

14/12/77  
Seminário de Metalurgia física  
e Tratamentos Térmicos, B.H.,  
5-6 set., 83.



139

INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO DE HIDROGÊNIO E DA VELOCIDADE DE  
RESFRIAMENTO NA PRECIPITAÇÃO DE HIDRETOS EM ZIRCÔNIO- $\alpha$

Lalgudi Venkataraman Ramanathan (1)

RESUMO

Amostras de zircônio comercial contendo 50-300 ppm de hidrogênio foram resfriadas da temperatura de solubilização para tratamentos no interior do forno, ao ar e temperadas em óleo. Microscopia ótica e microscopia eletrônica revelaram a precipitação de hidretos  $\delta$  intergranulares em amostras de resfriamento lento. Hidretos  $\chi$  e  $\delta$  precipitaram intragranularmente e intergranularmente com o aumento da velocidade de resfriamento. Em amostras com altos teores de  $H_2$ , resfriadas rapidamente, houve precipitação de hidretos  $\delta$  nos contornos de grão. Foram encontrados hidretos com morfologia tipo "widmanstätten" e "Parallel plate" em amostras resfriadas rapidamente.

ABSTRACT

Zirconium specimens containing 50-300 ppm hydrogen have been cooled from the hydrogen solution treatment temperature at different rates by furnace cooling, air cooling and oil quenching. Optical and electron microscopical investigations have revealed grain boundary  $\delta$ -hydrides in slowly cooled specimens. At higher cooling rates  $\chi$  and  $\delta$  hydrides have been found precipitated both intergranularly and intragranularly. Grain boundary  $\delta$  hydrides have been also observed in oil quenched specimens with 300 ppm hydrogen. Quenched specimens have revealed Widmanstätten and parallel plate type hydride morphologies.

(1) Doutor em Corrosão, Divisão de Materiais Metálicos, Departamento de Metalurgia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - SP

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas de Zircônio são utilizadas como materiais de encamisamento e em outros componentes para reatores nucleares resfriados por água devido a uma combinação apropriada de suas propriedades nucleares, mecânicas e químicas. Apesar disso, componentes de ligas de zircônio corroem em meios encontrados nos reatores de potência, formando uma camada superficial de óxido de zircônio e liberando hidrogênio segundo a reação:



O hidrogênio é pouco solúvel em zircônio à temperatura ambiente, com uma solubilidade em torno de  $10^{-2}$  ppm ( $10^{-4}$  at%)<sup>(1)</sup> e esta aumenta para temperaturas elevadas. A temperatura ambiente o hidrogênio existente nesta liga está na forma de hidretos<sup>(2,3)</sup>.

Durante a corrosão aquosa do zircônio, o hidrogênio produzido difunde-se para o interior do metal e precipita na forma de hidretos, que tem um efeito prejudicial de fragilização, fenômeno este relativamente bem conhecido<sup>(4)</sup>. Esta absorção do hidrogênio pelo zircônio e suas ligas, e sua distribuição dentro da matriz depende de vários fatores, tais como composição da liga, tratamentos térmicos, temperatura, meio ambiente, etc.<sup>(5-12)</sup>.

Vários trabalhos publicados<sup>(2,13,14)</sup> referem-se à morfologia, cristalografia, tipos de hidretos e suas distribuições em ligas de zircônio.

Existem três tipos principais de hidretos formados em ligas de zircônio, cada um tendo uma composição diferente:

- I- Hidreto  $\gamma$  ( $\text{ZrH}$ ), tetragonal face centrada,
- II- Hidreto  $\delta$  ( $\text{ZrH}_{1,59-1,66}$ ), cúbico face centrada,
- III- Hidreto  $\epsilon$  ( $\text{ZrH}_2$ ), tetragonal face centrada.

Os hidretos  $\delta$  e  $\epsilon$  são fases estáveis e o hidreto  $\gamma$  é uma fase meta-estável<sup>(15-17)</sup>.

Bradbrook e colaboradores<sup>(16)</sup> observaram hidretos em forma de agulhas precipitados nos grãos em amostras de zircônio temperadas contendo baixas concentrações de hidrogênio e em amostras de zircônio resfriadas lentamente contendo altas concentrações de hidrogênio. Westlake<sup>(14)</sup> identificou hidretos  $\gamma$  em formas de agulha em amostras temperadas e Bailey<sup>(13)</sup> com amostras em condições semelhantes, identificou hidretos  $\gamma$  em forma de placas.

Por outro lado, Northwood e Lim<sup>(15)</sup> relataram a observação de hidretos na forma acicular ou floco em ligas de zircônio com baixas concentrações de hidrogênio temperadas. Observaram também que estes hidretos aglomeraram em amostras com altas concentrações de hidrogênio.

Em ligas Zr-H, contendo até 6500 ppm de hidrogênio, Gulbransen e

Andrew<sup>(18)</sup> observaram a presença de hidretos  $\gamma$  e  $\delta$ . Entretanto, Nath e colaboradores<sup>(19)</sup> observaram somente a precipitação de hidretos  $\delta$  em ligas contendo acima de 640 ppm de hidrogênio, independentemente da velocidade de resfriamento.

Para jogar mais luz sobre os tipos, distribuições e morfologia dos hidretos precipitados em Zr, estão relatados os resultados preliminares da influência do conteúdo de hidrogênio e da velocidade de resfriamento na precipitação destes hidretos.

## 2. EXPERIMENTAL

Chapas de Zircônio comercial (6 cm x 0,5 cm x 0,1 cm) foram cortadas, desengraxadas, lavadas e recozidas a vácuo por 2 horas a 700°C. Subsequentemente, estas chapas foram decapadas numa solução de 5% HF, 45% HNO<sub>3</sub> e 50% H<sub>2</sub>O em volume para remover o óxido superficial, lavadas novamente e hidretadas numa célula eletrolítica contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M a 100°C por 24 horas com uma densidade de corrente de 100 mA/cm<sup>2</sup>. Assim, foi formada uma camada externa de hidretos de zircônio.

Após a hidretação, as chapas foram lavadas, secas, encapsuladas em tubos de vidro e recozidas por 24 horas a 285°C, 337°C, 400°C e 445°C. Dessa maneira, foram obtidas chapas contendo 50, 100, 200 e 300 ppm de hidrogênio em solução sólida, respectivamente<sup>(20)</sup>. Feitos os tratamentos térmicos, as cápsulas foram quebradas e as amostras foram retiradas e decapadas para a remoção do excesso de hidreto superficial.

Estas chapas hidretadas, depois de lavadas e secas, foram cortadas até as dimensões de 0,5 cm x 0,5 cm x 0,1 cm e novamente encapsuladas em tubos de vidro para tratamentos térmicos de solubilização do hidrogênio (450°C para amostras com 50 a 200 ppm de hidrogênio e 475°C para amostras com 300 ppm). Amostras foram resfriadas no forno, ao ar ou temperadas em óleo, obtendo-se velocidades de resfriamento correspondentes a 0,05°C/s, 10°C/s e 10<sup>3</sup>°C/s, respectivamente<sup>(19)</sup>.

As amostras a serem estudadas por meio de microscopia ótica foram polidas mecanicamente com pasta de diamante até 1  $\mu$ m e depois polidas quimicamente pela imersão numa solução contendo 45% H<sub>2</sub>O, 45% HNO<sub>3</sub> e 10% HF em volume por 30 segundos, com imediata lavagem em água, álcool e secagem. As amostras assim preparadas foram estudadas por meio de um microvideomat.

As amostras a serem estudadas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão foram afinadas até 100  $\mu$ m, polidas eletroliticamente com um jato de solução contendo 80% álcool metílico e 20% ácido perclórico em volume a -20°C e 20V. Cuidados foram tomados para evitar reoxidação das amostras polidas, imergindo-as em álcool metílico imediatamente após a sua perfuração durante o polimento.

### 3. RESULTADOS

A estrutura e distribuição dos hidretos variaram significativamente com o conteúdo de hidrogênio e velocidade de resfriamento. O hidreto meta-estável  $\gamma$  e o hidreto  $\delta$  estável foram observados precipitados no interior e nos contornos de grão. Os hidretos foram identificados a partir de suas morfologias características e através de difração eletrônica de áreas selecionadas. Os valores de espaçamento entre planos, 'd', calculados a partir das distâncias entre pontos dos diagramas de difração dos hidretos foram comparados com os espaçamentos dos planos para hidretos  $\gamma$  e  $\delta$ . A identificação dos hidretos foi também confirmada por meio de medidas de ângulos entre planos e sua comparação com valores de ângulos calculados.

Dependendo do conteúdo de hidrogênio e da velocidade de resfriamento, hidretos  $\gamma$  ou  $\delta$  ou ambos foram observados.

#### 3.1. RESFRIAMENTO NO FORNO

Em amostras com 50 ppm de hidrogênio foram encontrados predominantemente os hidretos  $\delta$  em contornos de grão (figura 1). Em alguns grãos, os hidretos mostraram orientações preferenciais e também indicaram uma tendência para aglomerar (figura 2). Com um aumento no teor de hidrogênio, os hidretos foram observados não somente nos contornos de grão como também no seu interior (figura 3).

#### 3.2. RESFRIAMENTO AO AR

Amostras com 50 ppm de hidrogênio mostraram hidretos  $\delta$  intergranular e hidretos  $\gamma$  intergranular e intragranular (figura 4). Em amostras com 100 ppm de hidrogênio, foram observados hidretos  $\delta$  e  $\gamma$  intergranularmente e intragranularmente (figuras 5 e 6). Em amostras com mais de 200 ppm de hidrogênio foram observados hidretos  $\gamma$  intragranular em forma de placas e hidretos  $\delta$  intergranular com ramificações em forma de placas laterais (figura 6). Foram encontrados em amostras com 300 ppm de hidrogênio hidretos  $\gamma$  inter e intragranularmente e hidretos  $\delta$  somente nos contornos de grão (figura 7).

#### 3.3. TÊMPERA EM ÓLEO

Em amostras com 50 ppm de hidrogênio foi observado um grande número de hidretos  $\gamma$  alongados e finos intragranularmente (figura 8). Aumentando o teor de hidrogênio, os hidretos  $\gamma$  continuaram a precipitar predominantemente em posições intragranulares (figura 9). Amostras com 200 ppm de hidrogênio revelaram hidretos com morfologia de Widmanstätten (figura 10). Com 300 ppm de hidrogênio, a estrutura revelou hidretos  $\gamma$  tipo placas paralelas e alguns hidretos  $\delta$  nos contornos de grão (figura 11). Na tabela I estão resumidos os tipos de hidretos precipitados e suas localizações em função da velocidade de resfriamento e da concentração de hidrogênio.

TABELA I - Hidretos precipitados e suas localizações em função da velocidade de resfriamento e da concentração de hidrogênio.

$H_2$ ppm	Velocidade de resfriamento	0,05°C/s	10°C/s	1000°C/s
50		inter $\delta$	intra $\delta$ inter e intra $\gamma$	intra $\gamma$
100		inter $\delta$	inter e intra $\delta$ inter e intra $\gamma$	intra $\gamma$
200		inter e intra $\delta$	inter e intra $\delta$ inter e intra $\gamma$	inter e intra $\gamma$
300		inter e intra $\delta$	inter $\delta$ inter e intra $\gamma$	inter $\delta$ inter e intra $\gamma$

#### 3.4. RESULTADOS DOS ESTUDOS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Através de difração de elétrons em campos selecionados foram identificados os hidretos  $\gamma$  e  $\delta$ . As figuras 12 e 13 mostram micrografias da amostra com 50 ppm de hidrogênio temperadas, indicando hidretos  $\gamma$ , e resfriadas no forno, indicando hidretos  $\delta$ .

#### 4. DISCUSSÃO

Em amostras resfriadas com velocidades mais baixas somente precipitaram hidretos  $\delta$  predominantemente nos contornos de grão. Resfriamento a velocidades intermediárias precipitaram ambos os hidretos  $\gamma$  e  $\delta$ , em posições inter e intragranulares. Em amostras resfriadas rapidamente predominantemente o hidreto  $\gamma$  foi encontrado intragranularmente, com alguns hidretos  $\delta$  para amostras com 300 ppm de hidrogênio. Foram encontrados hidretos  $\gamma$  em forma de agulha e placas dependendo de concentração de hidrogênio, e velocidades de resfriamentos utilizados. A presença simultânea dos hidretos  $\gamma$  em forma de agulhas e placas, pode ser atribuída à formação de placas a partir das agulhas nucleadas nas etapas iniciais da tempera e das agulhas nucleadas nas etapas finais da tempera que permanecem com este formato.

Os resultados deste trabalho concordam e suportam em grande parte as observações de Nath e colaboradores<sup>(18)</sup>, mostrando que os hidretos  $\gamma$  meta-estáveis são precursores dos hidretos  $\delta$  estáveis. Para baixas velocidades de resfriamento a nucleação heterogênea dos hidretos  $\delta$  de equilíbrio ocorre nos contornos de grão, devido ao baixo grau de super saturação. Em adição, nestas baixas velocidades de resfriamento existe tempo disponível para o hidrogênio difundir do centro do grão para os contornos onde os hidretos  $\delta$  estão crescendo. Aumentando a concentração de hidrogênio até 200 ppm, os hidretos  $\delta$  apresentam uma tendência para

aglomerar, provavelmente devido ao fato das interfaces hidreto  $\delta$  /matriz serem pontos preferenciais de nucleação. Resfriando rapidamente, a concentração de hidrogênio não é mais mantida pela precipitação de hidretos  $\delta$  nos contornos de grão, aumentando a supersaturação de hidrogênio no interior dos grãos. Nas ligas de Zr-H diluídas, a baixa difusividade do hidrogênio permite o superresfriamento da liga abaixo da curva "solvus" meta-estável, resultando na precipitação do hidreto  $\gamma$  meta-estável. Nas ligas com alta concentração de hidrogênio, ainda que exista uma tendência para produzir alta supersaturação do hidrogênio devido ao rápido resfriamento, a rápida difusão do hidrogênio devido à alta temperatura permite a precipitação heterogênea dos hidretos  $\delta$ , como foi observado neste trabalho.

### 5. CONCLUSÕES

- 1) No resfriamento lento de zircônio com até 300 ppm de hidrogênio foram encontradas somente hidretos  $\delta$  (com estrutura cúbica de face centrada).
- 2) Com um aumento da velocidade de resfriamento, a proporção do hidreto  $\gamma$  (com estrutura tetragonal de face centrada) é aumentada.
- 3) Aumentando a concentração de hidrogênio e diminuindo a velocidade de resfriamento, é aumentada a precipitação de hidretos nos contornos de grão.
- 4) A teoria de nucleação dos hidretos pode ser utilizada para explicar as quantidades relativas e distribuição dos hidretos  $\gamma$  e  $\delta$ .
- 5) Em amostras de zircônio com mais de 200 ppm de hidrogênio, foram observados hidretos precipitados na forma de "widmanstätten".
- 6) Hidretos em forma de "placas paralelas" ocorrem somente quando as velocidades de resfriamento são altas.
- 7) A precipitação de hidretos na forma de placas com ramificações em forma de - placas laterais e em forma de agulhas ocorre no resfriamento ao ar ou tempera em óleo, respectivamente, do zircônio com 300 ppm de hidrogênio.

### REFERÊNCIAS

1. Gadiyar, H.S., Sivaramakrishnan, K.S., & Balachandra, J., - Indian Journal of Technology, vol. 9, Julho 1971, 246.
2. Ellis, C.E., Journal of Nuclear Materials, 28, 1968, 129.
3. Barley, R.W. and Walton, G.N., Corrosion Prevention & Control, Oct./1977.
4. Coleman, C.E. and Hardie, D., J. Less-Common Metals, 11, 1966, 168.
5. Bieffer, G.J., Howe, L.M., Sawatzky, A. and Krenz, F.H., AECL report no. 919, 1959.
6. Berry, W.E., Corrosion, 17, 1961, 109.
7. Kass, S., J. Electrochem. Soc., 107, 1960, 594.
8. Cox, B., report no. AERE-R-3556, 1961.
9. Cox, B., report no. AERE-R-4348, 1963.
10. Wanklyn, J.N. - report no. AERE-R-3655, 1961.
11. Rosler, W., Proceedings of the USAEC Symposium on Zr alloy development, Report no. GEAP 4089, 1963.
12. Rebbler, A., and Gulbranson, E.A., Electrochem. Technol., 4, 1966, 211.
13. Bailey, J.E., Acta Met. 11, 1963, 267.
14. Westlake, D.G., Acta Met. 12, 1964, 1373.
15. Northwood, D.O., and Lim, D.T.H., Metallography, 14, 1981, 21.
16. Bradbrook, J.S., Lorimer, G.W., and Ridley, N., - J.Nuclear Materials, 42, 1972, 142.
17. Nath, B., Lorimer, G.W., and Ridley, N., - J.Nuclear Materials, 49, 1975/74, 262.
18. Gulbransen, E.A. and Andrew, K.F., J. Electrochem. Soc., 101, 1954, 474.
19. Nath, B., Lorimer, G.W. and Ridley, N., - J.Nuclear Materials, 58, 1975, 153.
20. Kearns, J.J. - J.Nuclear Materials, 22, 1967, 292.

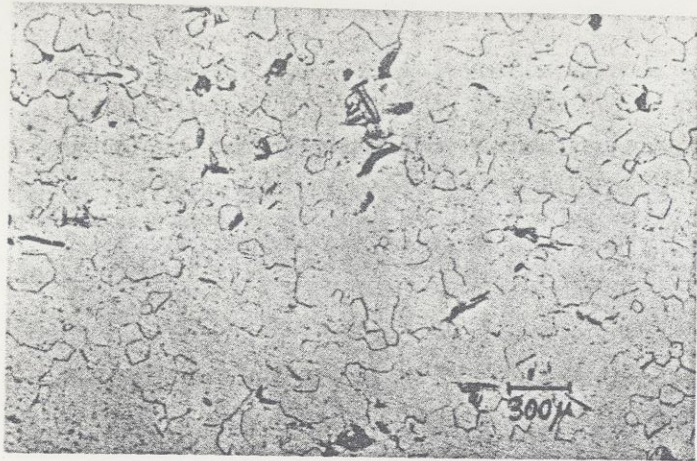


Figura 1- Micrografia da amostra com 50 ppm de hidrogênio resfriada dentro do forno.



Figura 2 - Micrografia da amostra com 50 ppm de hidrogênio, resfriada dentro do forno.

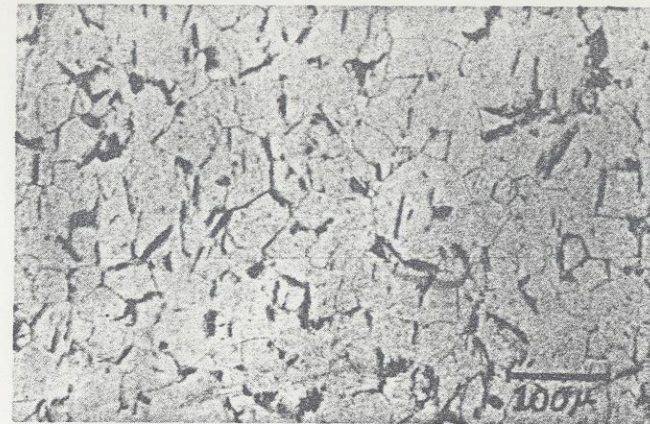


Figura 3 - Micrografia da amostra com 100 ppm de hidrogênio resfriada dentro do forno.

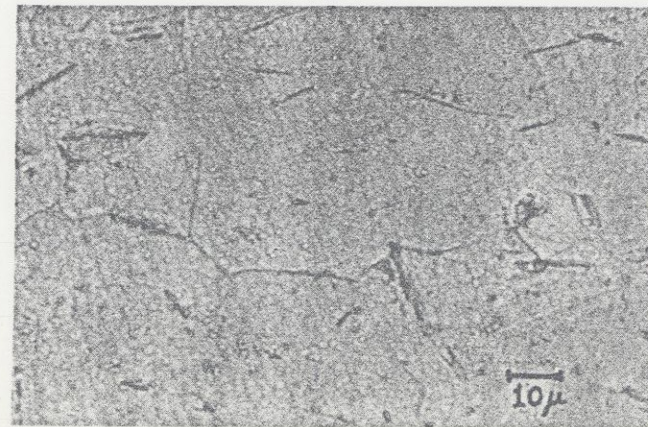


Figura 4 - Micrografia da amostra com 50 ppm de hidrogênio resfriada ao ar.

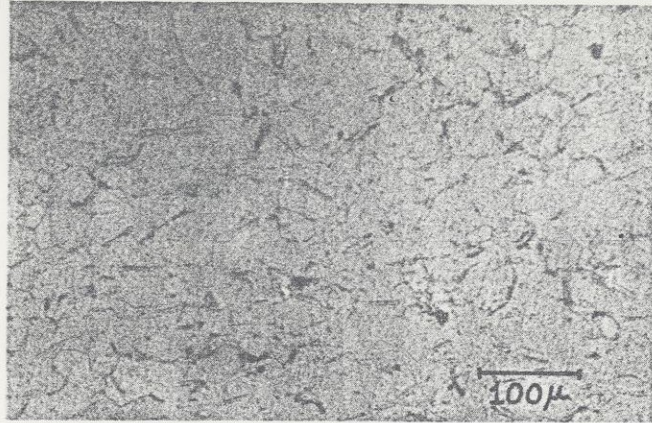


Figura 5 - Micrografia da amostra com 100 ppm de hidrogênio resfriada ao ar.

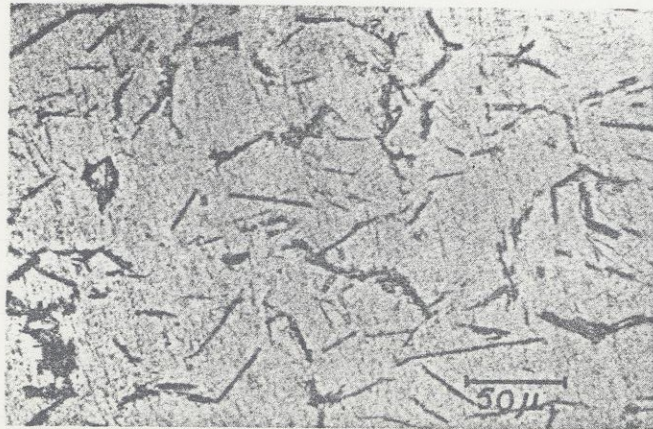


Figura 6 - Micrografia da amostra com 200 ppm de hidrogênio resfriada ao ar.

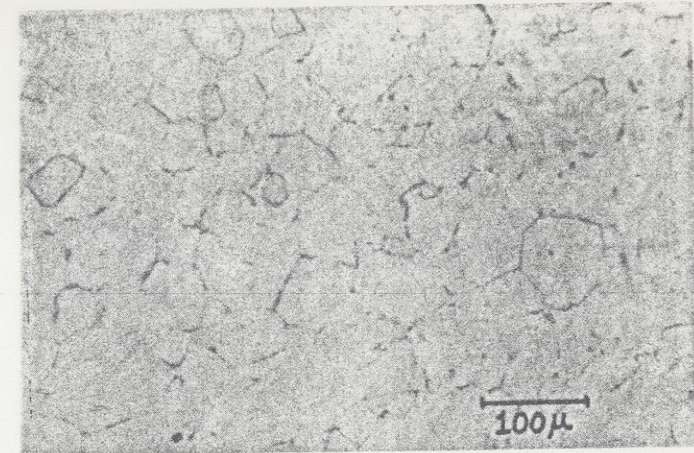


Figura 7 - Micrografia da amostra com 300 ppm de hidrogênio resfriada ao ar.



Figura 8 - Micrografia da amostra com 50 ppm de hidrogênio temperada em óleo.

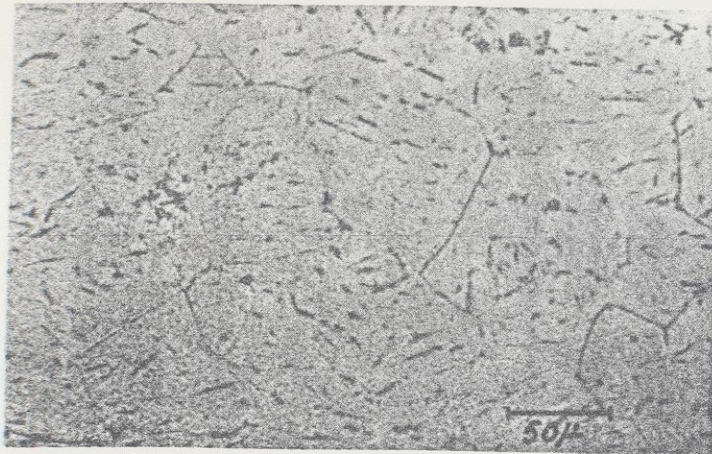


Figura 9 - Micrografia da amostra com 100 ppm de hidrogênio temperado em óleo.

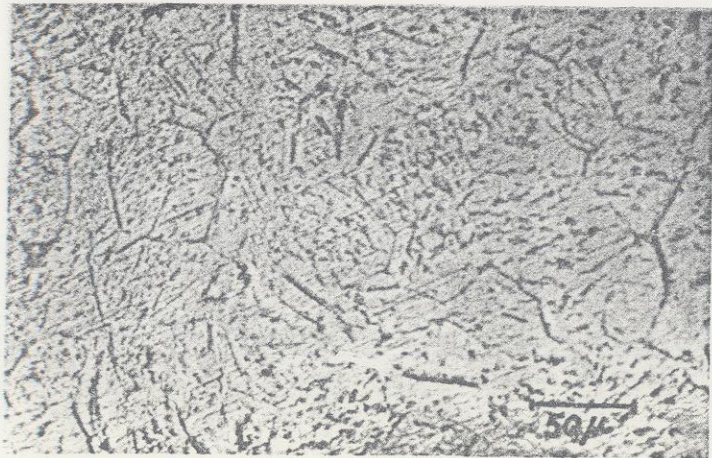


Figura 10 - Micrografia da amostra com 200 ppm de hidrogênio temperado em óleo.

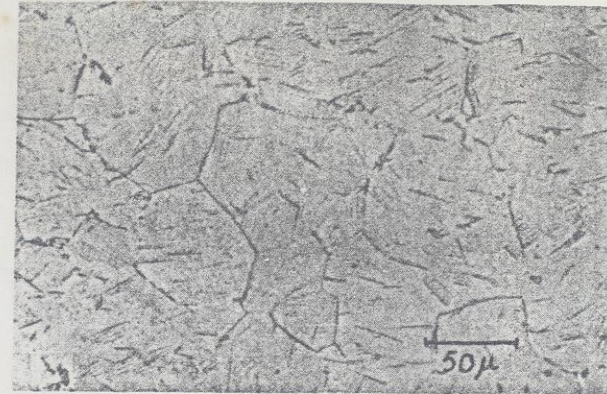


Figura 11 - Micrografia da amostra com 300 ppm de hidrogênio temperado em óleo.



Figura 12 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra com 50 ppm de hidrogênio resfriado no forno.



Figura 13 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra com 50 ppm de hidrogênio temperado em óleo.