja a formação de hidretos durante o uso. Isso é possível através de métodos de conformação e tratamentos térmicos controlados na fabricação dos tubos, que determinam a textura cristalográfica final [12]
- Hidretos radiais: são extremamente deletérios às propriedades mecânicas. Esses hidretos funcionam como pontos nucleadores de trincas: as trincas partem dos hidretos e, quando orientados radialmente, estas se propagam na espessura do material, levando à fratura prematura do tubo [12]. A figura 2.7 ilustra a orientação dos hidretos no Zircaloy-4.

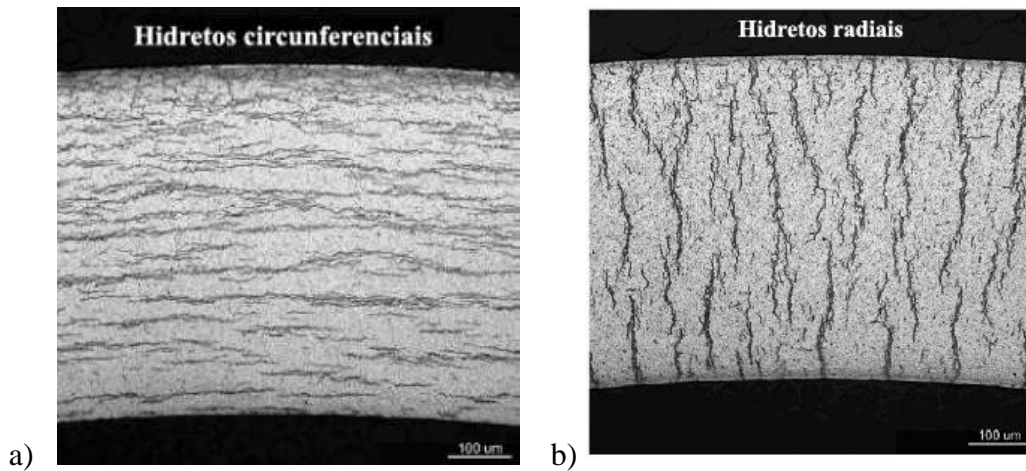


Figura – 2.7 a) hidretos circunferenciais; b) hidretos radiais [12].

Afigura 2.8 ilustra as direções radial, circunferencial (transversal) e Longitudinal nos tubos.

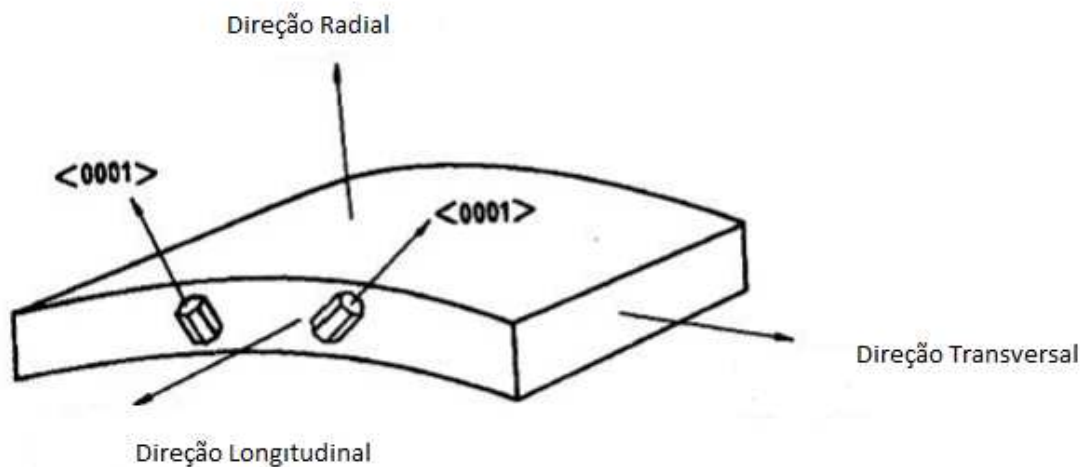


Fig. 2.8: Indicações das direções nos tubos.

O hidrogênio, por possuir uma eletronegatividade média, forma diferentes tipos de ligações com os elementos que ele interage. Sendo assim, ele pode aparecer como um ânion ou cátion em compostos iônicos, formar ligações covalentes, por exemplo, com o carbono, ou até se comportar como um metal para formar ligas ou compostos intermetálicos, os quais são chamados de hidretos [13].

Os defeitos cristalinos exercem considerável influência sobre o comportamento termodinâmico e a migração de solutos intersticiais, como o hidrogênio. Estes defeitos compreendem qualquer tipo de descontinuidade do reticulado cristalino de um metal puro, podendo ter características pontuais (lacunas, átomos solutos substitucionais, etc.), lineares (discordâncias) superficiais (contornos intergranulares, interfásicos, etc.) e volumétricas (trincas, bolhas). Devido à interação com os campos de deformação gerados pelos defeitos na rede cristalina - como discordâncias, lacunas e precipitados - o hidrogênio apresenta uma preferência por determinados interstícios vizinhos a estes defeitos, de forma que a ocupação destes sítios, chamados de sítios de captura, reduz a energia do sistema. Logo, pode-se dizer que os sítios de captura atraem os solutos intersticiais [13]. O que pode ser verificado na Figura 2.9.

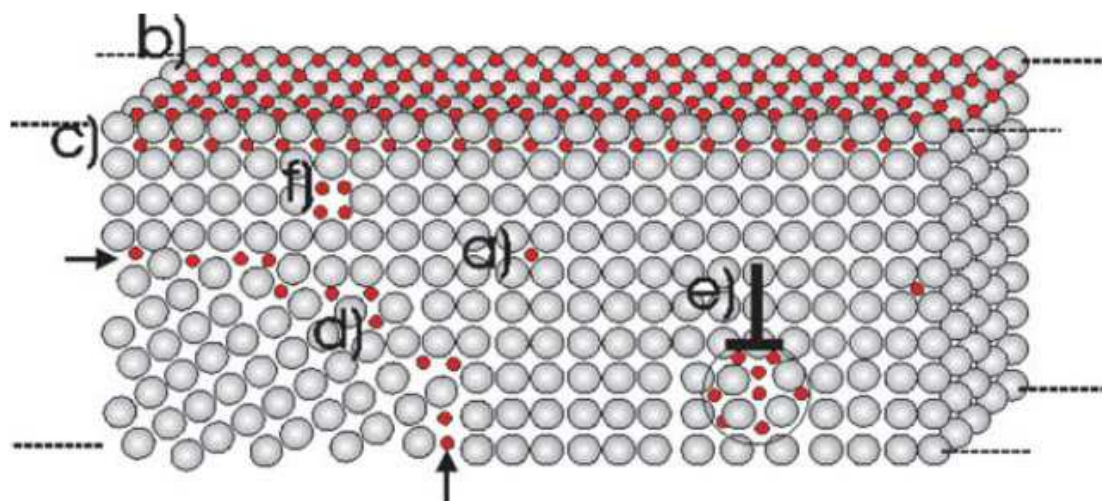


Fig. 2.9: Ilustração da segregação do hidrogênio nos diferentes tipos de defeitos, onde as esferas cinzas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos da rede cristalina e de hidrogênio. Em (a) é representada a ocupação dos sítios intersticiais; (b) e (c) mostram os átomos de H dissolvidos, respectivamente, em sítios superficiais e subsuperficiais; (d) representa a segregação do H nos contornos de grão; (e) ilustra a acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; finalmente, (f) mostra átomos de H aprisionados em uma lacuna. [13].

A superfície interior do revestimento em contato com o óxido de urânio e produtos de fissão a 400°C , enquanto a superfície exterior do revestimento está em contato com a água refrigerante em aproximadamente 350°C . O ambiente do reator, portanto, ocasiona uma reação de oxidação na superfície externa do revestimento e a consequente absorção de hidrogênio [14].

Embora a camada de óxido aja como uma barreira para o ingresso de hidrogênio, aproximadamente 15% do hidrogênio produzido na reação de oxidação é absorvido pelo revestimento. Quando a quantidade de hidrogênio excede o limite de solubilidade no zircônio (15 wt ppm a 200⁰C e 200 wt ppm a 400⁰C) ele precipita como hidreto de zircônio geralmente ZrH_{1,66} [15]. A figura 2.10 ilustra a reação de oxidação e absorção de hidrogênio.

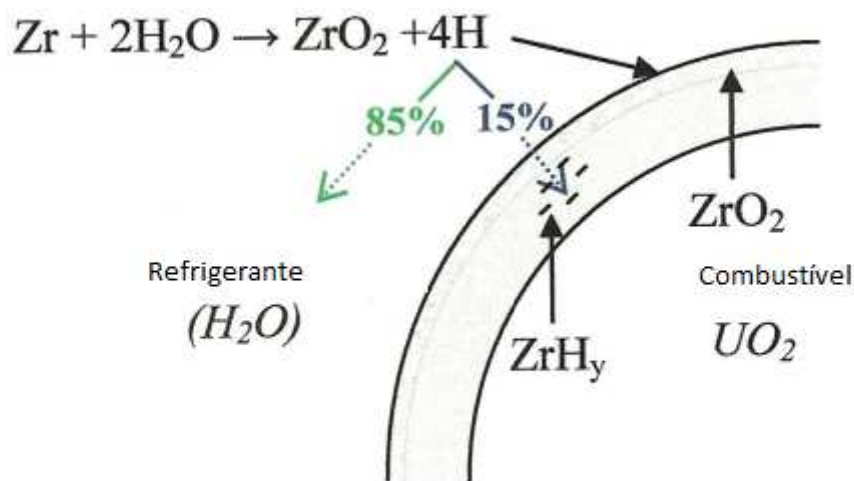


Fig 2.10 – Reação de oxidação e absorção de hidrogênio [15].

O efeito exato dos hidretos sobre a ductibilidade e o comportamento mecânico do material de revestimento depende da orientação dos precipitados de hidretos, que é função da textura, estado de tensão e temperatura [15]. A textura (distribuição de grãos preferida de uma particular orientação cristalográfica) de ligas de zircônio resulta de processos de fabricação do material. A textura resultante provoca na maioria dos hidretos orientação na direção circunferencial do revestimento conforme indicado na figura 2.10 [15].

O gradiente de temperatura entre as superfícies externas e internas, leva a precipitação preferencial na superfície externa do revestimento, formando uma densa camada de hidretos rim, conforme pode ser verificado na figura 2.11.

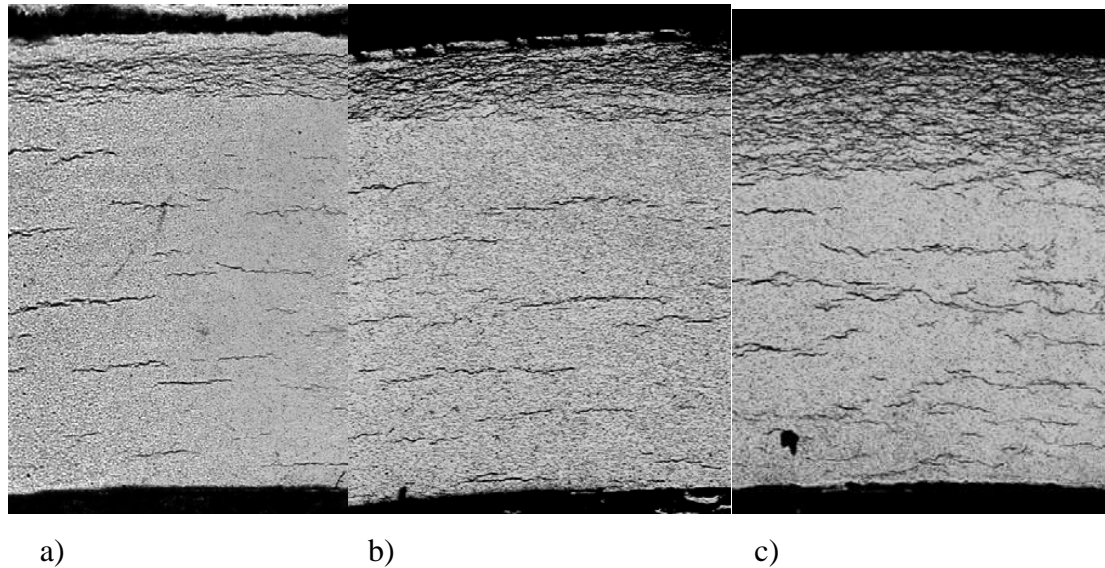


Fig. 2.11: Micrografias exibindo a microestrutura e distribuição dos hidretos nos tubos de revestimento de zircloy – 4 com camadas de hidretos de (a) 80, (b) 100, e (c) 180 μm [16].

Por causa da presença de hidrogênio na forma de camadas de hidretos pode haver efeitos prejudiciais às propriedades mecânicas das ligas de zircônio, a quantidade, orientação e distribuição de hidrogênio nas ligas de zircônio é o fator chave para o surgimento de defeitos. Felizmente, a orientação preferencial (camadas de hidretos na direção circunferencial dos tubos durante o serviço é muito mais benigna que hidretos na direção radial, uma vez que estes são pontos nucleadores de trincas.

A figura 2.12 ilustra as orientações consideradas para a configuração de tubos de revestimento de dióxido de urânio.

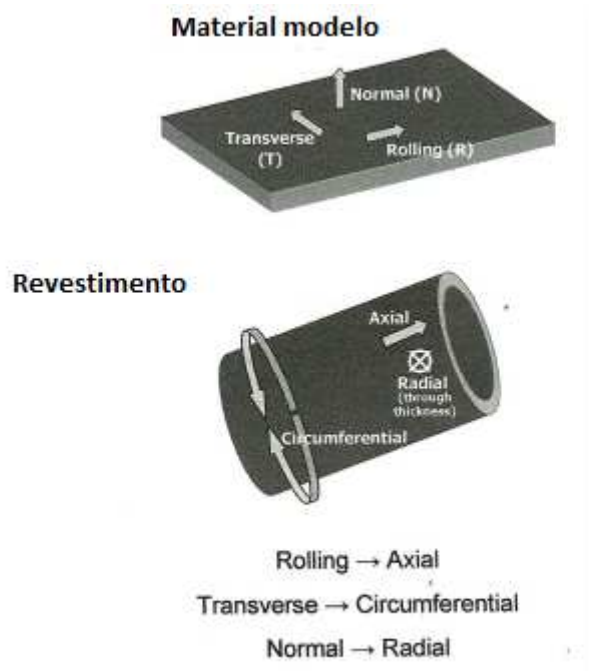
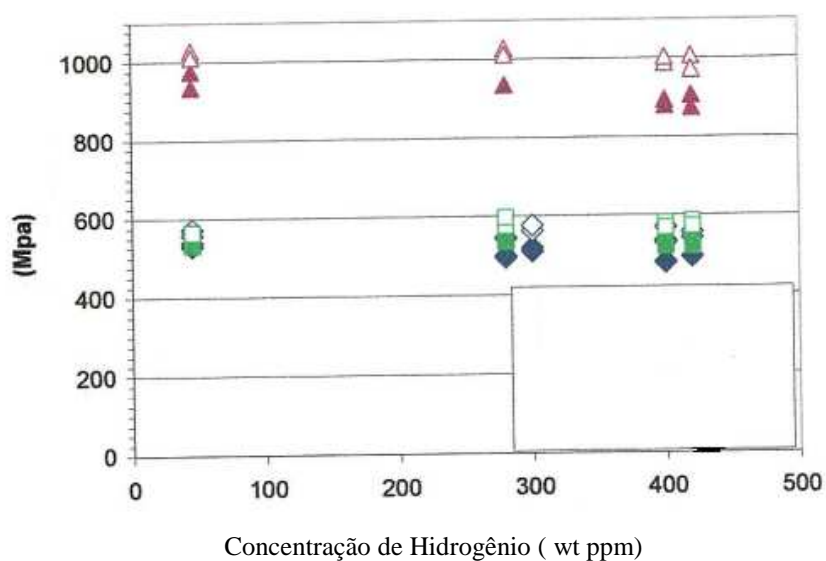


Fig – 2.12 – Orientações em tubos de revestimento[17].

A orientação do eixo de tensão tem um efeito significativo sobre a magnitude da tensão de escoamento. Amostras hidrogenadas e deformadas ao longo da tensão normal têm uma tensão de escoamento aproximadamente duas vezes maior que a tensão de escoamento nas direções de laminação e transversal [17], característica de uma redução na ductibilidade, devido ao aumento do teor de hidrogênio associado ao comportamento anisotrópico das ligas de zircônio, conforme pode ser mostrado no gráfico 2.



◆ Direção Axial; ◇ Direção axial; ■ Direção transversal; ▲ Direção normal; △ Direção normal

Gráfico – 2.1 – Efeito da hidrogenação e direção na ductibilidade do Zircaloy – 4 [17].

2.6 TRANSIÇÃO DÚCTIL – FRÁGIL

A aparência da superfície da falha é um indicativo da natureza da fratura. No caso de fraturas dúcteis essa superfície aparece fibrosa ou opaca (ou de carácter de cisalhamento). De maneira contrária, superfícies totalmente frágeis possuem textura granular (brilhosa) (ou de carácter de clivagem). Ao longo da transição dútil – frágil, existirão características de ambos os tipos. Nem todas as ligas metálicas apresentam a transição dútil – frágil as ligas que apresentam estrutura cristalina CFC permanecem dúcteis mesmo a temperaturas extremamente baixas, no entanto, as ligas com estrutura CCC e HC, como por exemplo as ligas de zircônio, experimentam esse tipo de transição [18].

Uma falha dúctil sob tensão de tração envolve três etapas [18]:

- Inicialmente o corpo de prova estrangula-se formando cavidades na região estrangulada;
- Uma cavidade torna-se eventualmente o suficiente grande para alargar-se e estender-se rapidamente na seção transversal;
- Finalmente a fratura originada espalha-se na superfície seguindo uma direção inclinada de 45° em relação ao eixo de tração. O Resultado é a chamada fratura taça cone como mostra a figura 2.13.

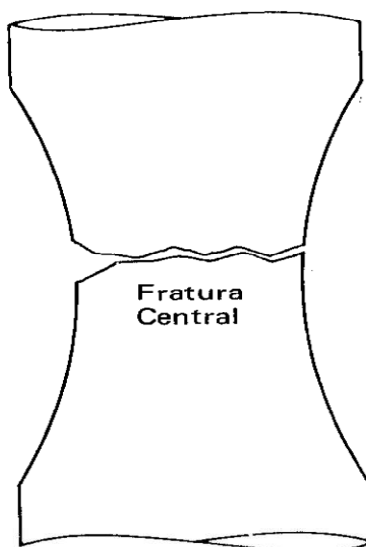


Fig.2.13 Representação esquemática de uma fratura dúctil em taça cone [18].

A fratura frágil, ao contrário do que ocorre com a fratura dúctil não necessita de deformação plástica para que uma fissura se propague até ocorrer a fratura. Uma fratura frágil é caracterizada pela separação normal em relação ao eixo de tração, sem qualquer estrangulamento aparente na seção de ruptura como mostra a figura 2.14 [18].

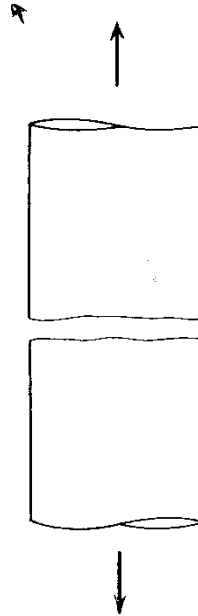


Fig.2.14 – representação esquemática de uma fratura frágil [18].

A precipitação dos hidretos é deletéria às propriedades mecânicas da liga, quanto maior a concentração de hidrogênio na liga, menor a tenacidade à fratura. Ensaios de impacto Charpy realizados em ligas Zr-1,6Sn demonstram claramente essa dependência: a temperatura de transição dúctil-frágil aumenta progressivamente com o aumento da concentração de hidrogênio, como mostra a figura 2.15 [19].

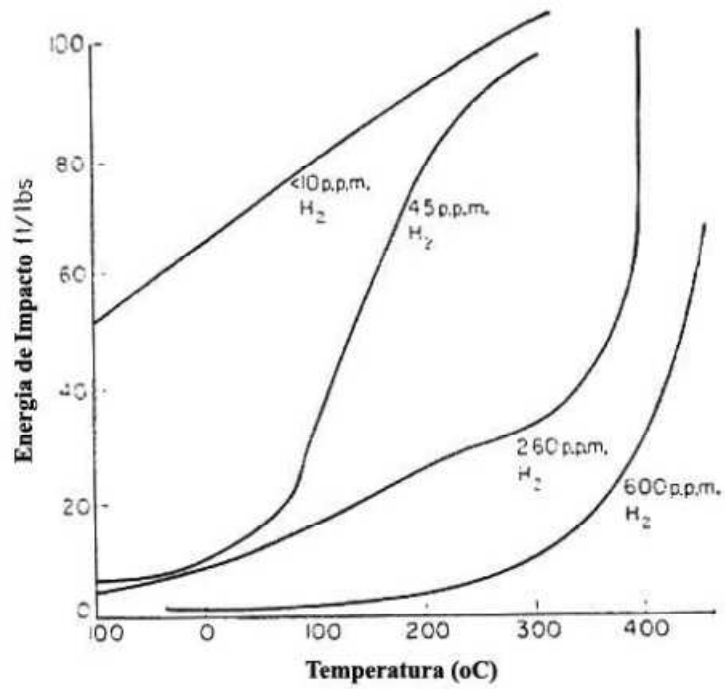
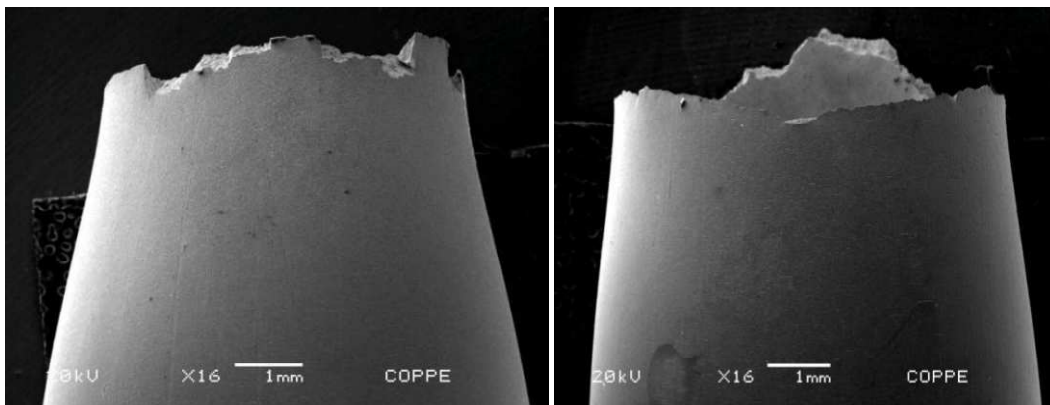


Fig. 2.15- Efeito da concentração de hidretos na ductibilidade de ligas de zircônio [20].

A figura 2.16 exibe o efeito da formação dos hidretos na transição dútil-frágil, onde pode-se perceber, pela superfície de fratura, uma fratura frágil, quando uma amostra tubular foi hidrogenada por hidrogenação gasosa durante 96h. É verificada a ausência de empescossamento [20].



a)

b)

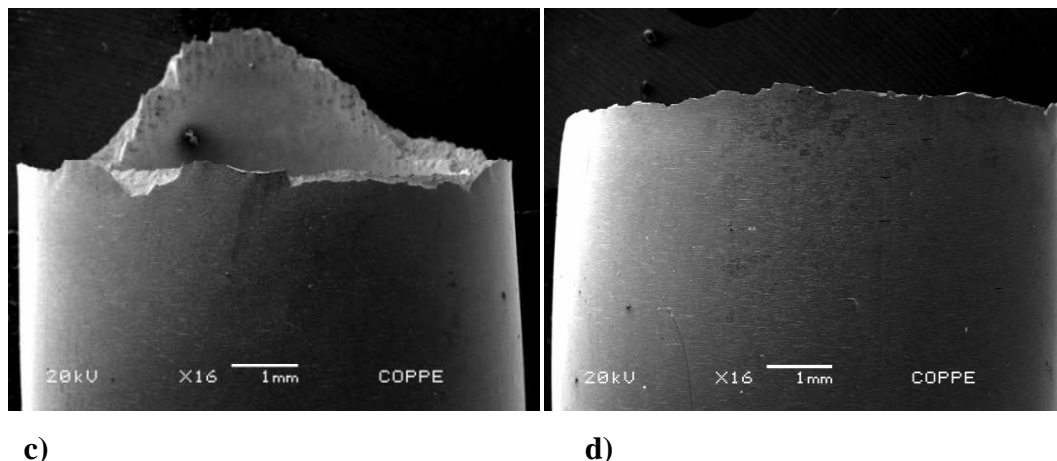


Fig. 2.16 – Intenso empescoçamento na liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (a) como recebida e (b) hidrogenada por 48 h, (c) empescoçamento bastante restrito na amostra hidrogenada por 72 h e (d) ausência de empescoçamento na amostra hidrogenada por 96 h [20].

2.7. PROCESSO DE DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO

A precipitação de hidretos de zircônio é uma função complicada da solubilidade do hidrogênio, da concentração, estado de tensão, e da temperatura [21].

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis. A contaminação pelo hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e a fabricação ou posteriormente em serviço [22].

A difusão do hidrogênio nos metais e em suas ligas pode ocorrer na forma atômica e, devido ao hidrogênio possuir raio atômico muito pequeno, sua presença é facilitada em solução sólida na estrutura cristalina metálica. Além disso, sua movimentação por difusão (como um próton) no estado sólido se dá com relativa facilidade, mesmo em temperaturas baixas. Assim, qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície do metal poderá resultar em absorção pelo mesmo. Grande parte deste elemento, no entanto, tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás. A fração que penetra no metal é então determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio como sulfeto, cianeto e arsênico, e pela extensão da superfície do metal exposta ao hidrogênio [22].

A presença de hidrogênio nos metais e ligas metálicas prejudica suas propriedades, uma vez que mesmo em pequenas quantidades, este elemento apresenta

uma tendência a segregar em defeitos, atingindo concentrações localmente elevadas [22]. A acumulação do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. Para um material submetido à corrosão sob tensão, a região onde a trinca vai nuclear é aquela onde a tensão trativa resultante será máxima. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes em serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio.

São fragilizados de forma irreversível os metais que possuem uma fase não-metálica, dispersa, e que são atacados pelo hidrogênio à alta temperatura. O hidrogênio reage com a fase não-metálica no interior do metal, gerando produtos gasosos que produzem grande pressão e são capazes de dilatar os locais das inclusões, formando grandes vazios internos ou migrando e se concentrando em regiões onde há defeitos na estrutura cristalina. Criam-se então falhas internas que destroem a continuidade do metal ou liga, mas que também agem como intensificadores das tensões aplicadas e geradores de tensões internas adicionais. Um por exemplo é a reação com a cementita formando metano ($\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{H} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{CH}_4$) [22].

Nestas condições, as tensões não podem ser absorvidas pelo material devido à deformação plástica em torno das trincas e vazios, ocorrendo microfissuras com subsequente falha do material. Frequentemente observa-se a formação de bolhas, que são atribuídas ao empolamento induzido pelo hidrogênio. Vê-se, portanto, que o hidrogênio pode gerar suas próprias tensões internas provocando ruptura, independente de solicitações externas ou internas devido a tratamentos térmicos ou outros, tendo-se então o trincamento induzido pelo hidrogênio (do inglês *hydrogen induced cracking*).

Por fim, tem-se a fragilização ocasionada pela precipitação de hidretos nos metais que formam tais compostos. Tais precipitados, geralmente, introduzem uma distribuição de partículas frágeis através do metal. Além disso, sua precipitação pode ser acompanhada de mudanças de volume que geram tensões internas iniciadoras de trincas que se propagam com facilidade nos metais em questão. Esse tipo de fragilização cresce com o aumento da velocidade da solicitação mecânica (22).

O hidrogênio pode se encontrar sob diferentes formas na estrutura dos metais. Por exemplo, o hidrogênio pode se apresentar sob a forma atômica, ou ligado a defeitos, quando em solução sólida, em alguma cavidade interna exercendo pressões neste caso

ao formar gases, e/ou interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica H^+ , formando gás H_2 ou CH_4 , que tensiona o material internamente [23]. Estes sítios são chamados aprisionadores de hidrogênio.

O processo de absorção do hidrogênio, de maneira geral, pode ser dividido em quatro etapas [24], conforme ilustrado na figura 2.17:

- I) Adsorção física do gás H_2 na superfície metálica;
- II) Dissociação do H_2 , originando hidrogênio dissolvido;
- III) Penetração através da superfície;
- IV) Difusão no metal.

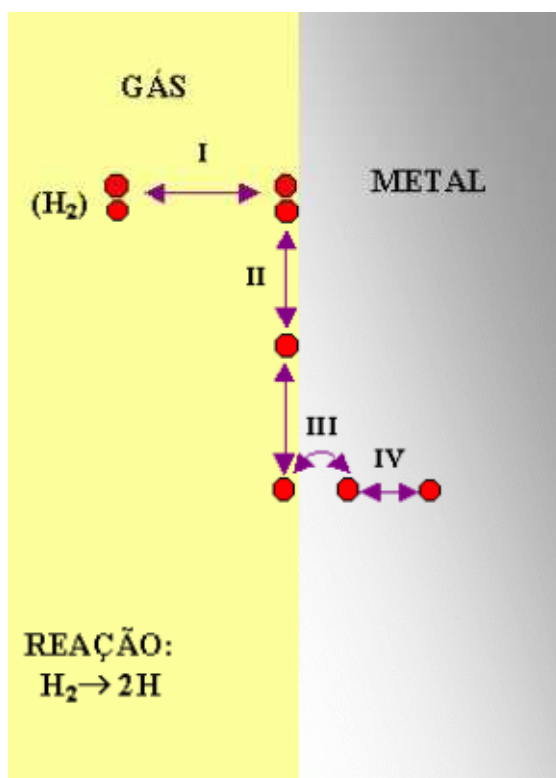


Fig.2.17 – Processo de absorção de hidrogênio [24]

Os sítios citados são locais da rede cristalina, de alta energia que atraem o hidrogênio. Quando ligado a eles, o hidrogênio diminui a energia total do sistema [24]. São eles: lacunas, discordâncias, contornos de grão, vazios e precipitados.

Os precipitados do tipo fases de Laves, como o $Zr_2(Fe,Ni)$, $Zr(Fe,Cr)_2$ existentes no *Zircaloy-2* e no *Zircaloy-4*, também absorvem considerável quantidade de hidrogênio e são poderosos sítios aprisionadores [25]. A tabela 2.3 relaciona as principais ligas de zircônio com os precipitados formados e suas respectivas estruturas cristalinas.

Tabela – 2.3: Ligas de Zircônio e precipitados [25].

LIGA	COMPOSIÇÃO DO PRECIPITADO	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETROS DE REDE (nm)
Zircaloy-4	$Zr(Cr,Fe)_2$	hcp C14 ou fcc C15	a=0.501, c=0.822; a=0,719.
	Zr_3Fe	ORTORRÔMBICA	a=0.332,b=1.10 c=0.88
Zircaloy-2	$Zr(Cr,Fe)_2$	hcp C14 ou fcc C15.	a=0.501,c=0.822; a =0,719.
	$Zr_2(Ni.Fe)$	bct	a=0.69 e c=0.53
ZIRLO	$ZrNbFe$	hcp C14	a=0.54 e c=0.87
	$\beta-Nb$	bcc	a=0.331
M5	$\beta-Nb$	bcc	a=0.331

As figura 2.18, 2.19, 2.20, 2.21 e 2.22 evidenciam a distribuição de precipitados nas liga M5, Zirlo, Zr-1Nb e Zircaloy-4.

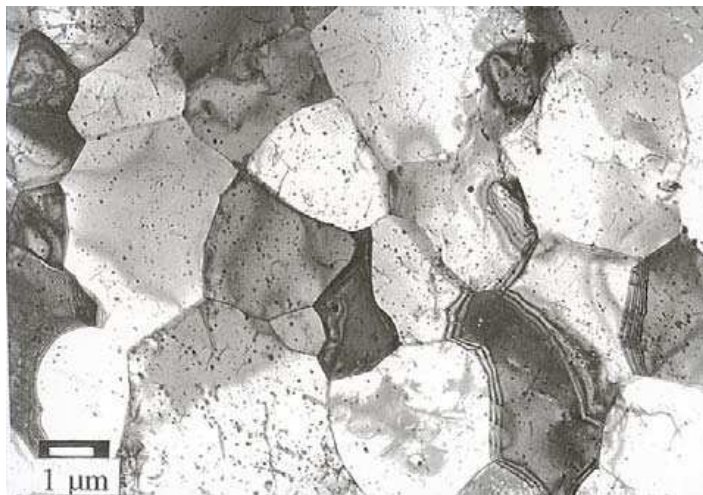


Fig. 2.18 - Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga M 5.[26].

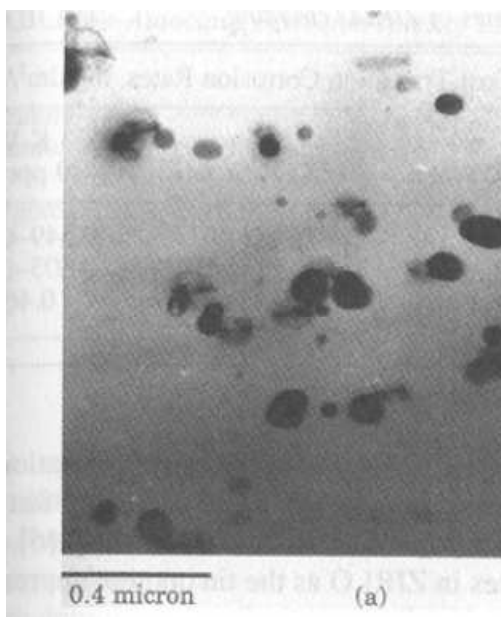


Fig. 2.19 - Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zirlo. [26].

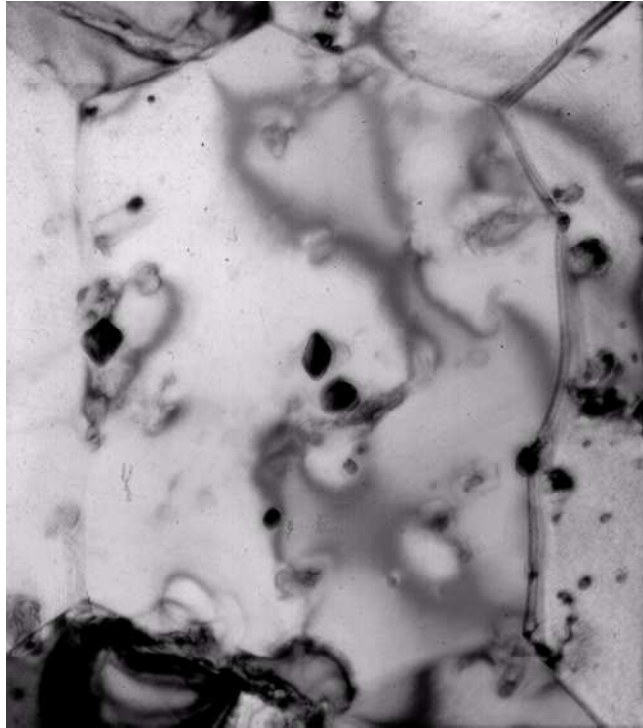


Fig. 2.20 - Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zircaloy-4 [26].

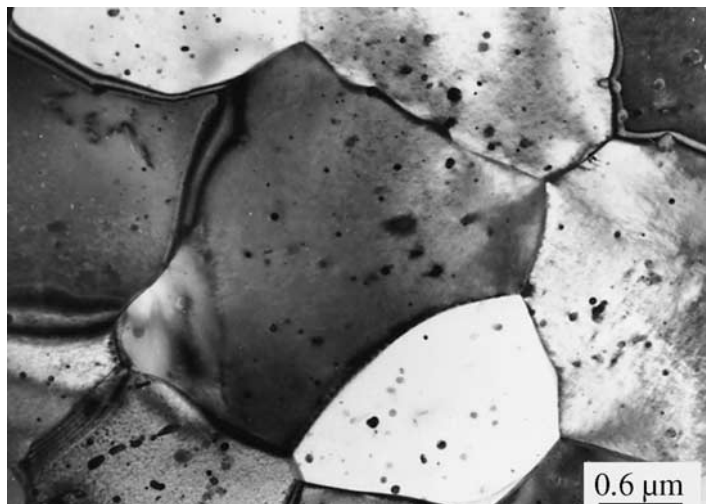


Fig. 2.21 - Micrografia evidenciando as duas fases em uma liga Zn – 1 Nb – MET [26].

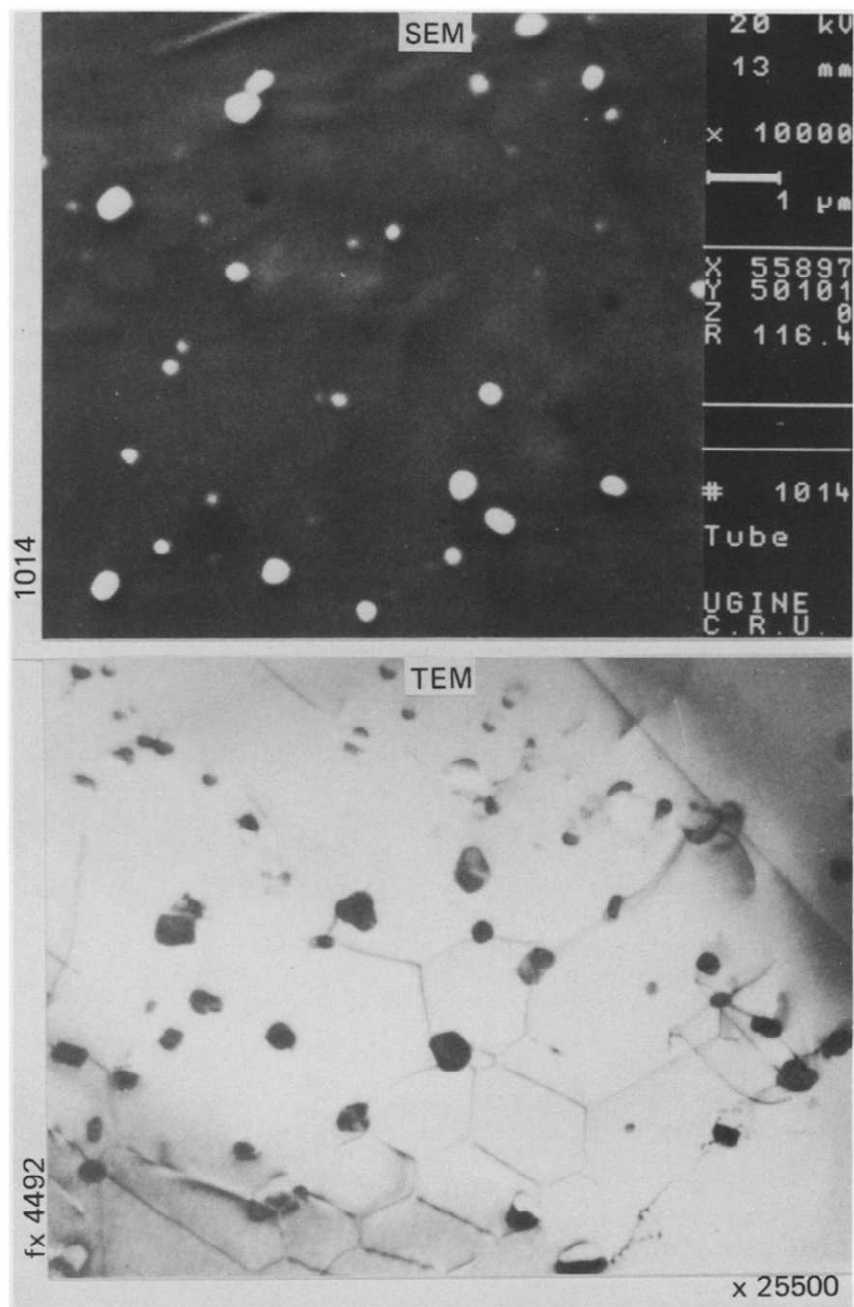


Fig. 2.22 - Micrografia por transmissão de elétrons evidenciando a distribuição de precipitados na liga Zircaloy -4 [26].

Zircaloy utilizado em reatores PWR para diâmetros de precipitados acima de 0,2 microm, enquanto uma melhor resistência à corrosão é verificada para diâmetros menores que 0,1 microm para reatores tipo BWR.[26].

2.8 CARACTERIZAÇÃO

A identificação de fases, composição química, tamanho de grãos, contornos de grão, precipitados (número e tamanho), tamanho de partículas é fundamental para a caracterização dos materiais, dentre as técnicas utilizam-se:

- Difração de Raios x
- Difração de elétrons Retroespalhados

2.8.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de dispersá-la e possuem espaçamentos compatíveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fases específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos [27], conforme mostra a figura 2.23.

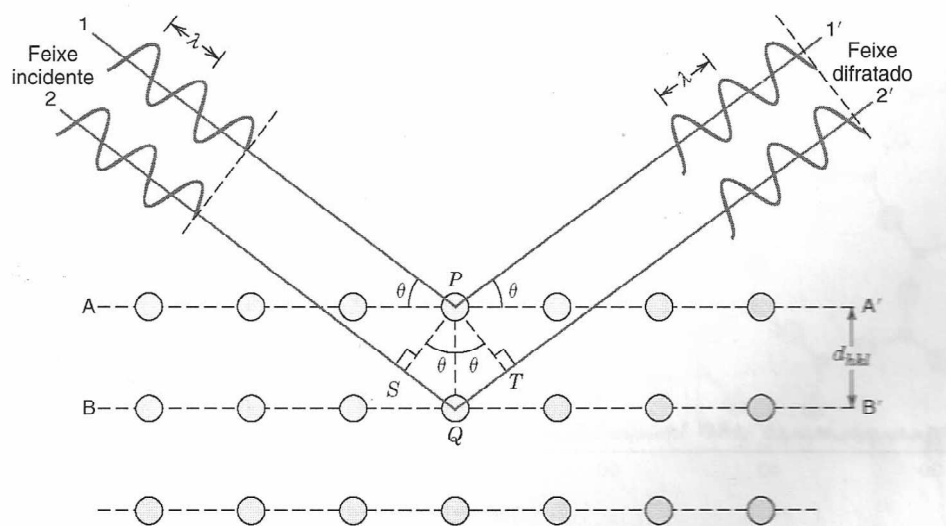


Fig 2.23 – Representação esquemática da difração de Raios X (27).

Caso a diferença entre os comprimentos das trajetórias seja igual a um inteiro de comprimento de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' irá ocorrer em um ângulo θ em relação aos planos. Isso é a condição para a refração, logo pela Lei de Bragg, temos:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta - \text{Equação 2.5.}$$

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} - \text{Equação 2.6.}$$

Algumas aplicações clássicas da difração de Raios X são: a identificação de fases pela cristalografia, determinação da quantidade de fases, determinação da textura cristalográfica, determinação do tamanho das partículas que é determinado pela fórmula de Scherrer, que mostra que o alargamento dos picos de difração é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, no entanto, essa técnica só é eficaz para partículas menores que aproximadamente 2000 Å ou 1000 Å, mas faz-se necessário isolar o efeito das microtensões, uma vez que causam o efeito de alargamento dos picos de difração [28].

A identificação de uma fase é feita por comparação com fichas que contêm a posição (ângulo de difração ou espaçamento interplanar) e a intensidade relativa dos picos de difração. O IDCC (*International Centre For Diffraction Data*) mantém um arquivo com cerca de 30.000 fichas. Quando a amostra analisada contém mais duas fases é necessário associar cada pico de difração as suas respectivas fases e planos (indexação) [28].

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na figura 2.24, analisamos o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas [29].

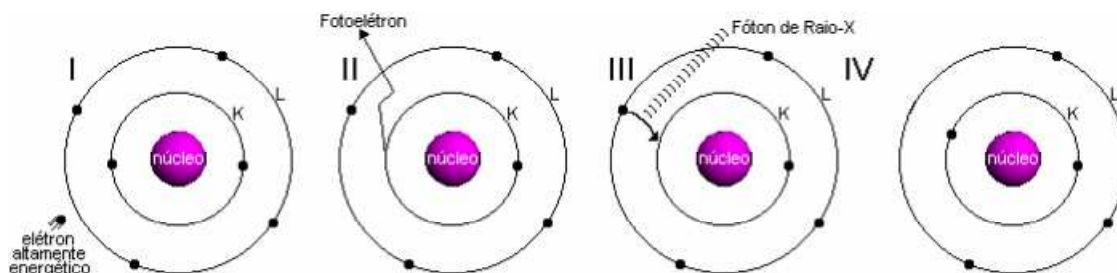


Fig. 2.24 – Produção de Raios X a Nível atômico [29].

A energia do fóton emitido equivale a diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação $K\alpha_1$, teríamos $E_{\text{fóton}} = \phi_K - \phi_{LIII}$. Com essa energia, podemos então tirar o comprimento de onda através da equação $\lambda = hc / (\phi_K - \phi_{LIII})$. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. A tabela 2.3 mostra os comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de Raios-X [29].

Tabela 2.4: Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de Raios X. [29].

Elemento	$K\alpha_1$ (Å)	$K\beta_1$ (Å)
Cu	1.54056	1.39221
Mo	0.70930	0.63228
Cr	2.28970	2.08487
Co	1.78896	1.62079
W	0.20901	0.18437
Ni	1.65791	1.50013
Fe	1.93604	1.75661

Na figura 2.25 são apresentados os difratogramas do zircônio metálico e da amostra de zircônio esponja.

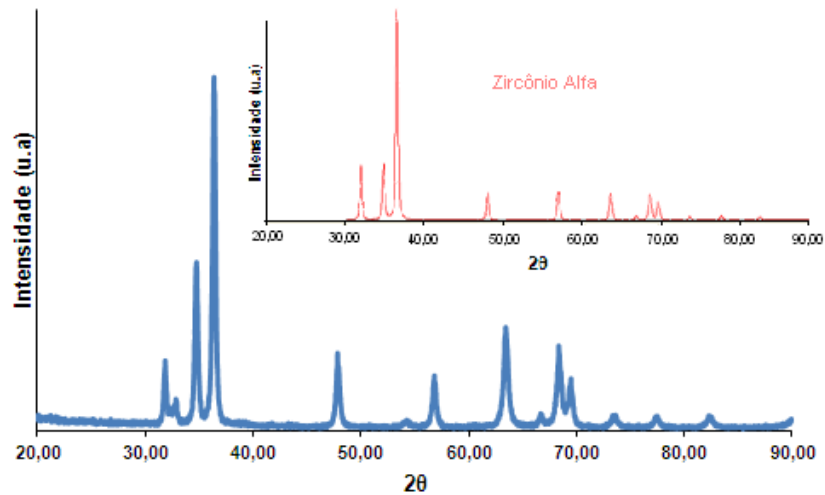


Fig. 2.25 – Difratoograma da amostra de zircônio esponja [30].

Comparação o resultado obtido de difratograma de raios X do zircônio esponja com o de padrão do zircônio metálico por meio do uso do software *Crystallographica Search Match*, verificando que o material apresenta Zr na fase alfa, estável até 862°C com estrutura hexagonal compacta [30].

A difração de Raios X por luz síncrotron foi utilizada no trabalho de Daum 2010 (31) a fim de determinar os tipos de hidretos formados, conforme pode ser verificado no difratograma da figura 2.26 [31].

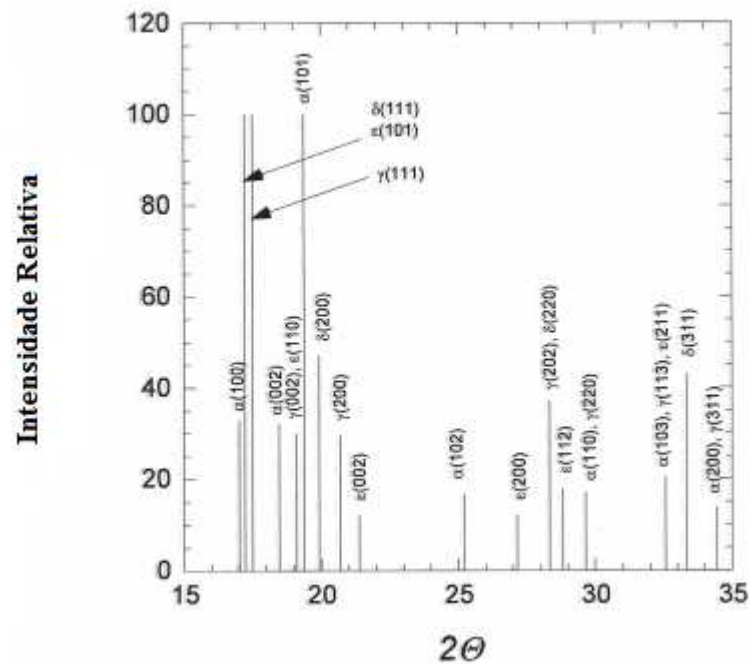


Fig.2.26 - Difratoograma indicando os picos de hidretos ϵ , δ e γ e a matriz α [31].

Vale ressaltar que para o Zr - α (h k l) foi reduzido a (h k l) assumindo que $h + k = -l$ e os picos de difração foram baseados no *Power Difracion Files* conforme evidenciado na tabela 2.5 a seguir.

Tabela – 2.5: Propriedades de várias fases de hidretos presentes no Zircaloy -4 [11].

FASE	PDF Nos.	Zr H _x , onde x = (% em Peso)	Estrutura	a (Å)	c(Å)
Zr - α	00-005-0665	0	Hexagonal	3.232	5.147
Hidreto - γ	00-034-6900	1.09	Tetragonal	4.596	4.969
	03-065-6223	1.09	Tetragonal	4.586	4.948
Hidreto - δ	00-034-0649	1.80	Cúbica	4.781	-
	01-071-4972	2.16	Cúbica	4.777	-
	03-065-6972	1.77	Cúbica	4.777	-
Hidreto - ϵ	00-036-1339	1.80	Tetragonal	4.938	4.506
		1.85	Tetragonal	4.962	4.467
		1.90	Tetragonal	4.973	4.454
	00-036-1340	1.85	Tetragonal	4.962	4.467
		1.90	Tetragonal	4.973	4.454
		1.95	Tetragonal	4.979	4.451
		2.16	Tetragonal	5.000	4.445

No trabalho de Choi *et al.*[32] também fora utilizado difração de raios X para a caracterização do Zircaloy - 4 e dos hidretos, onde os mesmos foram obtidos a partir da hidrogenação eletrolítica a altas temperaturas, conforme verificado nas figura 2.27 e 2.28.

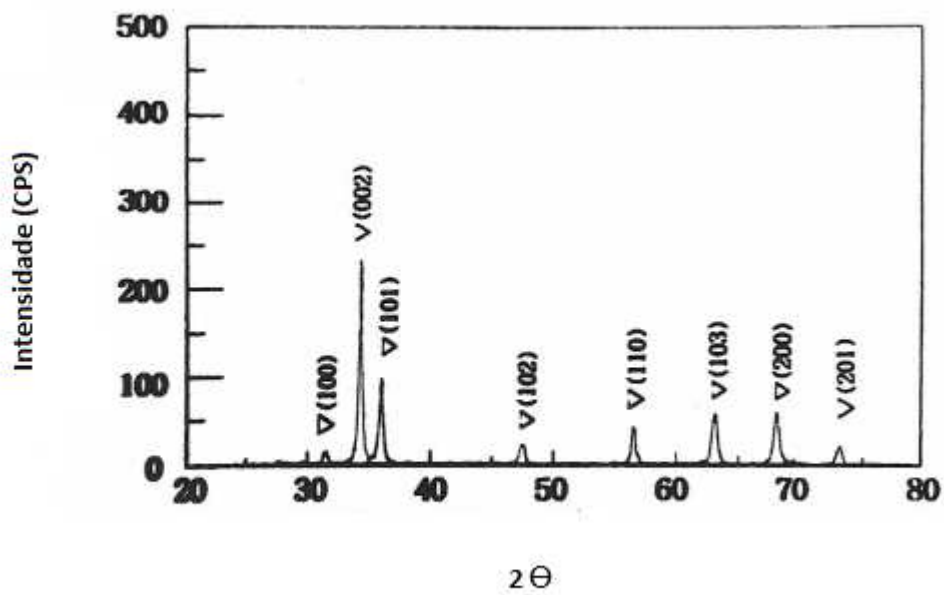


Fig. 2.27 – Zircaloy não hidrogenado de Choi et. al [32].

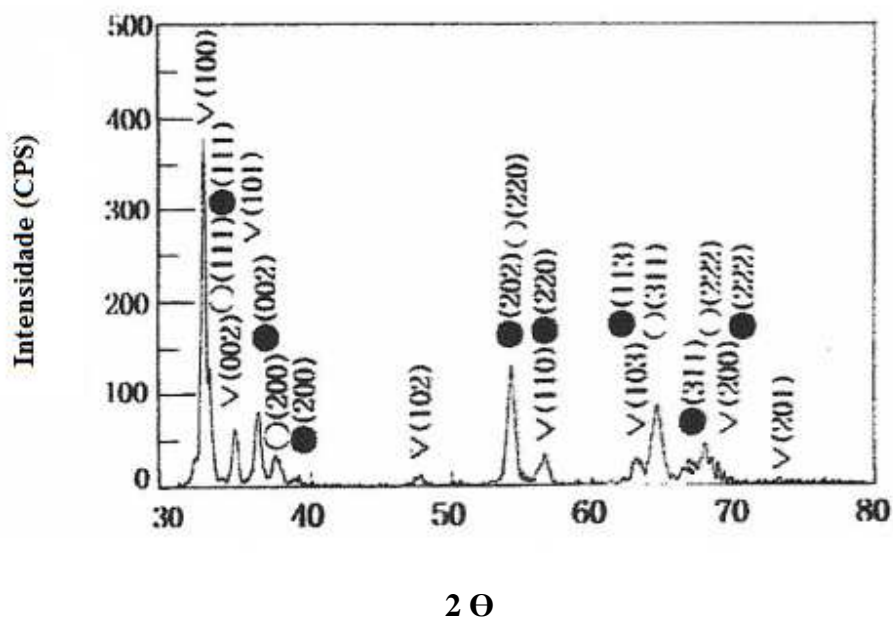


Fig.2.28 – Zircaloy – 4 hidrogenado. ○: δ – ZrH_{1,6}; ●: γ – ZrH; ∇: Zr. [32].

2.8.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS – EBSD

Através dessa técnica é possível verificar as duas fases, matriz e hidretos formados conforme verificado nas figuras 2.29 e 2.30.

Segundo Quin *et al.* [33] a fase δ é mais comum que as fases γ e ϵ , nas condições de operação de uma reator nuclear. A maioria dos hidretos são intergranulares e obedecem a seguinte relação de orientação com a matriz de zircônio $(0\ 0\ 1)_{Zr-\alpha} // \{1\ 1\ 1\}_{\delta-ZrH_{1,66}}$, o que pode ser verificado por EBSD conforme evidenciado no citado trabalho.

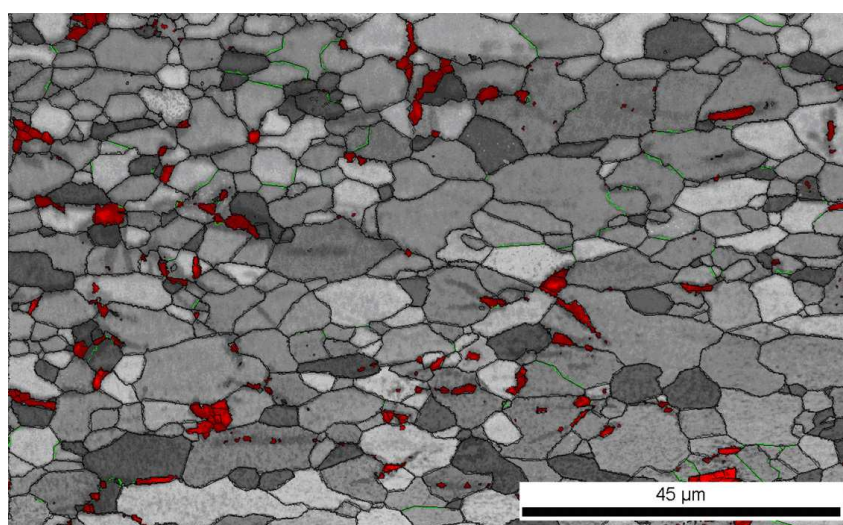


Figura 2.29 – Resultados experimentais do EBSD evidenciando a formação dos hidretos ao longo dos contornos de grãos [33].

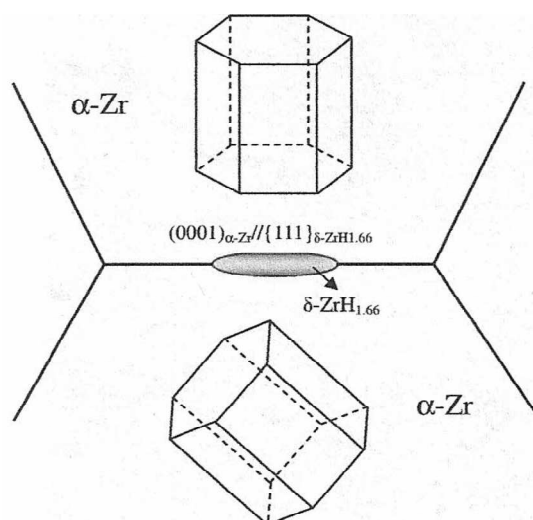


Fig. 2.30 - Representação esquemática da formação dos hidretos nos contornos de grãos em uma matriz de zircônio [33].

2.10 DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM LIGAS DE ZIRCÔNIO

Contornos de grãos, defeitos microestruturais, tais como precipitados e vazios, bem como elementos de liga e camadas de óxidos, podem afetar o efeito da difusão de em ligas de zircônio. Lee *et al* [38] fizeram testes de permeação em ligas de Zircaloy-4 e Zircaloy-4 modificados (0,5 Sn - 0,1 Nb - 0,2O - Zr e 0,01 Si - Zr) e verificaram que a difusão de hidrogênio é menor para as ligas de Zircaloy-4 (0,5 Sn - 0,1 Nb - 0,2O - Zr) que Zircaloy-4 e 0,01 Si-Zr, respectivamente, portanto, os elementos de liga Nb, O e Si afetam a absorção de hidrogênio, ainda segundo Lee *et al.* [38], os defeitos microestruturas funcionam como armadilhas para a captura de hidrogênio. Em seu experimento as amostras de Zircaloy-4 e Zircaloy-4 modificado sofreram oxidação por água a uma temperatura de 360⁰C pressão de 18,5 MPa, durante 150 dias em autoclave, e tendo os seguintes resultados no que concernem a difusão e a solubilidade:

Tabela – 2.6: Difusão e solubilidade de hidrogênio em ligas de zircônio depois de 150 dias a uma temperatura de 298 K [38].

Amostra	Difusividade (cm ² /s)	Solubilidade (mol/cm ³)
#1 (Zry-4)	1,51 x 10 ⁻⁸	4,76 x 10 ⁻⁵
#2(1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.1O-0.01Si-Zr)	1,49 x 10 ⁻⁸	3,20 x 10 ⁻⁵
#3 (0.5Sn-0.1Nb-0.1Fe-0.2Cr-0.2O-Zr)	1,26 x 10 ⁻⁸	3,48 x 10 ⁻⁵

A tabela-2.7 evidencia a relação entre a difusão e os defeitos microestruturais.

Tabela - 2.7: Comparação do coeficiente de difusão com o tamanho médio do grão área de fração de precipitados e fração de fase tetragonal em ligas de zircônio a 298 K. [38].

Amostra	Difusividade (cm ² /s)	Tamanho médio de grão (µm)	Área de fração de precipitados (%)	Fração de fase tetragonal (%)
#1 (Zry-4)	1,51 x 10 ⁻⁸	17,6	2,0	10,9
#2 (1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr- 0.1O-0.01Si-Zr)	1,49 x 10 ⁻⁸	14,8	2,2	12,0
#3(0.5Sn-0.1Nb-0.1Fe- 0.2Cr-0.2O-Zr)	1,26 x 10 ⁻⁸	20,3	2,7	15,3

Observa-se, portanto, pelo experimento de Lee *et al* [38], que quanto maiores o tamanho médio grão da matriz, o percentual da área de precipitados e a fração de fase tetragonal, menor será a taxa de difusão, o que é verificado para a terceira liga. No entanto, sabe-se que os precipitados são fortes aprisionadores de Hidrogênio, isso faria aumentar a taxa de difusão e no experimento tem-se uma diminuição da taxa de difusão, o que deve ser explicado pelo tamanho do grão e pela fase tetragonal do óxido formado.

Devido à 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, tal transformação é martensítica e ocorre de forma adfusional. 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 [39]. Quando a concentração de hidrogênio ultrapassa o limite de solubilidade, há precipitação de hidretos, fragilizando o material.

As equações 2 e 3 foram obtidas a partir de testes de permeação eletromecânica, pelo método de Devanatan, realizados com carregamento eletrolítico de hidrogênio em amostras de zicaloy-4, conforme gráfico 2.2, considerando a situação de estado estacionário (40)

$$Deff = L^2 / 6 t_L$$

Equação – 2.7: Coeficiente de Difusividade

Onde:

L – espessura da amostra (cm)

D_{eff} – coeficiente de difusividade (cm / s^2)

t_L – tempo necessário para atingir a permeação de 63 % de hidrogênio.

E a difusividade C_0 é determinada pela seguinte equação:

$$C_0 = J_{\infty} L / D_{eff}$$

Equação – 2.8: Solubilidade do hidrogênio na amostra

Onde:

C_0 – solubilidade (mol / m^3)

J_{∞} - ($\mu A / cm^2$)

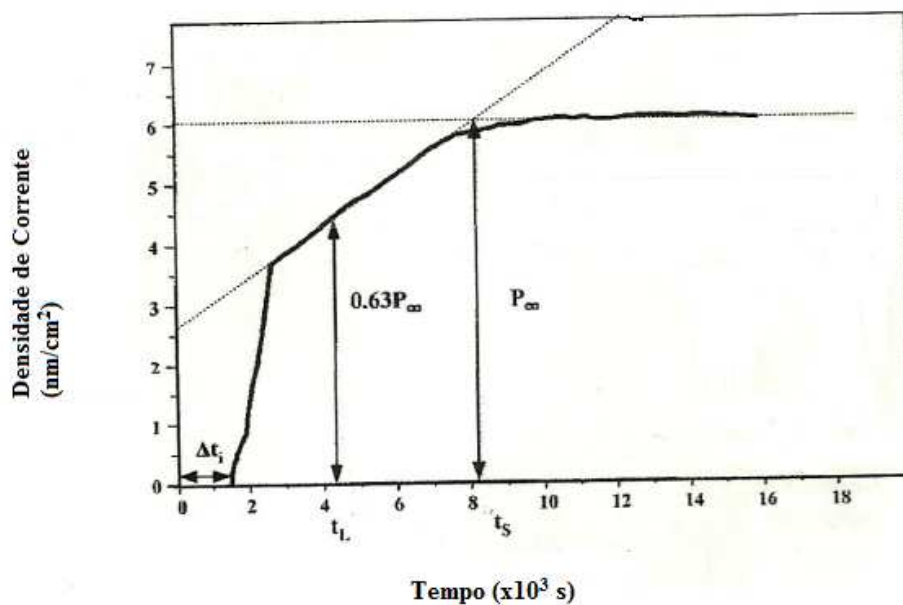


Gráfico 2.2 : Curva de permeação de hidrogênio obtida para o zircaloy -4 [39].

Δt – tempo para incubação

t_l – tempo requerido para 63% da permeação P

t_s – Tempo de saturação

P – Estado de corrente estacionária

Das equações 2 e 3 Lee *et al.* encontraram a difusividade para o hidrogênio no Zircaloy – 4 que foi de $1,51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não estacionário, isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do sólido variam ao longo do tempo, havendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão [27]. A segunda lei de Fick é utilizada para esta situação, conforme mostra a equação – 2.9:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Equação – 2.9: Segunda Lei de Fick

Se o coeficiente de difusão for independente da composição, o que deve ser verificado para cada caso específico de difusão, temos a Equação – 2.10:

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

Equação – 2.10: coeficiente de difusão independente da posição[27].

Quando são específicas as condições de contorno que possuem um sentido físico, é possível obterem-se soluções para a equação 2.7, a concentração é determinada em termos tanto da posição quanto do tempo, isto é, $C(X) = X(x).T(t)$ [27].

Uma solução importante na prática é aquela para um sólido semi-infinito, que é um sólido onde nenhum átomo em difusão é capaz de atingir a extremidade da barra durante o tempo de procedimento da difusão. Uma barra, por exemplo, de comprimento L , é considerada semi-infinita quando $L > 10 (Dt)^{1/2}$ [27].

As condições de contorno são representadas pelas seguintes expressões:

- Para $t = 0$, $C = C_0$, em $0 \leq x \leq \infty$

- Para $t > 0$, $C = C_s$ (concentração superficial constante em $x = 0$)

- $C = C_0$ em $x = \infty$

Aplicação dessas condições a equação 2.7 fornece a seguinte solução, conforme evidencia a equação 2.11.

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Equação 2.11: Solução da equação 2.10

Equação 2.8 é solução da equação diferencial parcial onde a concentração é em função do comprimento e do tempo. Onde C_x é a concentração a uma profundidade x após decorrido um tempo t ; C_s é a composição na superfície; C_0 é a concentração inicial; $\operatorname{erf}(x / 2 \cdot (Dt)^{1/2})$ que é conhecida como função erro de Gauss, isto é, $\operatorname{erf}(z) = 2 / \pi^{1/2}$, onde $z = x / 2 \cdot (Dt)^{1/2}$; D é um indicativo da taxa segundo a qual os átomos se difundem.

A temperatura apresenta uma influência das mais profundas sobre os coeficientes e taxas de difusão, a equação 2.12, relata esta dependência;

$$D = D_0 \exp(-Q_d / RT)$$

Equação 2.12: Dependência da taxa de difusão e a temperatura.

Onde:

D_0 - Constante pré - exponencial independente da temperatura

Q_d - Energia de ativação para a difusão

R - Constante dos gases

T - Temperatura absoluta

Para a liga de Zircaloy-4, a taxa de fusão foi experimentalmente calculada em $1,51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, a 300°C , por Lee *et al.* No entanto, segundo Lelievre *et al.* [33] afirmam que os valores experimentais obtidos para a difusividade 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 EFEITO DOS HIDRETOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Um dos ensaios mecânicos mais importantes para determinar a resistência dos materiais é o ensaio de tração. O ensaio de tração serve para determinar propriedades mecânicas dos metais, de grande importância para aplicações da engenharia, visto que o projeto e a fabricação dos produtos se baseiam principalmente no comportamento destas propriedades [27].

Por meio de ensaios de tração pode-se verificar o efeito da fragilidade ocasionado pela formação de hidretos nos tubos de zircônio, na figura 2.33 temos duas amostras tubulares, uma é hidrogenada e outra não, os hidretos circunferenciais foram formados, conforme verificado no trabalho de Kuroda *et al.* [41] e tem-se um pequeno aumento no limite de escoamento, evidenciando uma redução na ductibilidade da amostra hidrogenada. No entanto, tal redução ainda será mais acentuada quando os hidretos formados forem radiais conforme mostrado por Silva [20] na figura 2.34.

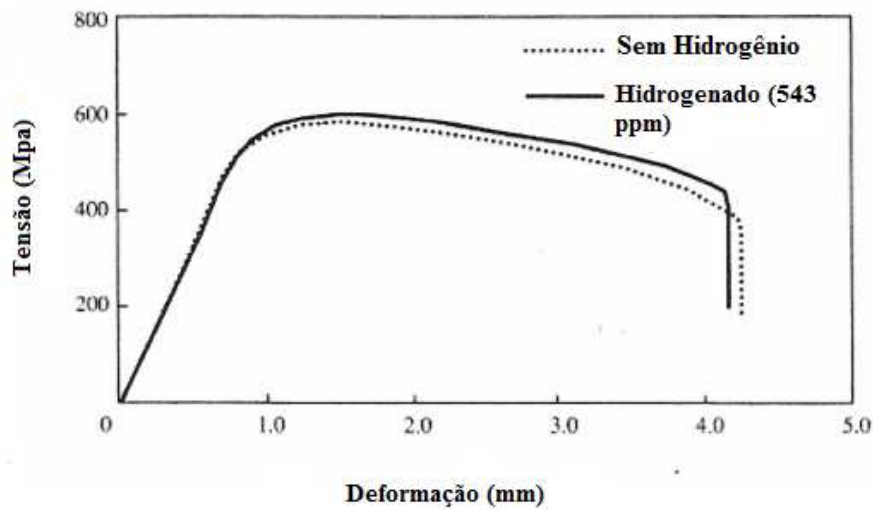


Fig. 2.33 - Ensaio de tração para amostras de Zircaloy - 4 como recebidas e hidrogenadas [41].

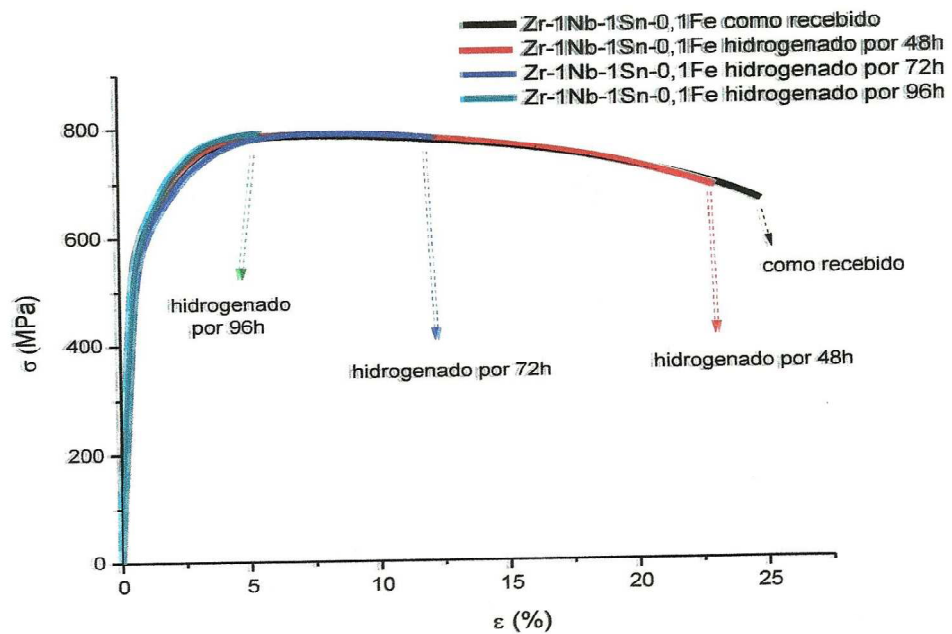


Fig. 2.34 - Ensaio de tração realizado em amostras tubulares de Zircaloy -4 [20].

Tem-se, portanto, que por meio dos ensaios de tração o efeito na ductibilidade é mais acentuado devido à presença de hidretos radiais, conforme visto nas figuras 2.33 e 2.34.

3. METODOLOGIA

Amostras das ligas de zircônio foram hidrogenadas a fim que fosse formado o hidreto de Zircônio, posteriormente foram preparadas para a microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, bem como para a técnica de difração de raios X, a fim de serem analisadas a microestrutura dos materiais envolvidos, grãos, contornos de grãos, precipitados e morfologia dos hidretos formados, A avaliação da microestrutura foi realizada nas amostras como recebidas após hidrogenação.

Tem-se, portanto, a seguinte sequência:

- Hidrogenação
- Preparação das amostras
- Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura com EDS.
- Difração de raios X

3.1 HIDROGENAÇÃO

Para obterem-se amostras hidrogenadas o seguinte método foi empregado:

- Hidrogenação gasosa realizada em autoclave, com 160 bar de pressão a 320°C (condições operacionais de um reator nuclear) e volume de água de 2000 ml, para um tempo de 96 h, desconsiderando-se os efeitos da radiação e dos elementos de fissão. Esta condição foi chamada de CH1 (Condição de Hidrogenação 1).

- Para melhorar a permeação de hidrogênio a pressão foi reduzida para 20 bar e a temperatura foi aumentada para 400°C e volume de água na autoclave reduzido para 200 ml. Esta condição foi chamada de CH2 (Condição de Hidrogenação 2).

A hidrogenação foi realizada em autoclave, no laboratório de Materiais das Indústrias Nucleares do Brasil, no município de Resende. A figura 3.1 ilustra o equipamento.



Fig. 3.1 - Autoclave onde foram realizados os experimentos de hidrogenação no laboratório de Materiais das Indústrias Nucleares do Brasil.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram cedidas pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil), conforme verificado no documento anexo, em formato de tubos de 200 mm de comprimento e espessura de 1,6 mm, diâmetro externo e interno de 10,73 mm e 9,15 mm, respectivamente de a saber:

- Duas amostras da liga **Zirlo** importado da Westinghouse utilizado como tubo de revestimento de pastilhas de urânio na montagem do Elemento combustível para Angra 1.

- Duas amostras da liga denominada **M5** importado da Areva utilizado como tubo de revestimento de pastilhas de urânio na montagem do Elemento combustível para Angra 2.

- Uma amostra da liga denominada **Zircaloy 4** importado da Westinghouse utilizado para fabricação de tampões terminais em tubo de revestimento de pastilhas de urânio na montagem do Elemento combustível para Angra 1e Angra 2.
- Uma Amostra de Zircônio puro cedida pelo Professor Marcelo Gomes da Silva (Orientador) da Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

As figuras 3.2, 3.3 e 3.4 mostram as amostras hidrogenadas (mais escuras) e não hidrogenadas.

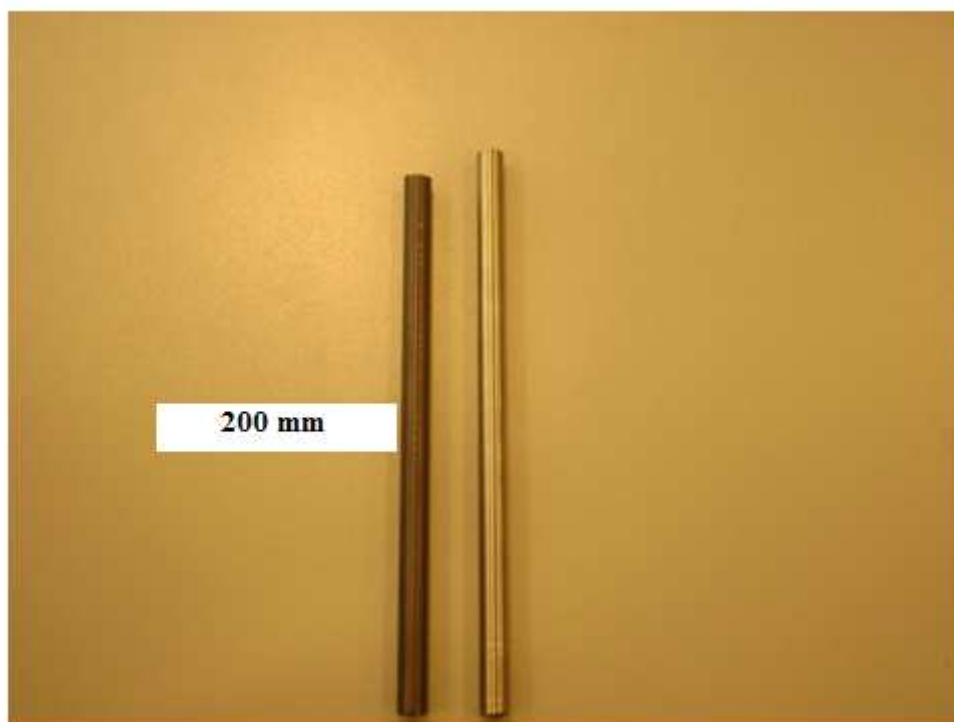


Fig. 3.2: Amostras de Zirlo hidrogenada (escura) e não hidrogenada.

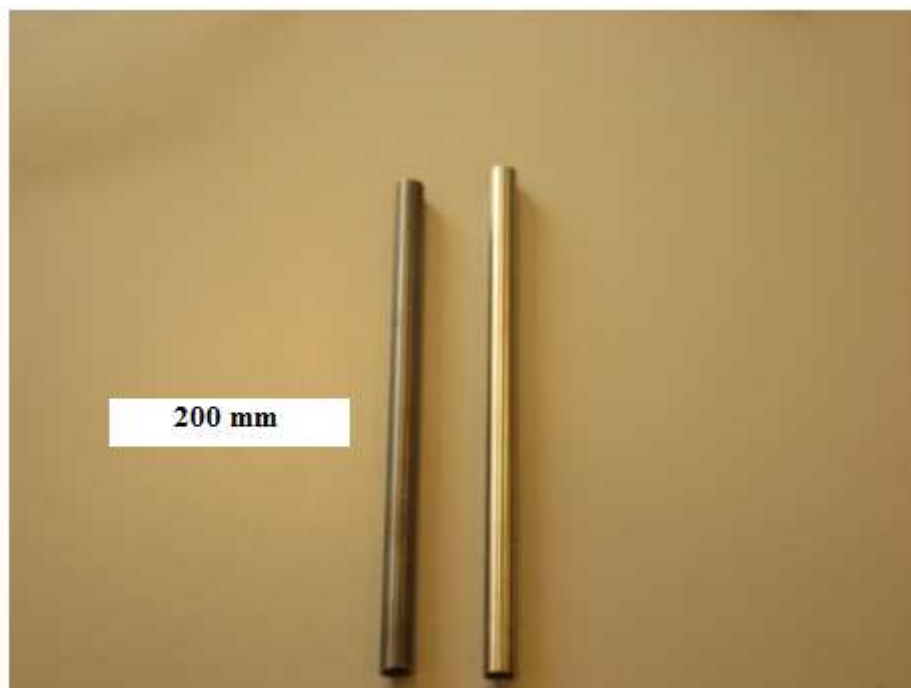


Fig.3.3 - Amostras de M5 hidrogenada (escura) e não hidrogenada.



Fig. 3.4 hidrogenada de Zircaloy -4 (escura).

A preparação das amostras foi realizada no LACAM – Laboratório de Caracterização de Materiais do Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência de Materias da Universidade Federal do Ceará.

- Corte transversal nos tubos obtendo-se amostras anelares de 3 cm de comprimento, relaizado manualmente com serra starret.

- Corte longitudinal nos tubos, obtendo-se amostras retangulares após aplainamento das mesmas, para caracterização no Difratômetro de Raios X.

- Posteriormente as amostras foram embutidas com baquelite, totalizando seis amostras, sendo três hidrogenadas e três não hidrogenadas e uma amostra de zircônio puro, para a caracterização por difração de raios X

- Em seguida as amostras foram lixadas com lixas de CSi nas nummerações:

100, 220, 320, 400, 600, 1200.

- Foi realizado o polimento convencional com alumina de 0,5 μ durante 40 min por amostra.

- As amostras foram atacadas quimicamente para a revelação da microestrutura e hidretos, pelos seguintes procedimentos:

. Revelação da microestrutura:

- A amostra foi imersa na solução “A” por 5 min.

Solução A: 9 ml H₂O + 9 ml HNO₃ 65% + 2mL HF 48% [38].

- Revelação dos 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 [20].

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na caracterização dos hidretos, também foi utilizada a técnica de difração de Raios X, com o difratômetro Philips modelo X'Pert Pro do LACAM – UFC (Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará), onde os seguintes parâmetros foram obedecidos:

- Para os hidretos formados pela primeira condição de hidrogenação (CH1):

Duas amostras hidrogenadas, Zirlo e M5 e uma amostra de Zircônio puro.

Janela angular: 20 a 80⁰

Alvo de Cobalto

- Para os hidretos formados pela segunda condição de hidrogenação (CH2)

Três amostras, Zirlo, M5 e Zircloy – 4, não utilizou-se amostra de Zircaloy-4, na situação anterior devido ao fato de não terem sido evidenciados hidretos nas micrografias.

Janela Angular: 20 a 80⁰

Alvo: Cobalto

3.5 MICROSCOPIA

Para a caracterização da microestrutura e dos hidretos foram utilizados os microscópios ópticos OLYMPUS modelo BX 51M e LEICA do LACAM e do laboratório de Corrosão da UFC respectivamente, bem como o Microscópio eletrônico de varredura PHILIPS modelo XL 30 do Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As condições operacionais de um reator são 160 bar de pressão e temperatura de 350⁰ C, nessas condições não ocorreu a vaporização completa da água. As amostras tubulares foram hidrogenadas nessas condições por 96 h em autoclave, no laboratório de Materiais das Indústrias Nucleares do Brasil, localizado no município de Resende no Rio de Janeiro. O Gráfico 4.1 a seguir mostra a hidrogenação realizada, a linha azul representa as temperaturas atingidas e a linha vermelha as pressões. Esta condição de hidrogenação foi chamada de CH1.

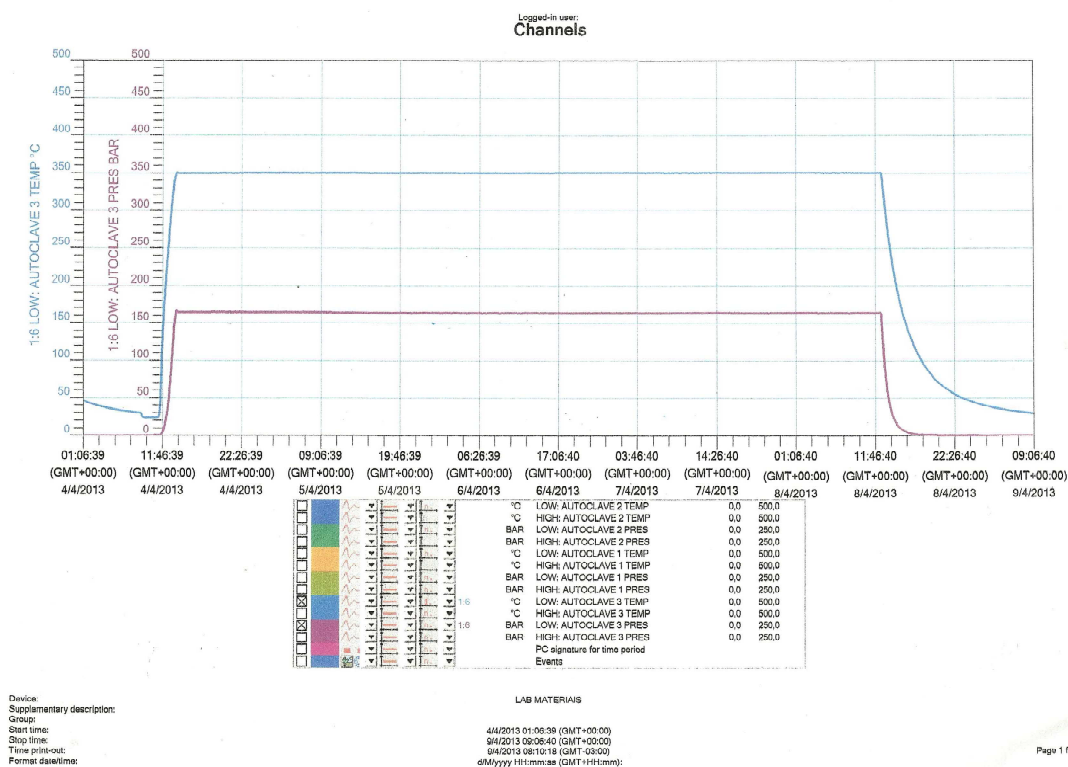


Gráfico 4.1: Resultado experimental – Laboratório de Materiais – INB

No entanto, por este método de hidrogenação, em condições de um reator nuclear, obteve-se a formação de hidretos em liga M5, sendo que não foi verificada a presença dos mesmos nas ligas Zircaloy-4 e Zirlo. Logo, foram submetidas novamente as amostras ao processo de hidrogenação em autoclave no laboratório de materiais das Indústrias Nucleares do Brasil em Resende, onde a pressão foi diminuída para 90 bar e a temperatura aumentada para 400°C, bem com a quantidade de água utilizada que foi de

200 ml, a fim de que se obtivesse uma atmosfera gasosa por completo, o que não aconteceu no primeiro experimento, onde utilizou-se a capacidade total da autoclave que são dois litros, não obtendo-se, dessa forma, uma atmosfera completamente gasosa, o que dificultou a permeação de hidrogênio.

As amostras foram hidrogenadas por 96h inicialmente a uma pressão de 90 bar foi utilizada. No entanto, houve um pequeno vazamento diminuindo-se a pressão para 20 bar, o que de certa forma, pode ter sido melhor para a permeação de hidrogênio, uma vez que para altas temperaturas e quanto menor a pressão maior é a probabilidade de termos uma atmosfera gasosa melhorando a permeação de hidrogênio. O gráfico 4.2 apresenta a realização deste experimento. Esta segunda condição de hidrogenação é chamada de CH2.

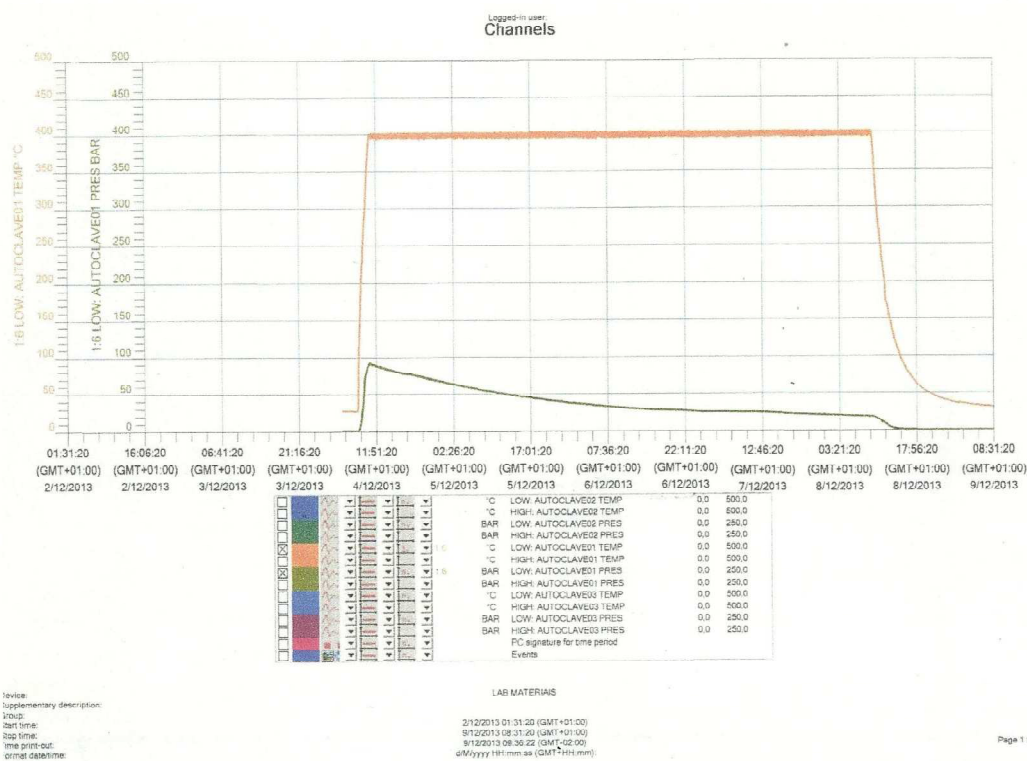


Gráfico 4.2: Resultado experimental – Laboratório de Materiais – INB.

São apresentados, agora, os resultados referentes a microestrutura das amostras como recebidas sem a presença de hidretos. Para isso, foram utilizados os microscópios óptico e o microscópio de varredura eletrônica do LACAM – UFC, bem como o microscópio do laboratório de Corrosão.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram a Microestrutura do Zircaloy - 4 por Microscopia Óptica (Microscópio Olympus B x 51 M) - Seção transversal da amostra.

Os experimentos foram realizados somente sob o efeito da pressão e temperatura, sem ser levado em consideração o efeito das radiações alfa, beta, gama e nêutrons, bem como o efeito dos elementos de Fissão nuclear, que corroboram para aumentar a fragilização das ligas de zircônio, pelo aumento da formação de hidretos.

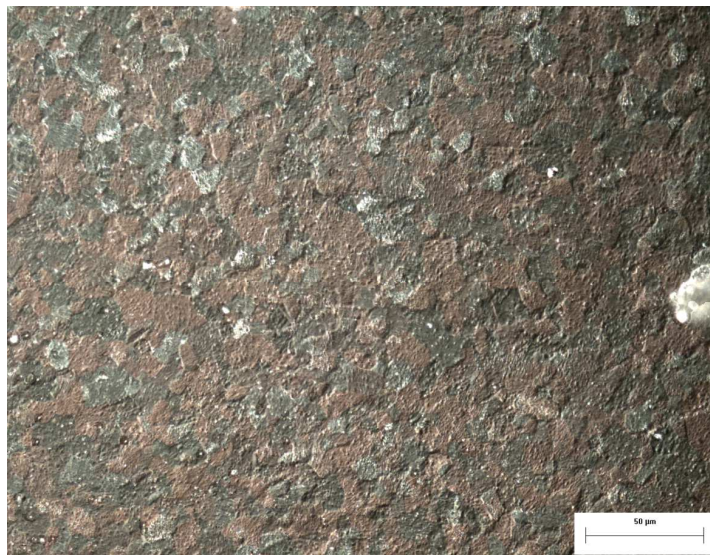


Fig. 4.2 – Microscopia Óptica para visualização de microestrutura; Amostra de Zircaloy – 4.(500x).

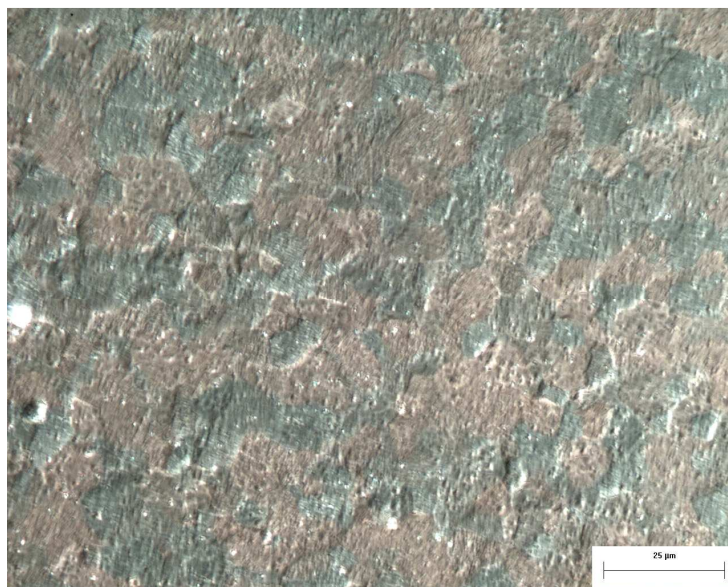


Fig. 4.3 – Microscopia Óptica para visualização de microestrutura ; Amostra de Zircaloy – 4.(1000x)

As Micrografias 4.4 e 4.5 mostram a microestrutura do Zircaloy – 4, utilizou-se o Microscópio LEICA do Laboratório de Corrosão do Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC.

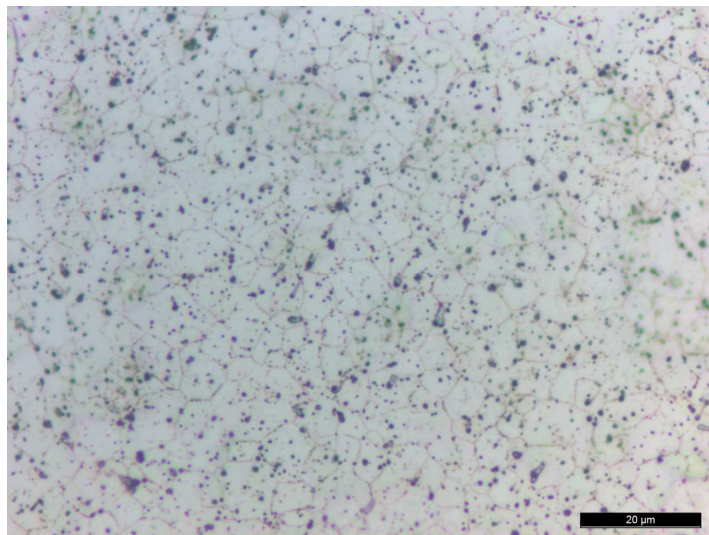


Fig. 4.4 – Microscopia Óptica para visualização de microestrutural ; Amostra de Zircaloy – 4.(1000x) – Seção transversal da amostra.

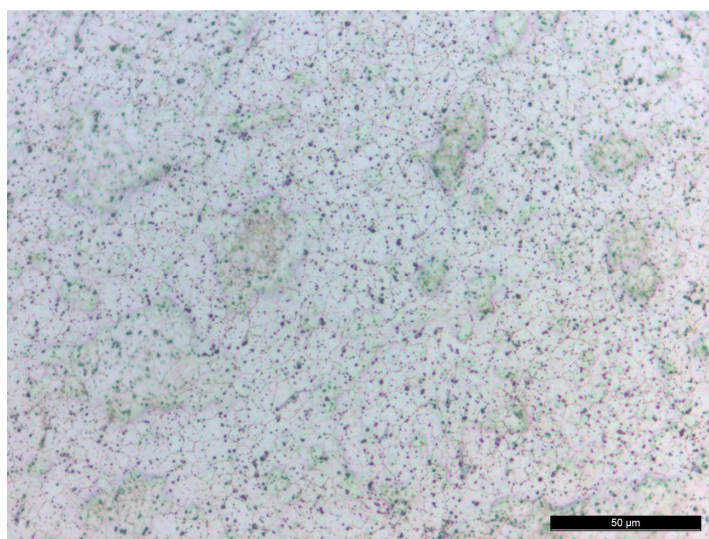


Fig. 4.5a – Microscopia Óptica para visualização de microestrutura Seção transversal da Amostra de Zircaloy – 4. (500x) – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão – UFC.

- Micrografias 4.6 a 4.9 mostram a Microestrutura do Zircaloy - 4 por MEV - Seção Transversal amostra. Estas mostram os precipitados no Zircaloy-4, bem como os grãos e os contornos de grãos, considerando a seção transversal dos tubos. Tais precipitados são de composição química Zr (Cr, Fe₂) de estrutura hexagonal compacta e

podem também ser de estrutura ortorrômbica de composição química Zr_3Fe , tal definição pode ser dada por um Microscópio Eletrônico de Transmissão.

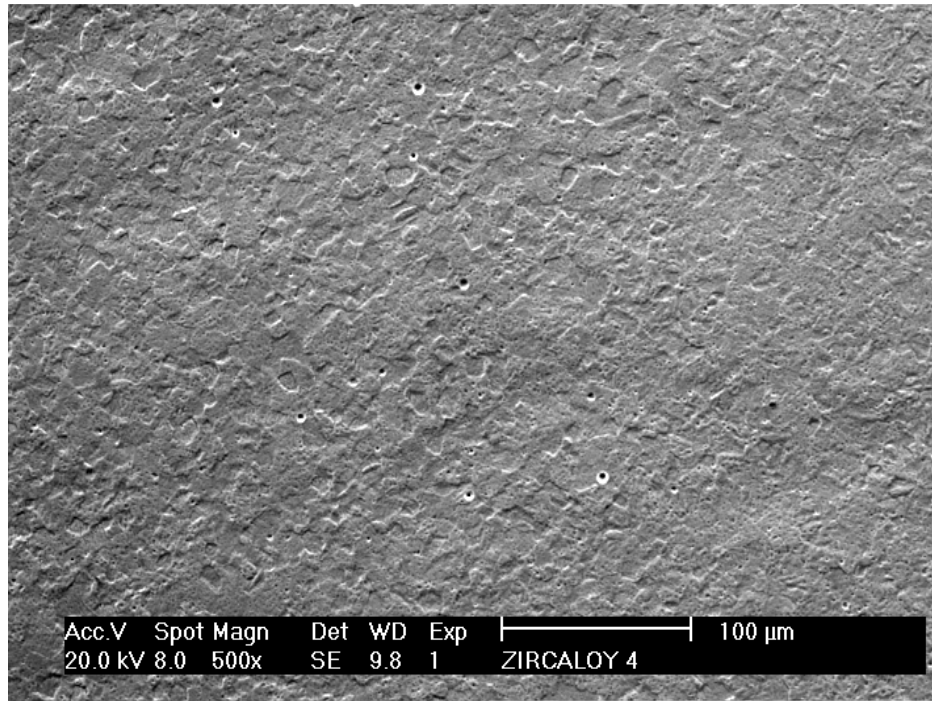


Fig. 4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy -4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

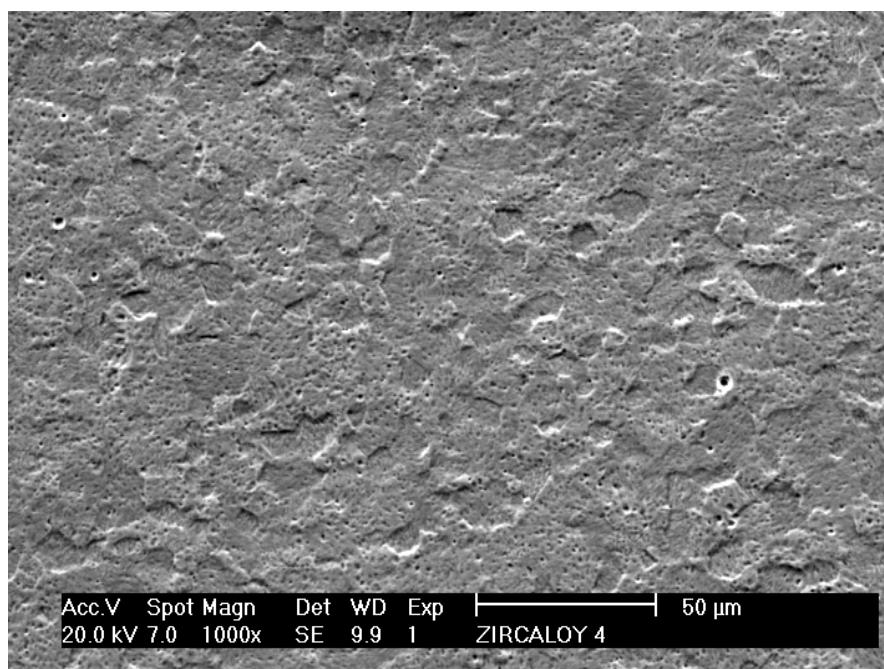


Fig. 4.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy - 4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

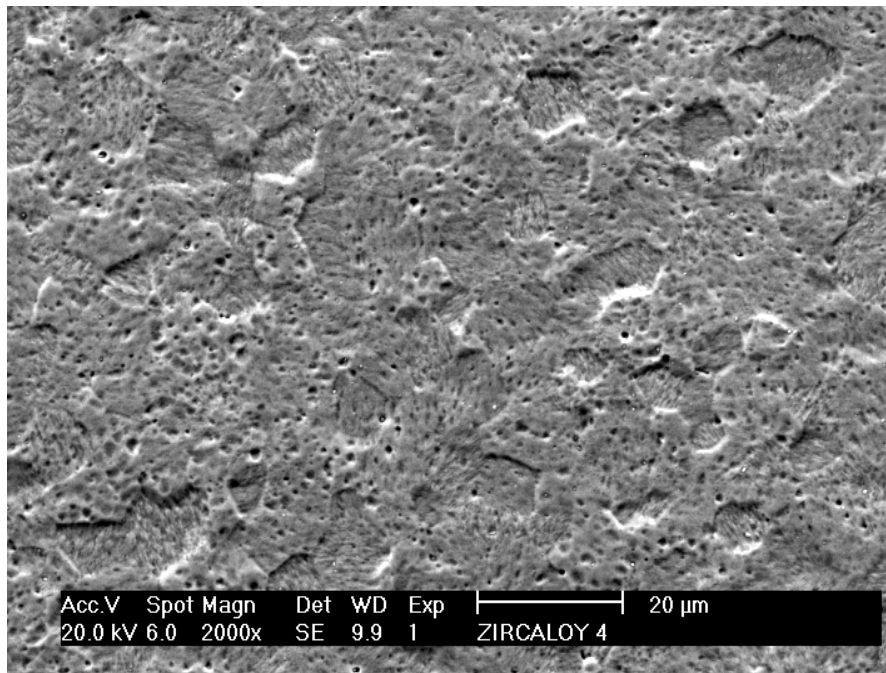


Fig. 4.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy – 4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

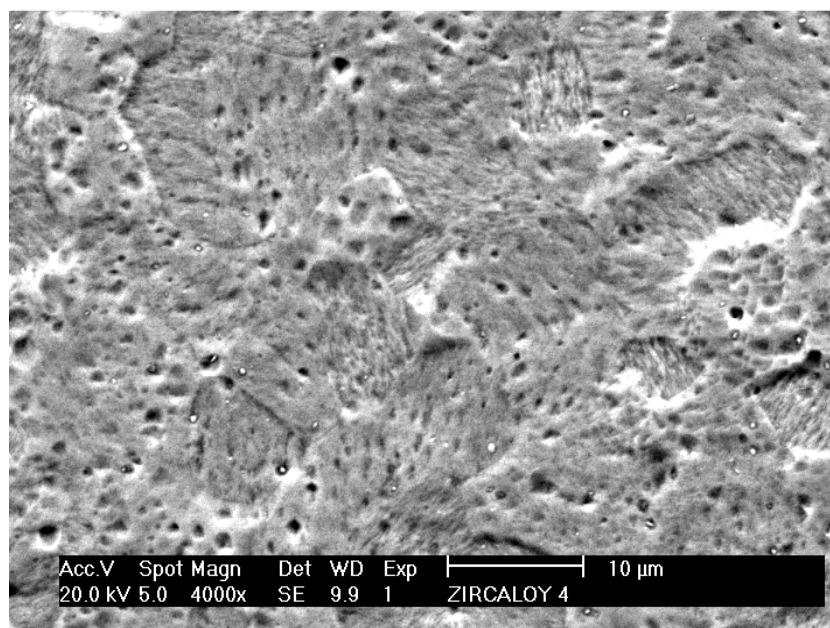


Fig. 4.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização da microestrutura; amostra Zircaloy – 4 – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

As Micrografias 4.10 a 4.12 foram realizadas para a revelação de hidretos, no entanto, não foram verificados para o zircaloy-4, considerando-se a primeira condição de hidrogenação, chamada de CH1, isto é, para os parâmetros de pressão e temperatura de um reator nuclear 160bar e 350°C.

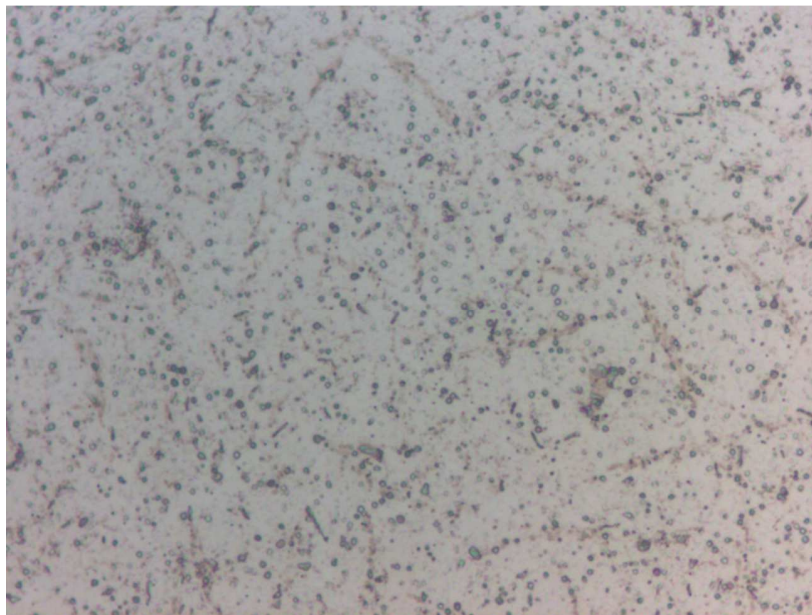


Fig 4.10 – Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4. (1000x) – Microscópio Leica – Laboratório de Corrosão UFC.

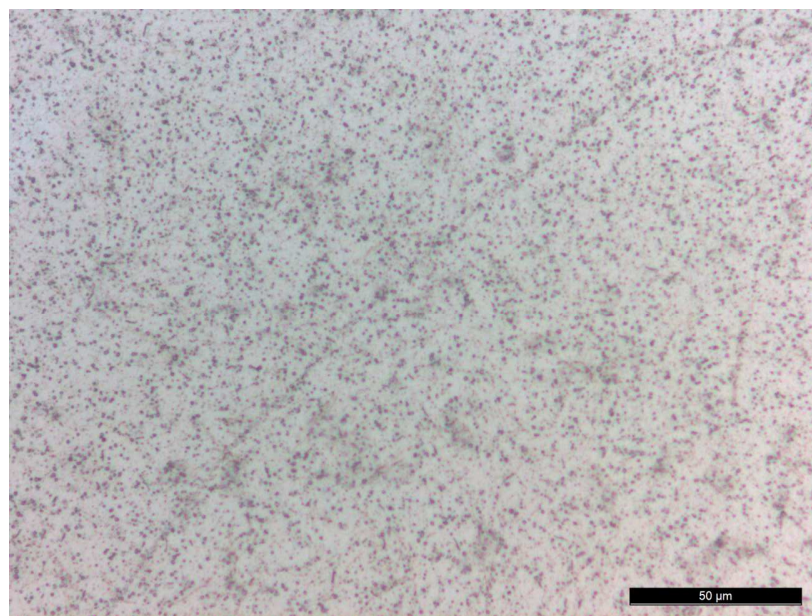


Fig. 4.11 – Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4.(500x) – Microscópio Leica – Laboratório de Corrosão – UFC.

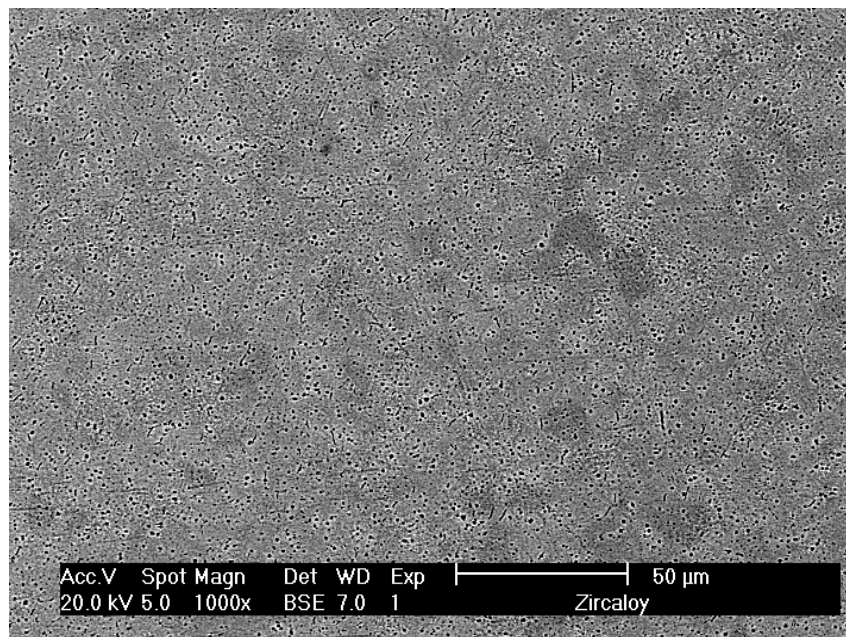
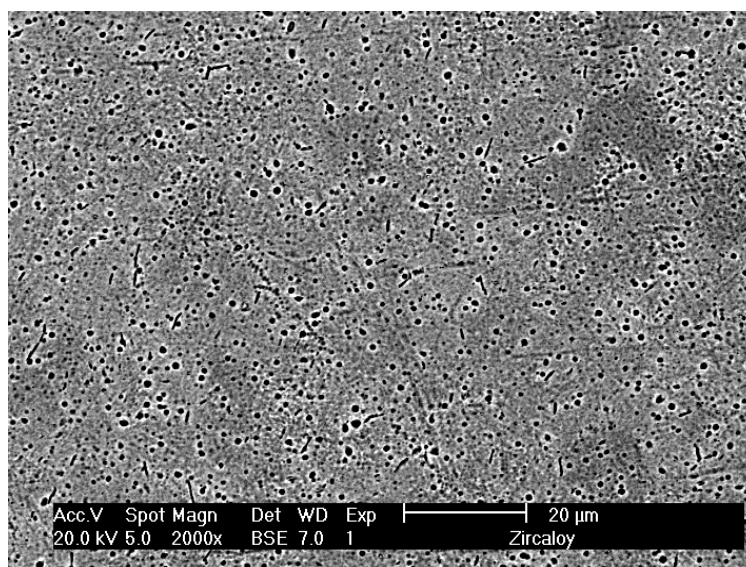
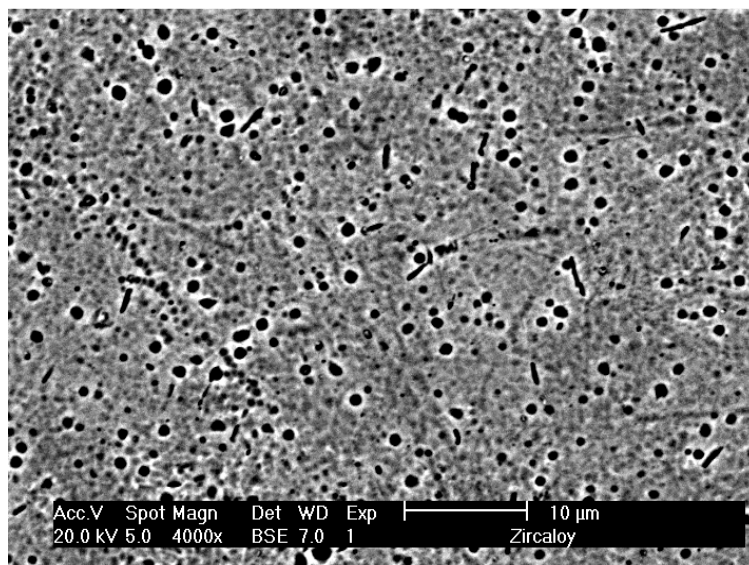


Fig. 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4 - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

As Micrografias 4.13 e 4.14 foram realizadas, por MEV, para a revelação de hidretos, no entanto, não foram verificados para o zircaloy-4, considerando-se a segunda condição de hidrogenação, chamada de CH₂, isto é, para uma condição de hidrogenação mais severa, onde obteve-se uma atmosfera totalmente gasosa.



*Fig. 4.13 – Microscopia eletrônica de varredura para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4
- Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.*



*Fig. 4.14 – Microscopia eletrônica de varredura para visualização de hidretos; Amostra de Zircaloy – 4
- Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC*

Analisando a micrografia 4.14 verificam-se a presença de traços semelhantes à hidretos o que será comprovado por difração de Raios X.

As Micrografias 4.15 a 4.18 mostram a formação de hidretos circunferências, na liga M5 considerando a primeira condição de hidrogenação CH1. Estes hidretos não apresentaram reorientação, isto é, não passaram da morfologia circunferencial para radial.

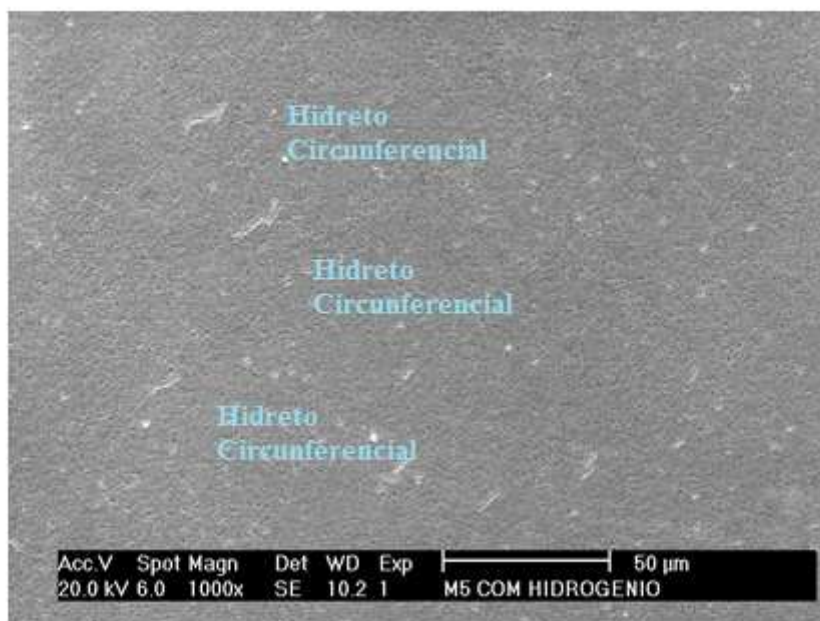


Fig. 4.15 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos - Amostra M5- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

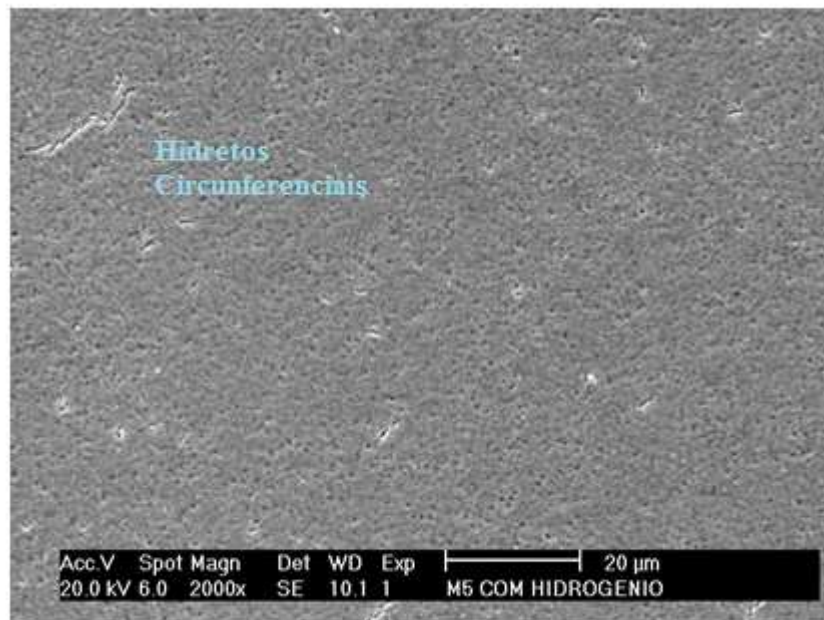


Fig. 4.16– Microscopia Eletrônica de Varredura; visualização de hidretos circunferenciais ; Amostra de M5 – Seção Transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

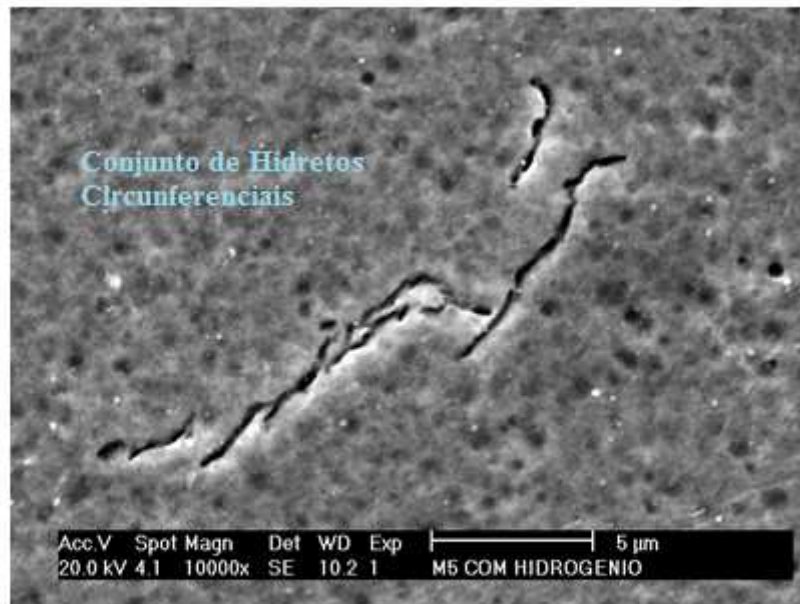


Fig. 4.17– Microscopia Eletrônica de Varredura; visualização de hidretos circunferenciais ; Amostra de M5 – Seção Transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

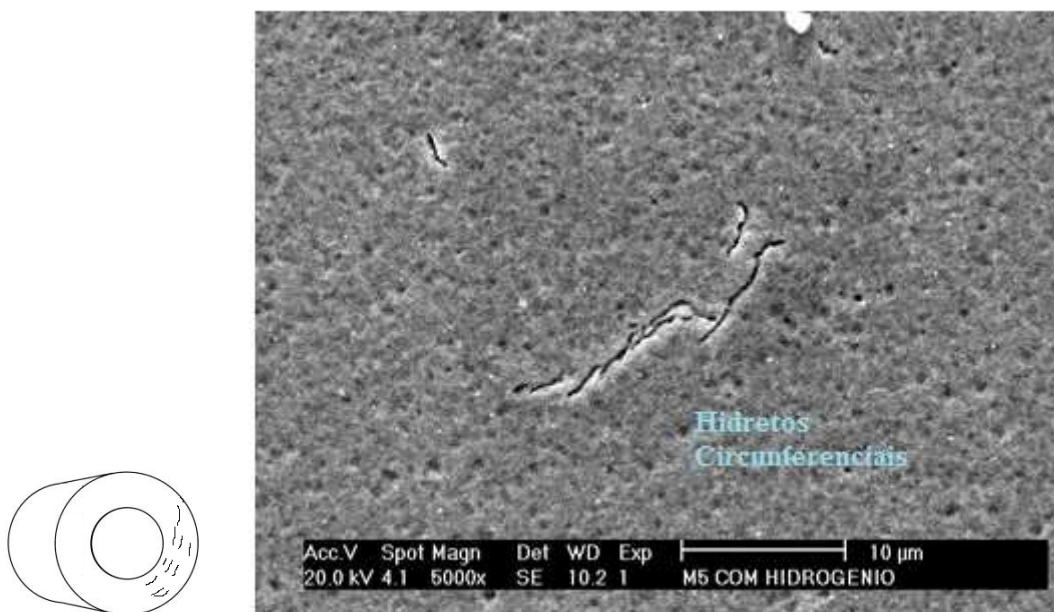


Fig. 4.18 – Microscopia Eletrônica de Varredura; visualização de hidretos circunferenciais ; Amostra de M5 – Seção Transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

Logo, tem-se, pelos experimentos realizados, que para as condições de um reator nuclear (pressão e temperatura) e para o tempo de 96 h, apenas hidretos circunferenciais foram evidenciados na liga M5, o que está de acordo com outros trabalhos, que mencionam a textura como fator para a formação de tais hidretos, nas condições descritas. Para prevenir os efeitos degradantes causados pelo hidrogênio, deseja-se que o material tenha textura cristalográfica que contemple uma maior concentração possível de planos basais [0001] paralelos à superfície. Com isso os hidretos crescem paralelos a este plano e conseqüentemente gera um efeito menos prejudicial às propriedades mecânicas de que, por exemplo, se estes crescessem na direção da espessura do tubo (hidretos radiais). A consequência de um material composto por polos basais será, portanto, uma maior vida útil do elemento combustível e uma melhor eficiência do reator.

Para a segunda condição de hidrogenação CH₂ observa-se, agora, hidretos não mais circunferenciais, mas radiais e randômicos conforme visto as micrografias 4.19 a 4.27.

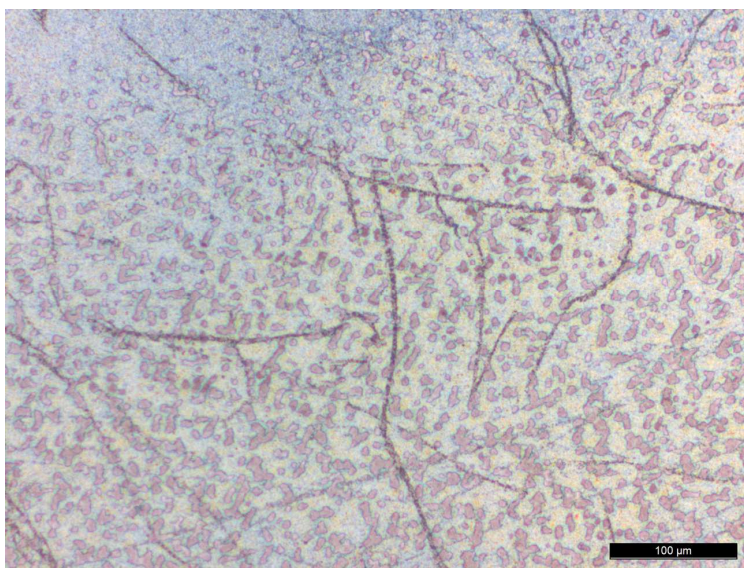


Fig.4.19 – Microscopia óptica - 100 x; visualização de hidretos radiais e intragranulares; Amostra de M5 – Microscópio Leica – Laboratório de Corrosão – UFC.

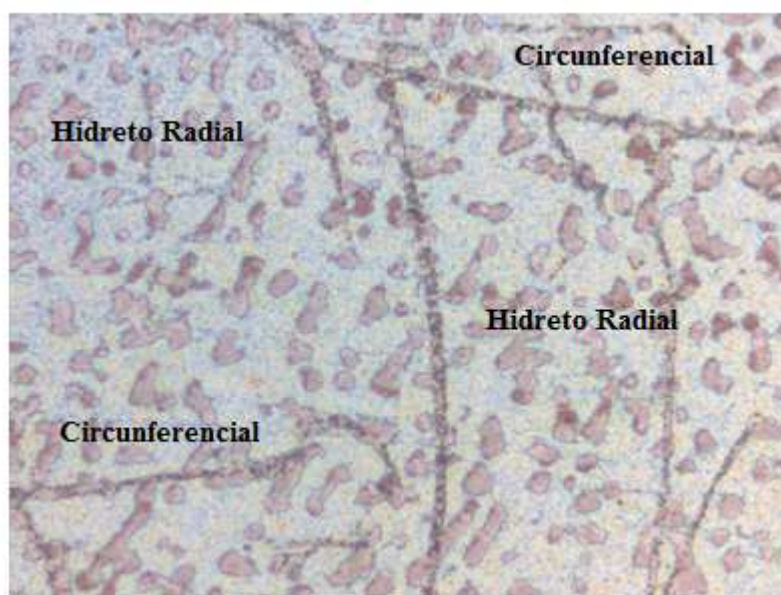


Fig. 4.20 – Microscopia óptica 200 x - visualização de hidretos radiais e intragranulares; Amostra de M5 – Seção transversal do tubo - Microscópio Leica – Laboratório de Corrosão – UFC.

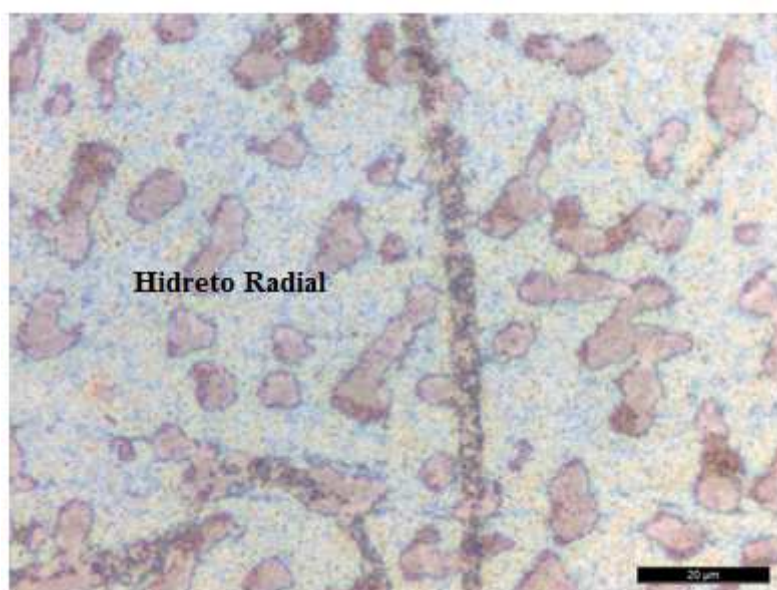


Fig.4.21 – Microscopia óptica - 500x; visualização de hidretos radiais; Amostra de M5 - Microscópio Leica - Laboratório de Corrosão – UFC.

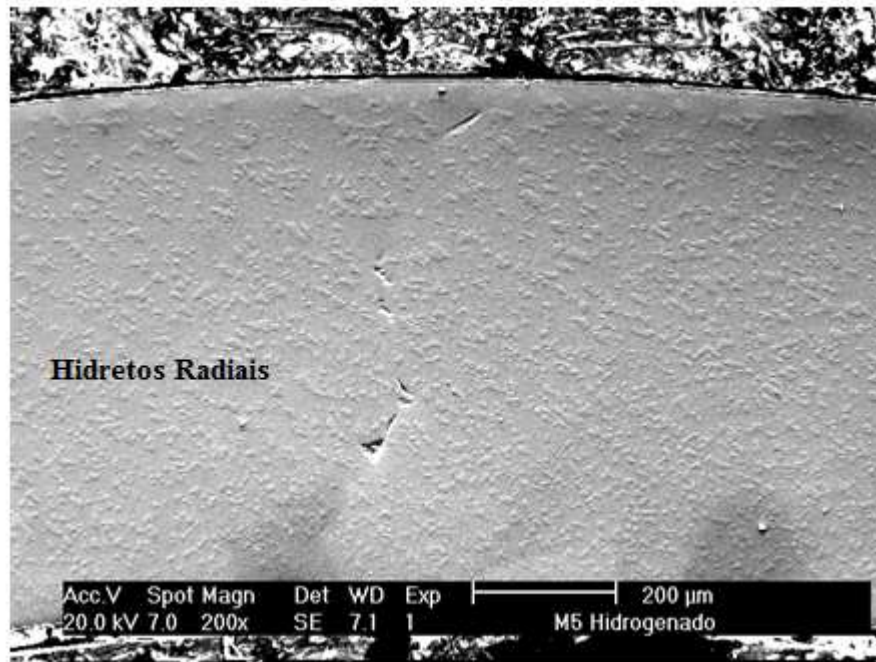


Fig. 4.22: Microscopia de varredura eletrônica evidenciando a formação de hidretos radiais.- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

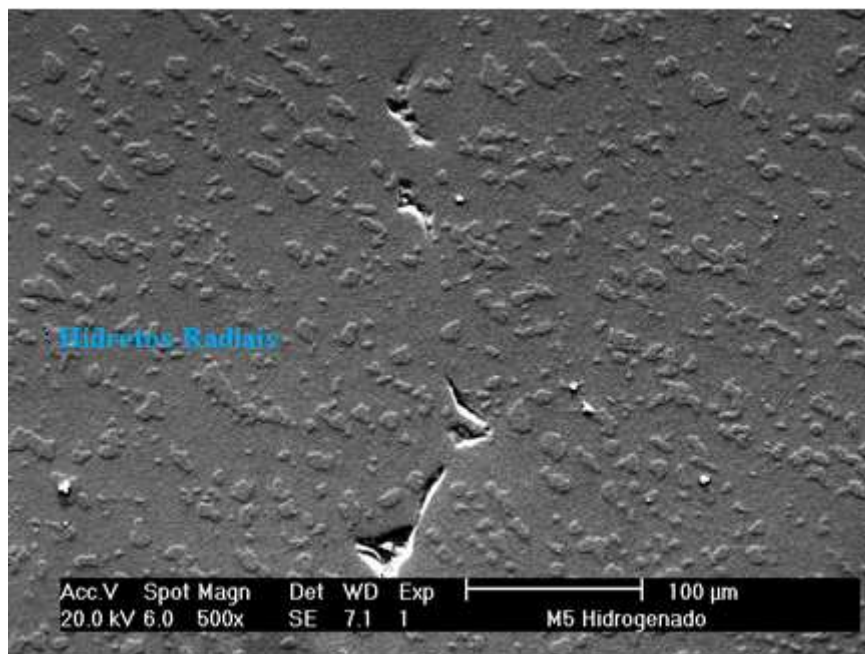


Fig. 4.23: Microscopia de varredura eletrônica evidenciando a formação de hidretos radiais - Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

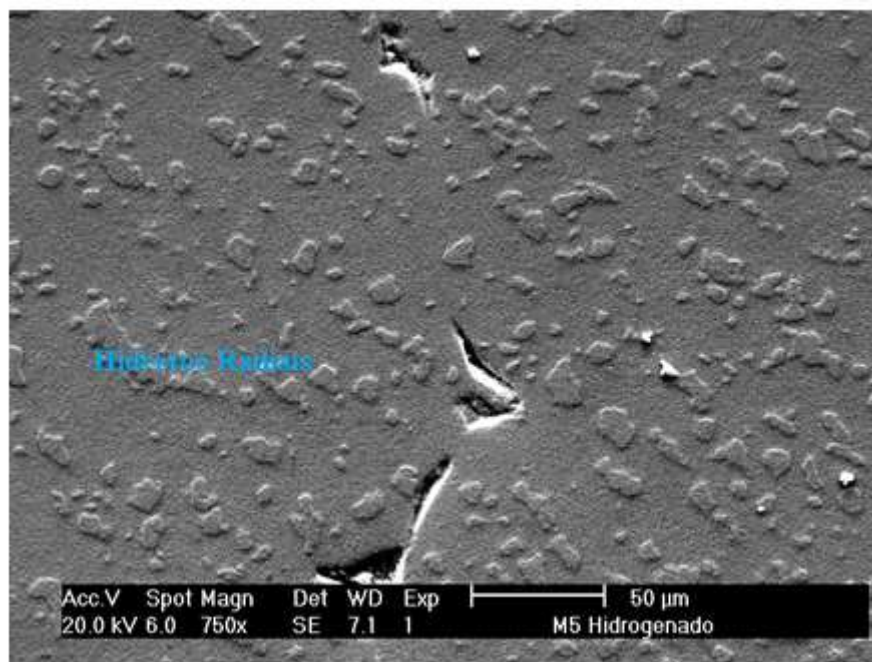


Fig. 4.24: Microscopia de varredura eletrônica evidenciando a formação de hidretos radiais - Seção transversal do tubo.

As micrografias 4.25 e 4.26 mostram a formação de hidretos na liga zirlo, para a segunda condição de hidrogenação CH2. São mostrados hidretos circunferenciais em sua maioria.

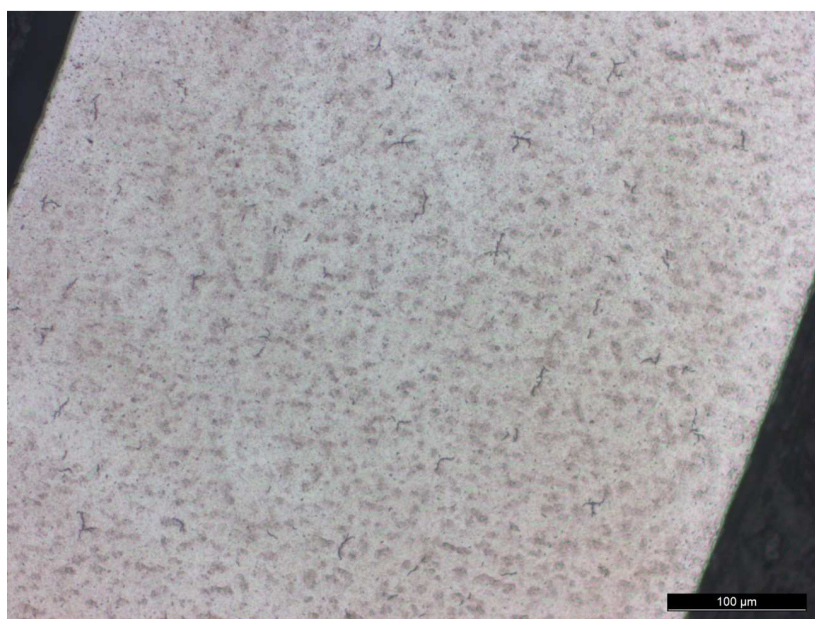


Fig. 4.25a – Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra tubular de Zirlo (200x) – Microscópio Lecea - Laboratório de Corrosão – UFC.

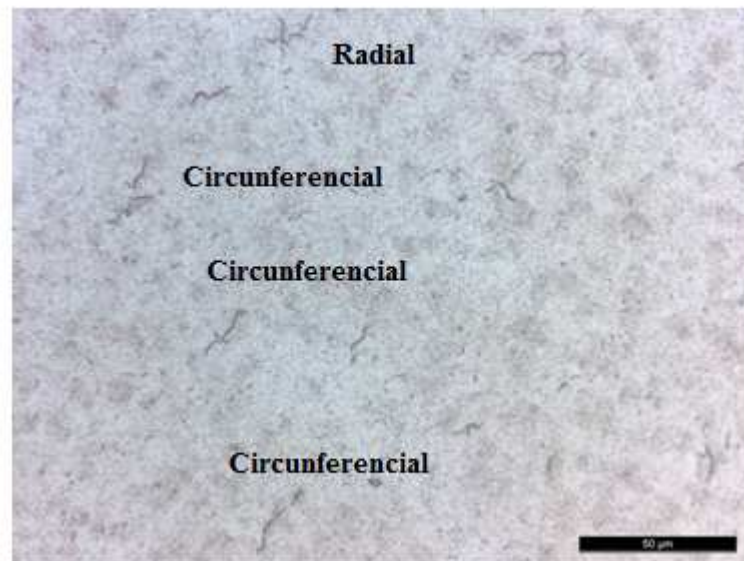


Fig. 4.26 – Microscopia Óptica para visualização de hidretos; Amostra tubular de Zirlo (200x) – Microscópio Lecea – Laboratório de Corrosão UFC.

Nas micrografias 4.28 a 4.37, obtidas por MEV, para a hidrogenação realizada na condição 2 a liga Zirlo apresentou hidretos circunferenciais e radiais, pois a condição de permeação foi mais severa.

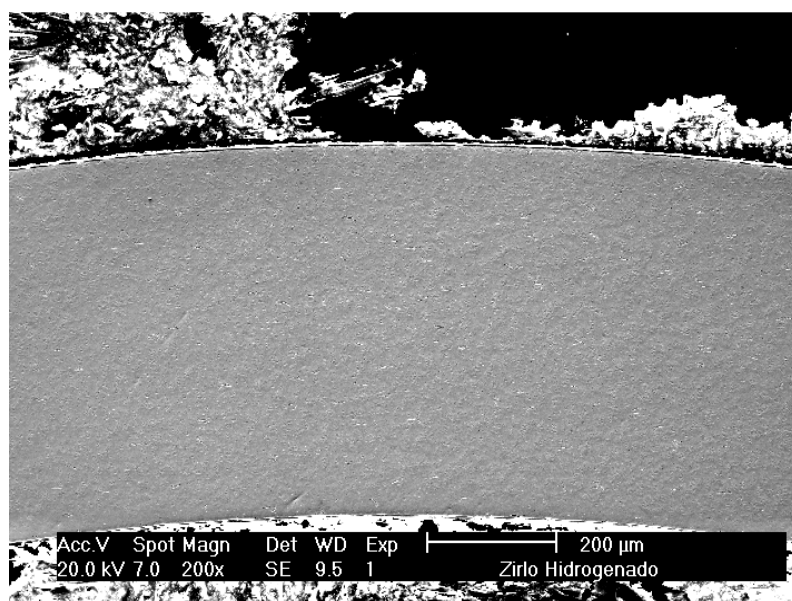


Fig. 4.27 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo
– Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

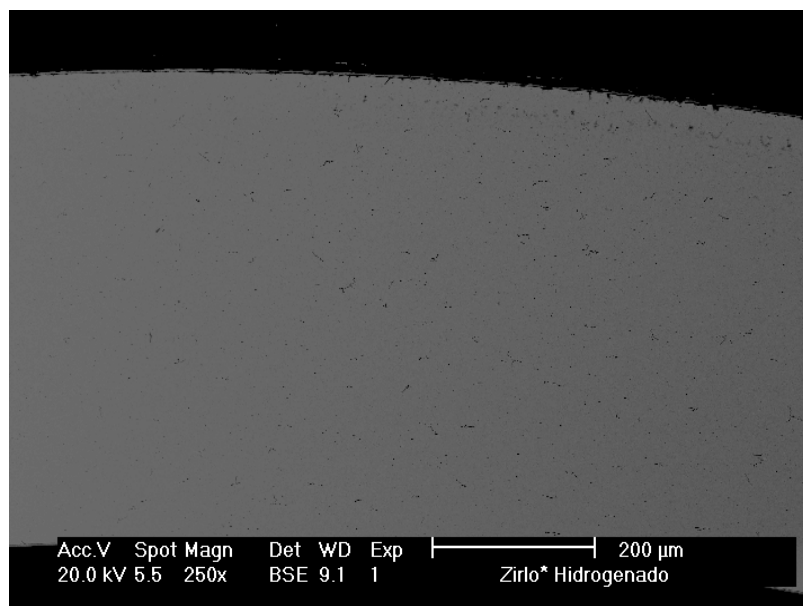


Fig. 4.28– Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo
- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

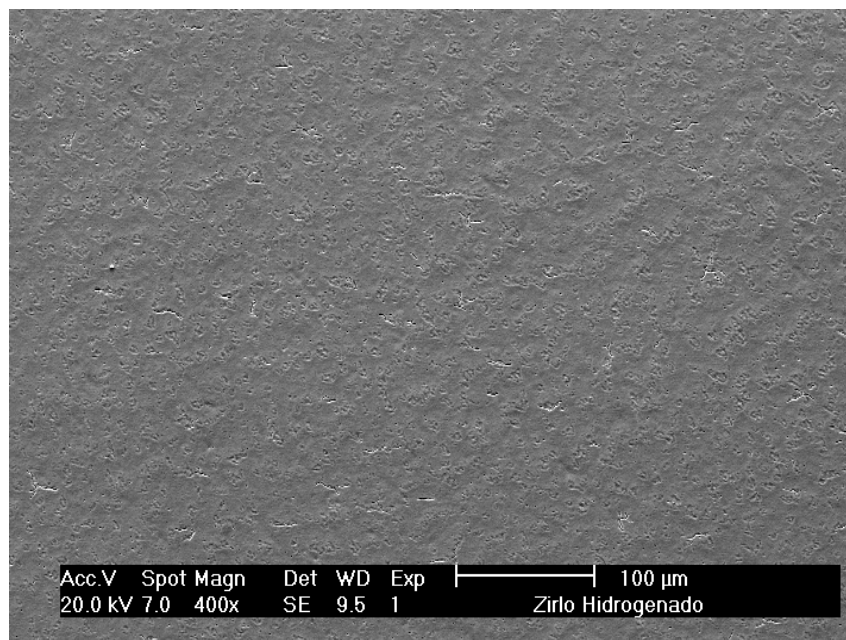


Fig. 4.29– Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo
- Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

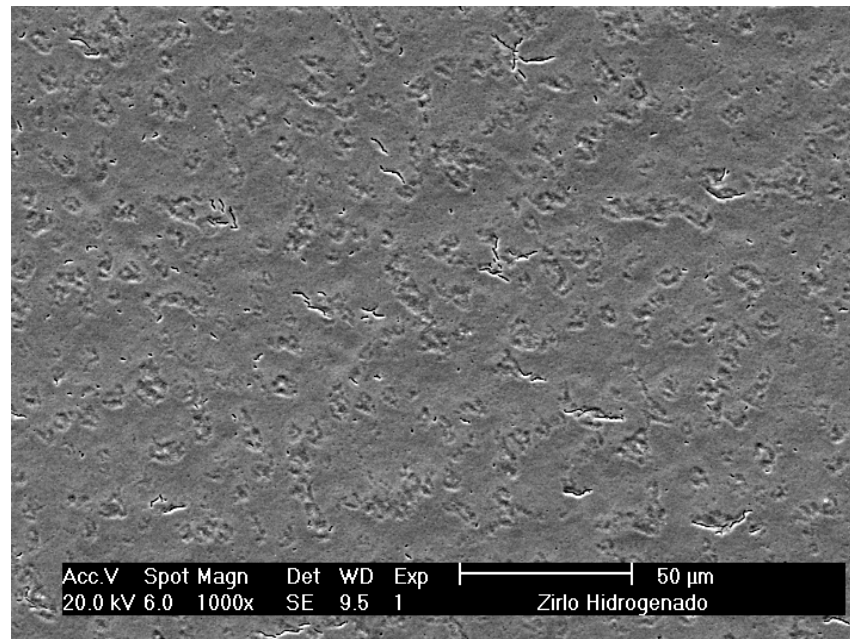


Fig. 4.30 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo - Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

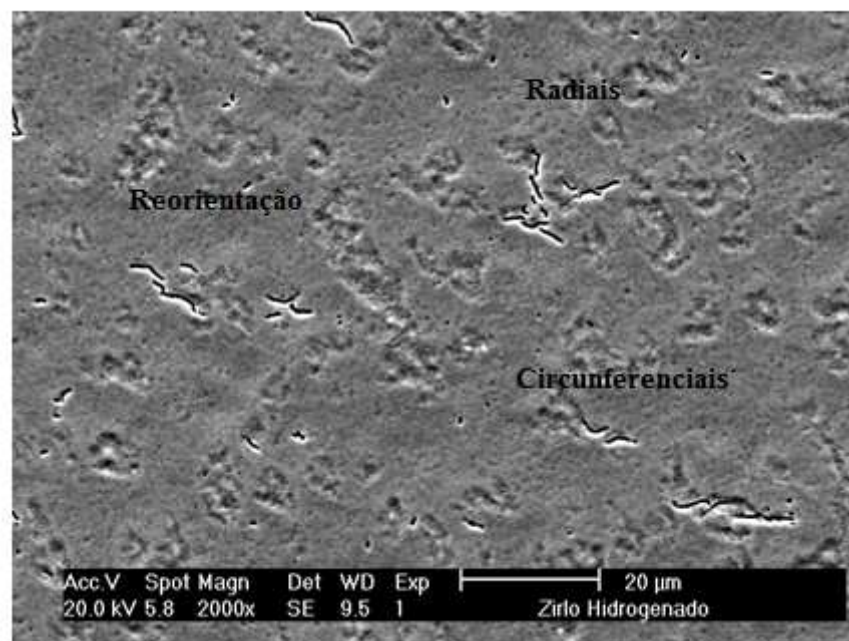


Fig. 4.31 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo - Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

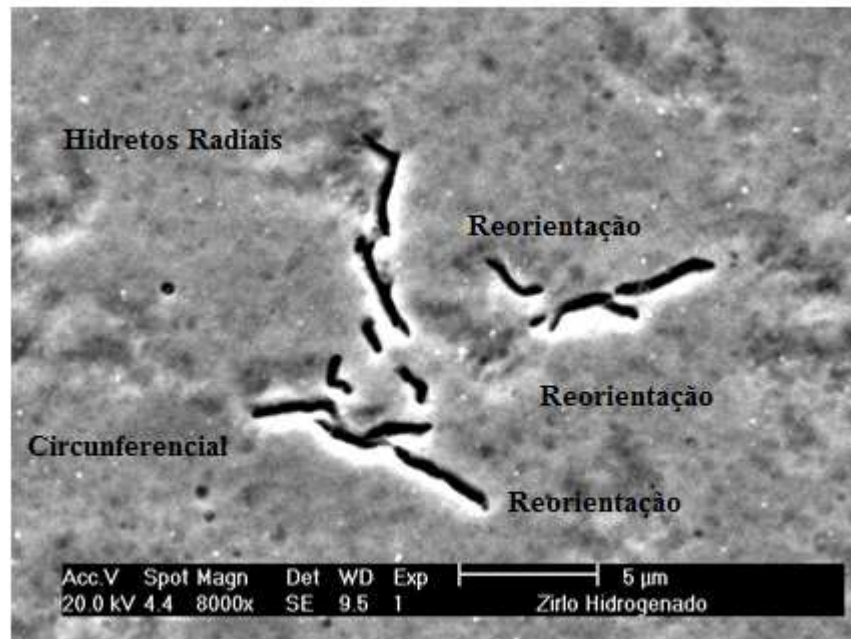


Fig. 4.32 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo - Seção transversal do tubo - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

Aumentando-se a ampliação são verificados na micrografia hidretos radiais e alguns tendendo a uma reorientação para esta região específica do tubo.

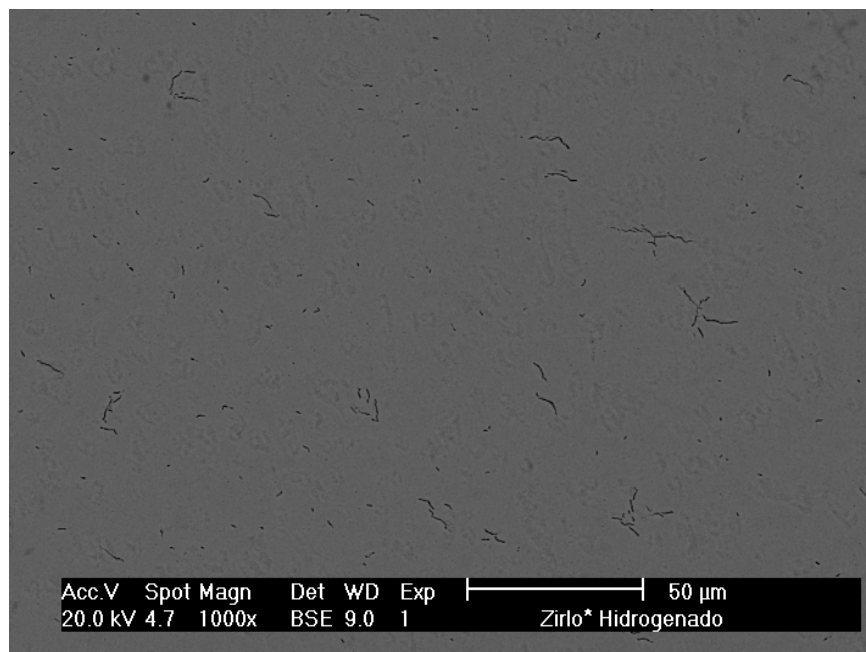


Fig. 4.33 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo. - Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

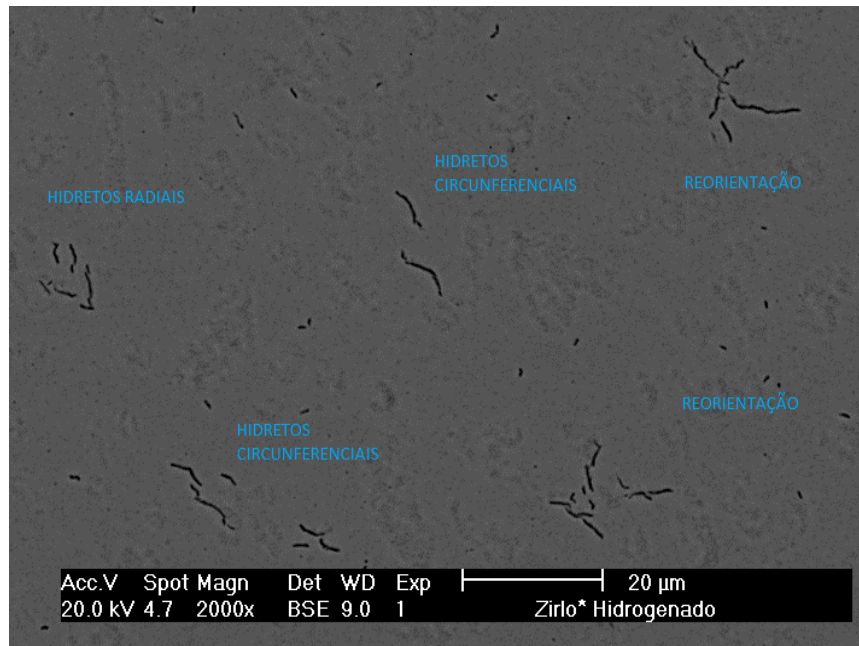


Fig. 4.34 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

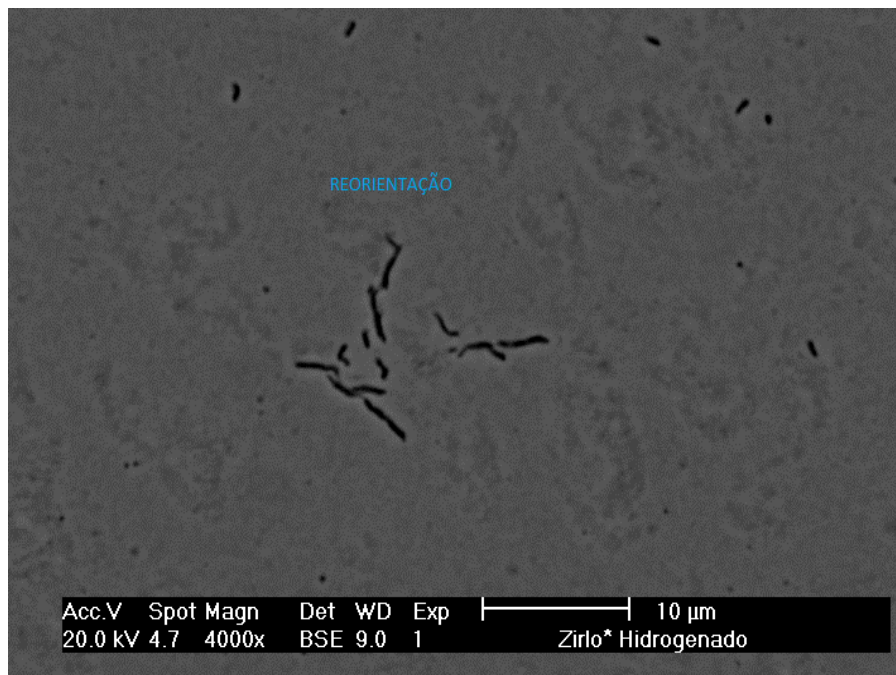


Fig. 4.35 – Microscopia Eletrônica de Varredura para visualização de hidretos; amostra tubular de Zirlo – Laboratório de Caracterização de Materiais – UFC.

O conteúdo de hidrogênio em ppm para a formação de hidretos foi calculado conforme equação de KERNNS [42] onde limite de solubilidade do hidrogênio no Zircônio é dado pela seguinte equação:

$$C^H \text{ (ppm)} = A \exp (- E_H / T)$$

Equação – 4.1 – Limite de solubilidade do hidrogênio no Zircônio

Onde E_H e T são respectivamente a diferença de calor molar parcial entre o hidrogênio em solução em sólida e o hidrogênio nos hidretos e T a temperatura em K. Ainda segundo KERNNS, por métodos experimentais, $A = 1,2 \cdot 10^5 \text{ wt. ppm}$ e $E_H = 4.300 \text{ K}$ logo temos as seguintes conclusões, conforme exibido na tabela 3 que exhibe a relação entre a temperatura e o limite de solubilidade do hidrogênio no zircônio.

Tabela – 4. : Limite de solubilidade e temperatura

C^H (ppm)	T (°C)	T (K)	
0,065	25	298	Temperatura ambiente.
108	340	613	Temperatura na superfície interna do tubo.
150	370	643	Temperatura na superfície externa do tubo.
166	380	653	Temperatura na superfície externa do tubo.

As temperaturas exibidas na tabela 4 são referentes às condições operacionais de um reator nuclear (Pressão e temperatura) À temperatura ambiente, portanto, o limite de solubilidade é de 0,065 ppm, onde quando este é ultrapassado, tem-se a formação de hidretos.

A difração de raios x realizada em amostras hidrogenadas e zircônio puro com alvo de cobalto ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). Segue, portanto, nas figuras 4.37, 4.38 e 4.39 os difratogramas.

Os resultados exibidos a seguir foram obtidos pelo software X'Pert Highscore Plus. Primeiramente, tem-se o difratograma obtido para o Zirlo Hidrogenado, vale

ressaltar que os difratogramas obtidos das amostras de Zirlo e M5 é considerando a primeira condição de hidrogenação CH1.

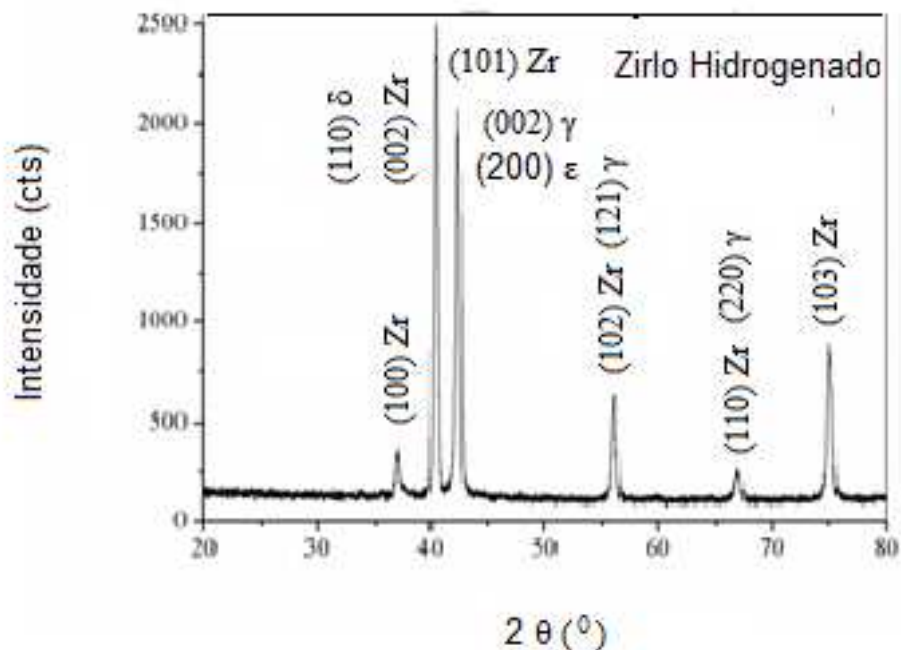


Fig. 4.36 – Difratograma amostra de Zirlo hidrogenados - Laboratório de Caracterização de Materiais UFC.

Tabela 4.2 – Resultados de Difração de Raios X para a amostra de Zirlo – CH1

Fase	(hkl)	$2\theta_{\text{medido}}$	$2\theta_{\text{esperado}}$	$2\theta_{\text{diferença}}$	Powder Diffraction File (PDF)
Zircônio (Hexagonal)	100	37.069	37.289	0.220	00-005-0665
	002	40.572	40.687	0.115	
	101	42.549	42.663	0.114	
	102	56.196	56.365	0.169	
	110	66.949	67.219	0.270	
	103	75.282	75.384	0.102	
γ – hidreto (Tetragonal)	101	-	30.846	-	03-065-6223
	002	42.572	42.392	-0.180	
	200	-	45.921	-	
	102	-	48.512	-	
	121	-	56.345	-	
	220	66.949	66.965	0.016	
δ – hidreto (cúbico)	110	40.549	40.572	0.023	00-008-0378
	200	-	58.876	-	
	211	-	73.888	-	
	111	-	37.824	-	

ε – hidreto (Tetragonal)	200	42.549	42.484	-0.065	
	002	-	46.789	-	00-036-1340
	311	-	74.641	-	

Vê-se, portanto, que apesar das micrografias não terem exibidos hidretos para as amostras de Zirlo, picos de hidretos γ , δ e ε foram verificados conforme mostra a tabela 4.1, estando muito próximo dos valores esperados. Tem-se a seguir o difratograma obtido para o M5 hidrogenado.

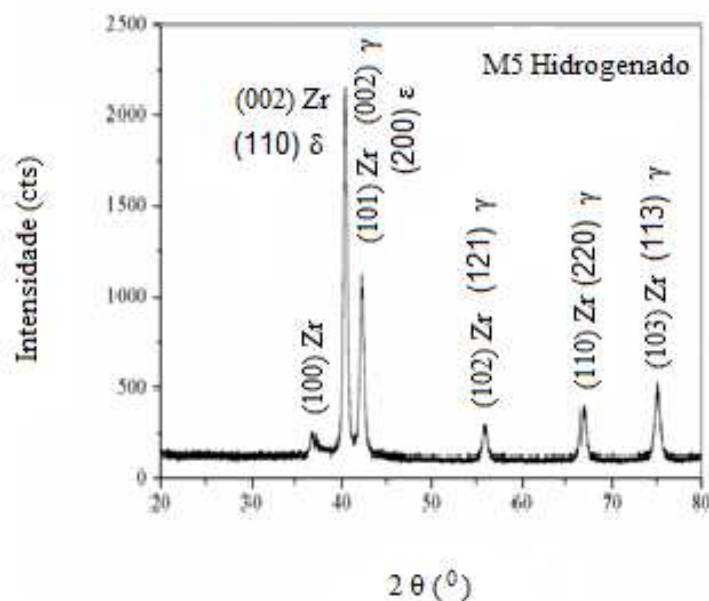


Fig.4.37: Difratograma amostra de M-5 hidrogenadas - Laboratório de Caracterização de Materiais UFC.

Tabela 4.3 – Resultados de Difração de Raios X para a amostra de M5 – CHI

Fase	(hkl)	$2\theta_{\text{medido}}$	$2\theta_{\text{esperado}}$	$2\theta_{\text{diferença}}$	Powder Diffraction File (PDF)
Zircônio (Hexagonal)	100	37.022	37.289	0.267	00-005-0665
	002	40.382	40.687	0.305	
	101	42.345	42.663	0.318	
	102	56.026	56.365	0.339	
	110	66.693	67.219	0.526	
	103	75.046	75.384	0.338	
	101	-	30.846	-	
γ – hidreto (Tetragonal)	002	42.345	42.392	0.047	03-065-6223
	200	-	45.921	-	
	102	-	48.512	-	
	121	56.026	56.345	0.319	
	220	66.963	66.965	0.002	
	113	75.046	74.956	0.090	

δ – hidreto (cúbico)	110	40.382	40.572	0.019	00-008-0378
	200	-	58.876	-	
	211	-	73.888	-	
ε – hidreto (Tetragonal)	111	-	37.824	-	00-036-1340
	200	42.345	42.484	0.139	
	002	-	46.789	-	

A partir dos resultados obtidos verifica-se a identificação de hidretos δ e γ , não obtendo-se o hidreto ε para amostra de M5. Tais hidretos são circunferenciais, conforme verificado nas micrografias.

Tem-se, a seguir o difratograma para o Zircônio puro.

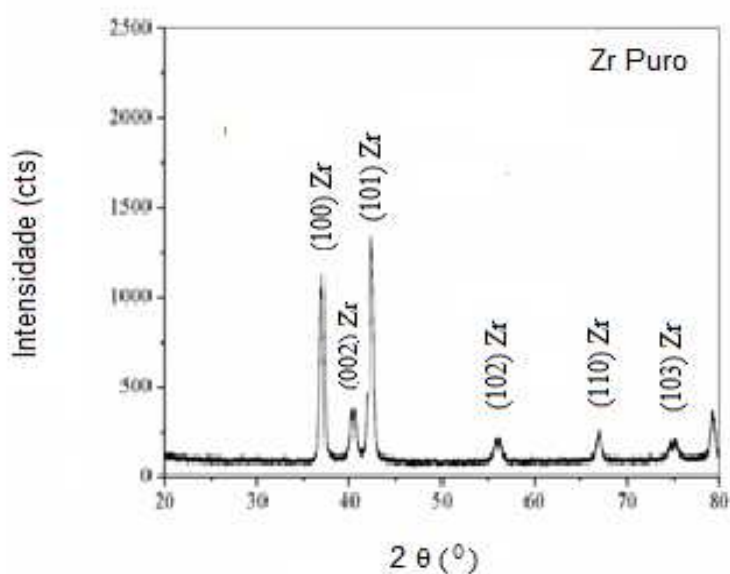


Fig. 4.38 – Difratograma amostra Zircônio Puro – Laboratório de Caracterização de Materiais UFC.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos da Difração de Raios X – Zircônio Puro.

Fase	(hkl)	$2\theta_{\text{medido}}$	$2\theta_{\text{esperado}}$	$2\theta_{\text{diferença}}$	Powder Diffraction File (PDF)
Zircônio (Hexagonal)	100	37.017	37.289	0.272	00-005-0665
	002	40.303	40.687	0.384	
	101	42.366	42.663	0.297	
	102	56.055	56.365	0.310	
	110	67.035	67.219	0.184	
	103	75.114	75.384	0.270	

Tendo como base o trabalho de Choi *et al* [32]., onde o alvo utilizado foi de cobre, e a tabela 2.5[14], foi feita a conversão para cobalto, que foi o alvo utilizado nesse experimento, para isso, utilizou-se a lei de Bragg para fazer a conversão e saber os picos de hidretos localizados nos difratogramas obtidos. Mas, antes a distância interplanar foi obtida, para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ o que será a mesma para $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ para o cobalto, logo temos as seguintes equações utilizadas:

$$d = 1 / [(a/h)^2 + (b/k)^2 + (c/l)^2]^{1/2} - \text{Equação 4.1}$$

$$\text{Sen } \Theta = 1,54 / 2d (\text{Cu}) - \text{Equação 4.2}$$

$$\text{Sen } \Theta = 1,789 / 2d (\text{Co}) - \text{Equação 4.3}$$

onde:

$$a = b = c = 4,777 \text{ \AA}, \text{ para o hidreto } \delta [11].$$

$$a = b = 4,596 \text{ \AA}; c = 4,969 \text{ \AA} \text{ para o hidreto } \gamma [11].$$

Logo temos os seguintes resultados apresentados na tabela 4.1:

Tabela 4.5: Resultados

Tipos de hidreto	Planos	Estrutura	Distância interplanar	2 Θ (Cu)	2 Θ (Co)
δ	(111)	Cúbica	2,754 \AA	31,80 ⁰	37,91 ⁰
δ	(200)	Cúbica	2,385 \AA	37,69 ⁰	44,05 ⁰
δ	(311)	Cúbica	1,435 \AA	64,90 ⁰	77,12 ⁰
δ	(222)	Cúbica	1,377 \AA	67,97 ⁰	81,02 ⁰
γ	(111)	Tetragonal	2,722 \AA	32,88 ⁰	38,40 ⁰
γ	(002)	Tetragonal	2,484 \AA	36,11	42,20
γ	(200)	Tetragonal	2,298 \AA	39,15 ⁰	45,82 ⁰
γ	(202)	Tetragonal	1,686 \AA	54,33 ⁰	64,06 ⁰
γ	(220)	Tetragonal	1,625 \AA	56,57 ⁰	66,80 ⁰
γ	(113)	Tetragonal	1,475 \AA	62,94 ⁰	74,66 ⁰
γ	(311)	Tetragonal	1,395 \AA	66,98 ⁰	79,76 ⁰
γ	(222)	Tetragonal	1,359 \AA	68,97 ⁰	82,33 ⁰

As posições angulares calculadas e mostradas na tabela 4.1 coincidem com os picos de hidretos delta apresentados no difratograma Choi *et al.*[32], tais hidretos foram

tomados como referência em virtude de estes serem formados em sua maioria nas condições de pressão e temperatura de um reator nuclear, que foi definido neste trabalho como CH1.

Por comparação com os resultados obtidos dos difratogramas e os calculados pelas equações 4.1, 4.2 e 4.3, tem-se a evidência de picos de hidretos γ (002), (220) e (113), pela conversão para o alvo cobalto, com os resultados apresentados na tabela 4.1, para as amostras de Zirlo e M5, que é evidenciado pela comparação dos difratogramas 4.36, 4.37 e 4.38, onde o difratograma do zircônio puro não apresentou tais picos. Para a formação dos hidretos delta são necessários, segundo Daum [11] 1250 ppm, sendo que para que o limite de solubilidade seja excedido são necessários aproximadamente 613 ppm em 350^o C.

Para que as amostras tenham redução de suas propriedades mecânicas, dois fatores são primordiais a quantidade de hidretos e sua morfologia, que no caso da radial é a mais prejudicial. A quantidade de hidretos necessária para ocasionar a fratura frágil nos tubos, pode ser determinada por um equipamento chamado LECOTM, onde relaciona-se a quantidade destes com a superfície de fratura, obtida por ensaios de tração. Para a segunda condição de hidrogenação CH2, temos os seguintes difratogramas, obtidos com alvo de cobalto de janela angular de 20 a 80^o.

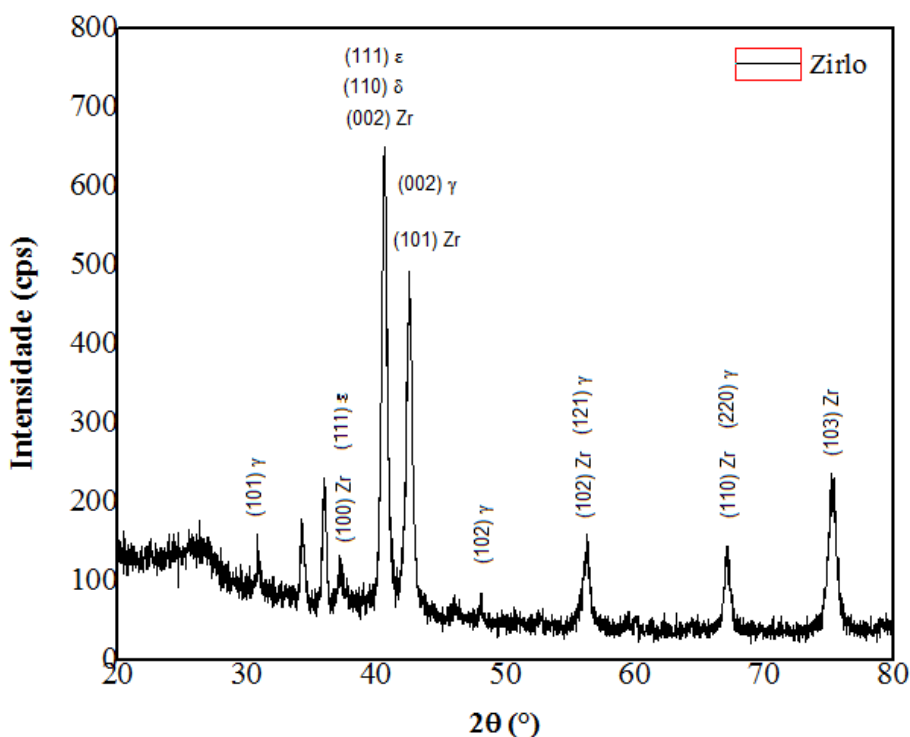


Figura 4.39 – Difratoograma amostra de Zirlo – CH2

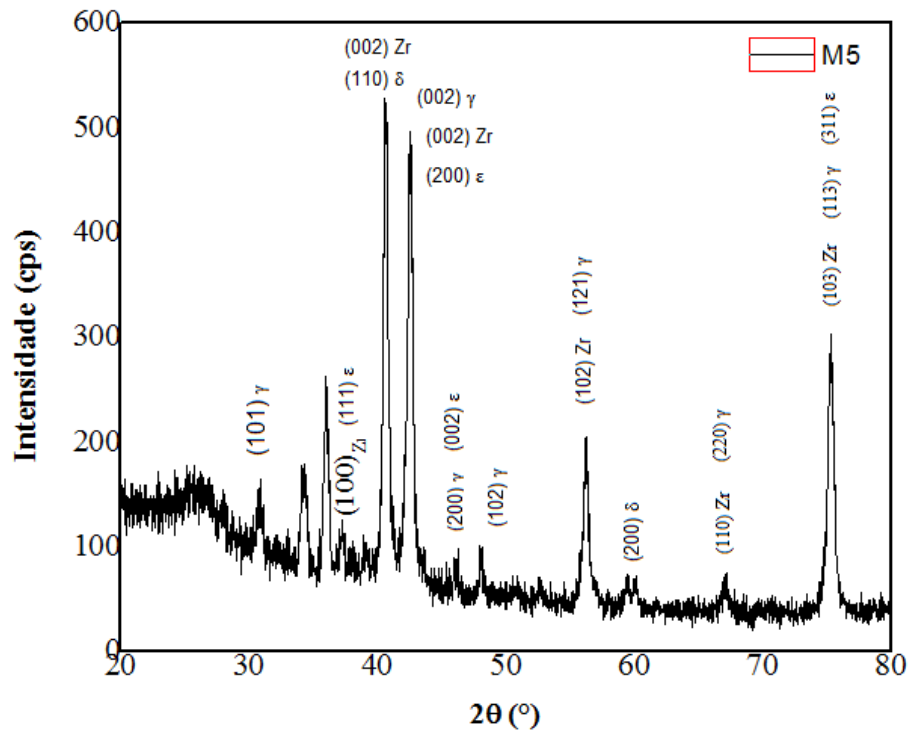


Figura 4.40 – Difratoograma amostra de M5 – CH2

Tabela 4.6 – Resultados da Difração de Raios X para amostra de M5 – CH2.

Fase	(hkl)	$2\theta_{\text{medido}}$	$2\theta_{\text{esperado}}$	$2\theta_{\text{diferença}}$	Powder Diffraction File (PDF)
Zircônio (Hexagonal)	100	37.223	37.289	-0.066	00-005-0665
	002	40.624	40.687	-0.063	
	101	42.533	42.663	-0.130	
	102	56.204	56.365	-0.161	
	110	67.028	67.219	-0.191	
	103	75.248	75.384	-0.136	
γ – hidreto (Tetragonal)	101	30.836	30.846	-0.010	03-065-6223
	002	42.533	42.392	0.141	
	200	46.114	45.921	0.193	
	102	48.058	48.512	-0.454	
	121	56.204	56.345	-0.141	
	220	67.028	66.965	0.063	
δ – hidreto (cúbico)	110	40.624	40.572	0.052	00-008-0378
	200	59.673	58.876	0.797	
	211	75.248	73.888	1.360	
ϵ – hidreto (Tetragonal)	111	37.223	37.824	-0.601	00-036-1340
	200	42.533	42.484	0.049	
	002	46.114	46.789	-0.675	
	311	75.248	74.641	0.607	

Tabela 4.7 – Resultados da Difração de Raios X para amostra de Zirlo – CH2.

Fase	(hkl)	$2\theta_{\text{medido}}$	$2\theta_{\text{esperado}}$	$2\theta_{\text{diferença}}$	Powder Diffraction File (PDF)
Zircônio (Hexagonal)	100	37.230	37.289	-0.059	00-005-0665
	002	40.623	40.687	-0.064	
	101	42.547	42.663	-0.116	
	102	56.229	56.365	-0.136	
	110	67.105	67.219	-0.114	
	103	75.234	75.384	-0.150	
γ – hidreto (Tetragonal)	101	30.860	30.846	0.014	03-065-6223
	002	42.547	42.392	0.155	
	200	-	45.921	-	
	102	48.080	48.512	-0.432	
	121	56.229	56.345	-0.116	
	220	67.105	66.965	0.140	
δ – hidreto (cúbico)	110	40.623	40.572	0.051	00-008-0378
	200	-	58.876	-	
	211	-	73.888	-	
ϵ – hidreto (Tetragonal)	111	37.230	37.824	-0.594	00-036-1340
	200	42.547	42.484	0.063	
	002	-	46.789	-	
	311	-	74.641	-	

Vê-se uma maior quantidade de hidretos na amostra de M5 quando comparada com a amostra de Zirlo, no entanto, apresentam-se hidretos ϵ para as duas amostras, onde somente para as amostras de Zirlo tais hidretos foram verificados para CH1. Hidretos δ e γ também foram identificados, os hidretos γ em maior quantidade que os hidretos δ , o que pode ser explicado por uma provável transformação martensítica $\delta \rightarrow \gamma$, isto é, uma transformação de uma estrutura cúbica de face centrada para uma tetragonal de face centrada.

A literatura estudada sobre os hidretos γ é bastante contraditória, uma vez que umas afirmam que esta é uma fase metaestável e outros afirmam que esta fase está em equilíbrio estável abaixo de 250° C. O hidreto δ é considerado uma fase estável que é formado durante um resfriamento lento, embora este tipo de hidreto seja mais freqüente no material durante operações no reator nuclear onde ocorrem os processos de irradiação e fissão nuclear. O hidreto ϵ , de estrutura tetragonal de face centrada, é formado em altas concentrações de hidrogênio (> 63% at), o que deve ter ocorrido nos processos de hidrogenação CH1 e CH2.

Nas amostras de Zircaloy-4 submetidas a CH1 não foram identificados hidretos nas micrografias. No entanto, nas micrografias das amostras submetidas a CH2 mostraram algumas estruturas semelhante a hidretos, logo tem-se a seguir o difratograma para a amostra de Zircaloy - 4 que foi submetida a CH2 par identificação ou não de hidretos. Mais uma vez verifica-se a ocorrência dos hidretos γ (121) e ϵ (200), uma vez que pelas medições tem-se uma diferença de 0.077° e 0.080° , respectivamente, em relação a aos valores esperados.

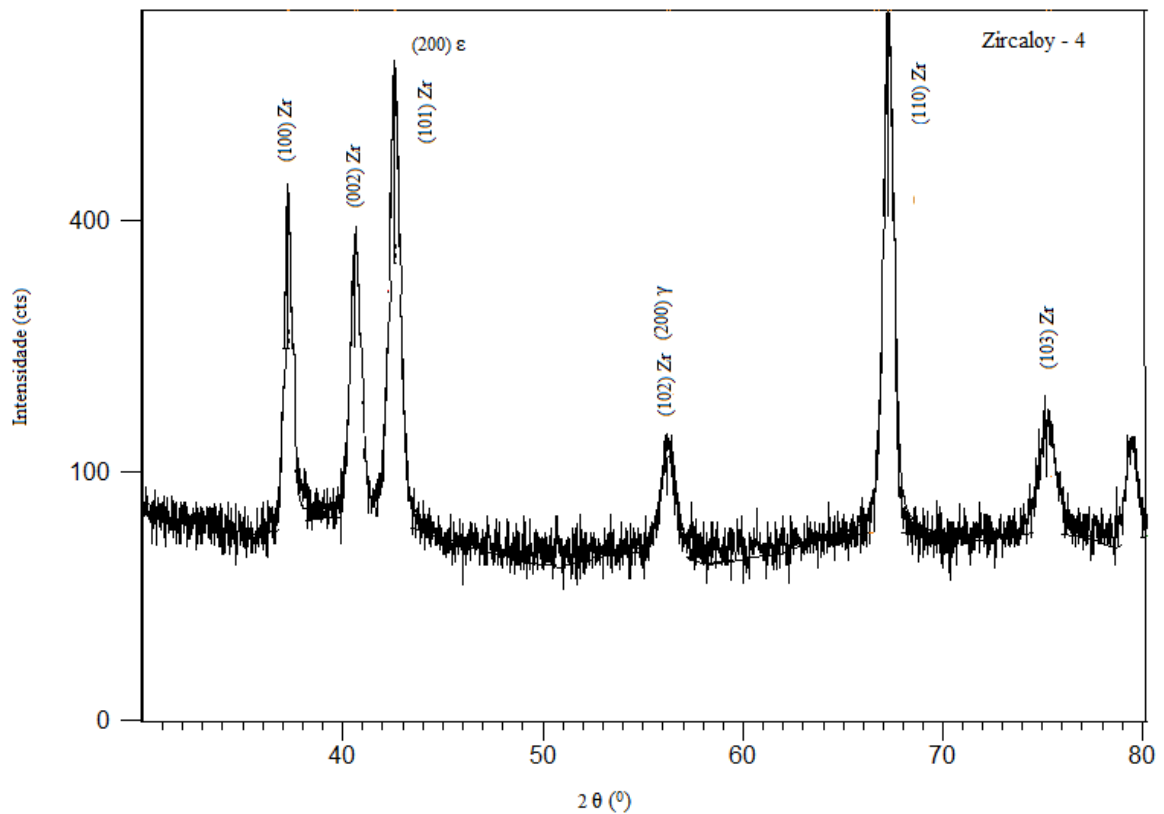


Fig. 4.45 – Difratograma Amostra de Zircaloy – 4 – CH2

Tabela 4.8 - Resultados da Difração de Raios X para amostra de Zircaloy -4 – CH2.

Fase	(hkl)	$2\theta_{\text{medido}}$	$2\theta_{\text{esperado}}$	$2\theta_{\text{diferença}}$	Powder Diffraction File (PDF)
Zircônio (Hexagonal)	100	37.245	37.289	0.044	00-005-0665
	002	40.689	40.687	-0.002	
	101	42.564	42.663	0.099	
	102	56.268	56.365	0.097	
	110	67.216	67.219	0.003	
	103	75.183	75.384	0.201	
γ – hidreto (Tetragonal)	101	-	30.846	-	03-065-6223
	002	42.564	42.392	0.172	
	200	-	45.921	-	
	102	-	48.512	-	
	121	56.268	56.345	0.077	
δ – hidreto (cúbico)	220	67.216	66.965	-0.251	00-008-0378
	113	75.183	74.956	0.227	
	110	40.689	40.572	-0.117	
	200	-	58.876	-	
ε – hidreto (Tetragonal)	211	75.183	73.888	1.295	00-036-1340
	111	37.245	37.824	0.579	
	200	42.564	42.484	0.080	
	002	-	46.789	-	
	311	75.183	74.641	-0.542	

5. CONCLUSÕES

- Para os dois tipos de hidrogenação utilizada houve precipitação de Hidretos para o Zircaloy – 4 na segunda condição de hidrogenação, onde houve a indicação de hidretos ϵ e γ .
- Na liga M5 houve precipitação de hidretos circunferenciais para a hidrogenação nas condições de temperatura e pressão de um reator nuclear, CH1 e hidretos radiais para uma permeação gasosa de hidrogênio, obtida a partir da redução da pressão e aumento da temperatura, CH2.
- Na liga denominada Zirlo não houve evidência de hidretos para primeira condição de hidrogenação, considerando-se as micrografias, no entanto, por difração de raios X, foram mostrados picos de hidretos γ , δ e ϵ . Hidretos circunferenciais e radiais foram verificados para a segunda condição de hidrogenação CH2, tanto por difração de raios x, quanto pelas micrografias.
- Nas condições de ensaio, tem-se que a liga denominada M5 é mais susceptível a formação de hidretos radiais, pela quantidade de hidretos formados em maior número quando comparado às duas outras ligas, conforme evidenciado nas micrografias.
- Os resultados evidenciam que o Zircaloy – 4 possui uma menor susceptibilidade à formação de hidretos o que o torna mais indicados para a utilização em reatores nucleares.
- Pela baixa fração volumétrica dos hidretos torna-se difícil a verificação dos tipos de hidretos formados e suas respectivas fases, sendo possível a verificação destas por difração de luz síncroton.
- Os difratogramas apresentados levando em conta a CH2 mostram picos de hidretos quando comparados com o zircônio não hidrogenado e quando comparados com os difratogramas na condição CH1 apresentaram mais picos de hidretos, principalmente o difratograma para a liga M5, o que pode ser explicado por uma maior eficiência de CH2.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Testes de permeação de hidrogênio a fim de se verificar a quantidade do mesmo nas amostras.
- Relação entre a quantidade de hidretos e a fratura frágil.
- Evidência dos tipos de hidretos formados utilizando-se difração de luz Síncroton.
- Relação de orientação entre hidretos formados e a matriz por EBSD.
- Análise da textura cristalográfica por DRX.
- Relação de orientação entre hidretos, precipitados e discordâncias por MET.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] JABARRA, CLÉBER., *Curso de Formação de Supervisores de Radioproteção*, apostila preparatória 2013.

[2] THAUHATA, LUÍZ., SALATI, I.P.A., PRINZIO R. DI., PRINZIO, M.A.R.R. DI., *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*, 5ª Revisão agosto/2003 – Rio de Janeiro - Instituto de Radio Proteção e Dosimetria – CNEN.

[3] TELLES, PEDRO C. SILVA, *Materiais para Equipamentos de Processo*, 2ª Edição 1996, LTC.

[4] D. L. DOUGLASS., *The Metallurgy of Zirconium*. Vienna: International Atomic Energy Agency Supplement, 1971.

[5] P. PARTRIDGE., *The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals*, *Metallurgical Reviews*, vol. 12, no. 118, pp. 169-194, 1967.

[6] R. M. LOBO E A. H. P. ANDRADE - *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat*, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.

[7] NAM C., LIN J., LI H., SZPUNAR J.A., HOLT R., *Effects of tube fabrication variables on the oxidation of experimental Zr–2.5Nb tubes*, *Journal of Nuclear Materials*, 353, 135–145, 2006.

[8] Disponível em:

< <http://www.inb.gov.br> > acesso em: maio de 2013.

[9] Disponível em :

<[HTTP/WWW.cnen.gov.br](http://WWW.cnen.gov.br)> acesso em maio de 2013.

[10] A. MCMINN, E. C. DARBY, AND J. S. SCHOFIELD., *The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys*, in *Zirconium in the Nuclear Industry: 12th*

International Symposium. ASTM STP vol. 1354, G. P. Sabol and J. Moan, Eds., Philadelphia, ASTM, 2000, pp. 173-195.

[11] R. S. DAUM, *Hydride-Induced Embrittlement of Zircaloy-4 Cladding under Plane Strain Tension*, Ph.D. thesis in Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, 2007.

[12] CHU, H.C., WU, S.K., CHIEN, K.F., KUO, R.C., *Effects of Radial Hydrides on the Axial and Hoop Mechanical Properties of Zircaloy-4 Cladding*, Journal of Nuclear Materials, v. 362, pp. 93-103, 2007.

[13] LAGRECA, E.R. *Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio.*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2006.

[14] S. NEOGY, D. SRIVASTAVA, R. TEWARI, R.N. SINGH, G.K. DEY, S. BANERJEE., *Microstructural study of hydride formation in Zr-1Nb alloy*. Materials Science Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay Mumbai 400 085, India.

[15] C. LEMAIGNAN AND A. T. MOTTA., *Zirconium Alloys in Nuclear Applications*, in Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment. vol. 10 B, B. R. T. Frost, Ed. New York: VCH, 1994, pp. 1-51.

[16] A. T. MOTTA ., CHIEN, LQ., *Hydride Formation In Zirconium Alloys*, JOM V. 04 N° 12, 2012.

[17] MICHELLE E. FLANAGAN., *The effect of hydrogen on the deformation behavior of zircaloy-4*, Master of Science, Pennsylvania State University, 2008.

[18] CHIAVERINI, VICENTE., *Tecnologia Mecânica - Estrutura e Propriedades das Ligas Metálicas*. 2ª. s.l. : MC GRAW HILL, 1986. pp. 107-109.

[19] COTTERIL, P., *The Hydrogen Embrittlement of Metals*, Progress in Materials Science, v. 9, pp. 205, 1961.

[20] SILVA, KARLA ROBERTA FREITAS DA., *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 : s.n., 2009.

[21] H.C. CHU, S.K. WU, R.C. KUO., *Hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding*. Journal of Nuclear Materials, v. 373. Pp 319-327, 2008.

[22] GENTIL, V., *Corrosão*, 5ª Edição, Editora LTC, pp 149 – 152, 2007.

[23] AZAMBUJA, M. M., *Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores Nucleares*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

[24] MIRANDA, P.E.V., *Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Austeníticos*. In: Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia, Editora Didática Científica Ltda, RJ, 1994.

[25] C. LEMAIGNAN AND A. T. MOTTA., *Zirconium Alloys in Nuclear Applications* in Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment. vol. 10 B, B. R. T. Frost, Ed. New York: VCH, (1994), pp. 1-51.

[26] GROS, J.P., WADIER, J.F., *Precipitate Growth Kinetics in Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, v. 172, pp. 85-96, 1990.

[27] WILLIAN D. CALLISTER, Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*. 5ª. s.l. : LTC, 1999. pp. 37-38.

[28] PADILHA, ÂNGELO FERNANDO., RIOS, PAULO RANGEL., *Transformação de Fases*, 1ª Edição, Editora Artliber 2007, pp. 52 -66.

[29] BLEICHER, LUCAS., SASAKI, JOSÉ MARCOS., *Introdução à Difração de Raios X*, Universidade Federal do Ceará, ano 2000, pp. 5-8.

[30] S. C. N. DE LIMA; E. P. SOARES; M. ANDREOLI; R. CHIBA; E. S. M. SEO. *Caracterização da esponja de zircônio metálico*. Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

- [31] DAUM, ROBERT S., *Hydride-induced embrittlement of zircaloy-4 cladding under plane-strain tension*, The Pennsylvania State University Tese de D.Sc., USA, 2007.
- [32] Y. CHOI, J.W. LEE, Y.W. LEEB, S.I. HONG ., *Hydride formation by high temperature cathodic hydrogen charging method and its effect on the corrosion behavior of Zircaloy-4 tubes in acid solution*, *Journal of Nuclear Materials* v. 256, pp 124-130.
- [33] W.QIN, N.A.P. KIRAN KUMAR, J.A. SZPUNAR, J. KOZINSKI, *Intergranular δ -hydride nucleation and orientation in zirconium alloys*, *Acta Materialia* V.59, pp 7010–7021, 2011.
- [34] B.C.F. GUEDES, L.H. ALMEIDA, D.S. SANTOS E L.P.M. BRANDÃO, *Processamento termomecânico e textura cristalográfica de uma liga Zr-Nb*, *Anais do 20º CBECIMAT*, Joinville, 2012, p. 8569-8577.
- [35] VIANA, C.S.C., PAULA, A.S., “Textura de Deformação”. In: *Textura e Relações de Orientação: Deformação Plástica, Recristalização, Crescimento de Grão*, pp. 23-37, São Paulo, Dezembro/2001.
- [36] FREITAS, F.N.C., “Adequabilidade das condições de laminação de um aço baixo carbono à estampagem profunda”, Dissertação, UFC, 2003.
- [37] SILVA, J.J. M. DA., *Análise de textura e propriedades magnéticas em aços maraging 300 e 350 em várias condições de tratamento*, Dissertação de M. Sc., UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2005.
- [38] Y. CHOI, J.W. LEE, Y.W. LEEB, S.I. HONG ., *Hydride formation by high temperature cathodic hydrogen charging method and its effect on the corrosion behavior of Zircaloy-4 tubes in acid solution*, *Journal of Nuclear Materials* v. 256, pp 124-130.

[39] LELIEVRE, G.; TESSIER, C.; ILTIS, X.; BERTHIER, B. e LEFEBVRE, F. *Impact of intermetallic precipitates on hydrogen distribution in the oxide layers formed on zirconium alloys in a steam atmosphere: a 2D(3He.p) α nuclear analysis study in microbeam mode.* Journal of Nuclear Materials, v. 268, pp. 308-317, 1998.

[40] BYUNG HYUCK LIM, HYUN SEON HONG, KYUNG SUB LEE., *Measurements of hydrogen permeation and absorption in zirconium oxide scales,* Journal of Nuclear Materials v. 312, pp 134–140, 2003.

[41] KURODA, M., YAMANAKA, S., SETOYAMA, D, UNO, M., TAKEDA, K., ANADA, H., NAGASE, F., Uetsuka, H., *Tensile Test of Hydrided Zircaloy”, Journal of Alloys and Compounds,* v. 330-332, pp. 404-407, 2002.

[42] KERNS, J. J., *Terminal Solubility And Partitioning of Hydrogen in the alpha phase of zirconium, zircalou – 2 and zircaloy – 4,* Bettis Atomic Laboratory, Pittsburg, Pennsylvania 15122, USA.

ANEXOS

Documento de Solicitação de Materiais

Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação

Indústrias Nucleares do Brasil – INB

Coordenação do Projeto Santa Quitéria – COPSQ. M

Avenida Santos Dumont 1789 salas 1710 a 1715, Aldeota, Cep. 60150-160 – Fortaleza- Ce Fone: (85)
3246 3310 – ramal 8406 - rhmartins@inb.gov.br.

Indústrias Nucleares do Brasil – INB

Fábrica de Combustível Nuclear – FCN

Rodovia Presidente Dutra km 330 – Engenheiro Passos
27555-000 Resende – RJ – Brasil
Caixa Postal: 83632
25580-970 – Itatiaia – RJ

Indústrias Nucleares do Brasil – INB

Coordenação do Projeto Santa Quitéria – COPSQ. M

Av. Santos Dumont, 1789 - salas 1710 a 1715 – Aldeota
60150-160 Fortaleza – CE – Brasil.

ATESTADO DE USUÁRIO FINAL

Nome da Empresa: Indústrias Nucleares do Brasil S/A

Descrição: 4 (quatro) amostras tubulares de 20 (vinte) cm de comprimento de cada uma das seguintes ligas de zircônio: ZIRLO, M5 e Zircaloy-4, que serão tratados de forma estritamente confidencial, no âmbito da pesquisa, no que concerne a feitura de dissertação de mestrado junto à Universidade Federal do Ceará, no Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, do Empregado abaixo assinado.

Atestamos que a tecnologia mencionada não será utilizada em atividades ligadas à produção de artefatos nucleares ou atividades não salvaguardadas do ciclo do combustível nuclear e que a tecnologia não será utilizada para o desenvolvimento ou produção de armas químicas ou biológicas; e que a tecnologia será utilizada unicamente para propósitos civis observadas as normas da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN.

Atestamos também que os bens ou informações advindos da utilização dos materiais ou informações tecnológicas terão como usuário final apenas o Brasil e serão utilizados apenas para fins pacíficos.

Os Bens ou informações produzidos não poderão ser transferidos a uma terceira parte (pessoa e/ou companhia) sem autorização expressa das Indústrias Nucleares do Brasil.

Fortaleza, 13 de novembro de 2012.


Ricardo Henrique da Penha Martins

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL
COPSQ. M
Ricardo Henrique da Penha Martins
Engenheiro Mecânico
Matrícula: 2454

