

INTRODUÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO ZIRCÔNIO.

José Oscar Willian Vega Bustillos

Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN/SP

Deptº de Processos Especiais - MEC

Travessa R, nº 400 - Cidade Universitária

CEP.: 05.508 - São Paulo - SP.

RESUMO

No presente trabalho descrevemos uma técnica para introduzir homogeneamente os átomos de hidrogênio dentro da rede cristalina do metal zircônio. A hidretação é eletrolítica e a homogeneização é realizada por tratamento térmico à vácuo. Os teores de hidrogênio no metal são determinados por meio da técnica de extração à vácuo acoplada à cromatografia gasosa.

As amostras de zircônio utilizadas foram hidretadas eletroliticamente em diferentes tempos, de 20 horas até 80 horas, à temperatura ambiente 20°C, e a homogeneização foi realizada a 400°C em vácuo. Os teores de hidrogênio foram determinados antes e depois da homogeneização. Os resultados demonstram a importância da homogeneização e também demonstram o melhor desempenho da hidretação para o tempo de 30 horas de eletrólises.

Este trabalho faz parte de um programa cujo objetivo é estudar e quantificar o comportamento do hidrogênio no zircônio.

INTRODUÇÃO

A presença de uma quantidade pequena de gases, tais como: hidrogênio, nitrogênio e oxigênio no zircônio tem um efeito consideravelmente adverso nas suas propriedades mecânicas. Este tipo de material se torna quebradiço sob a influência do hidrogênio. O oxigênio e o nitrogênio ocasionam efeitos tais como: oxidação e fragilidade neste tipo de material. Devido a estes efeitos negativos é importante o estudo mais detalhado dos efeitos dos intersticiais no metal. O objetivo deste trabalho é introduzir quantidades conhecidas de hidrogênio nos intersticiais da rede cristalina do zircônio. Dominando esta técnica será possível quantificar os efeitos negativos que acarreta o intersticial hidrogênio no zircônio. Outra aplicação desta técnica é na produção de padrões de gases em metais.

METODOLOGIA EMPREGADA

As amostras são de metal zircônio de elevada pureza (99,9%) e possuem a forma de barras de 7cm de comprimento. A célula eletrolítica consiste de dois eletrodos, sendo o eletrodo positivo (anodo) de platina e o eletrodo negativo (catodo) da amostra de zircônio. Os eletrodos estão submersos dentro de uma solução de H_2SO_4 (10%) diluída em H_2O . A corrente é aplicada de tal forma se atingir uma densidade de corrente de 100 mA/cm^2 [3]. A eletrolises é realizada a temperatura ambiente isto é, 20°C . Os parametros eletrolíticos: eletrodos, meio ácido, temperatura e densidade de corrente foram fixados constantes e foi variado o tempo da duração da eletrolises. Amostras de zircônio foram hidratadas eletroliticamente durante 20, 30, 40, 50 e 80 horas. Após este processo o teor de hidrogênio das amostras

foram determinados por meio da técnica de extração à vácuo acoplado à cromatografia gasosa. O determinador utilizado é de marca Leybold-Heraeus modelo VH-9 [4]. Logo a seguir as amostras foram encapsuladas à vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr) em cápsulas de vidro "pyrex" e aquecidas a 400°C durante 4 horas. Neste tratamento térmico o hidrogênio migra para dentro da rede cristalina do zircônio conforme a seguinte equação de solubilidade [1]:

$$S = 1,61 \times 10^5 \exp \left[- \frac{8950}{RT} \right] \text{ ppm}$$

Logo após as amostras são decapadas com a finalidade de se eliminar o hidreto restante depositado durante a eletrolises na superfície da amostra, esta decapagem é realizada com uma solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25, HNO_3 20, H_2O_2 50, HF 1 cc durante 10 segundos. O teor de hidrogênio é novamente determinado na amostra.

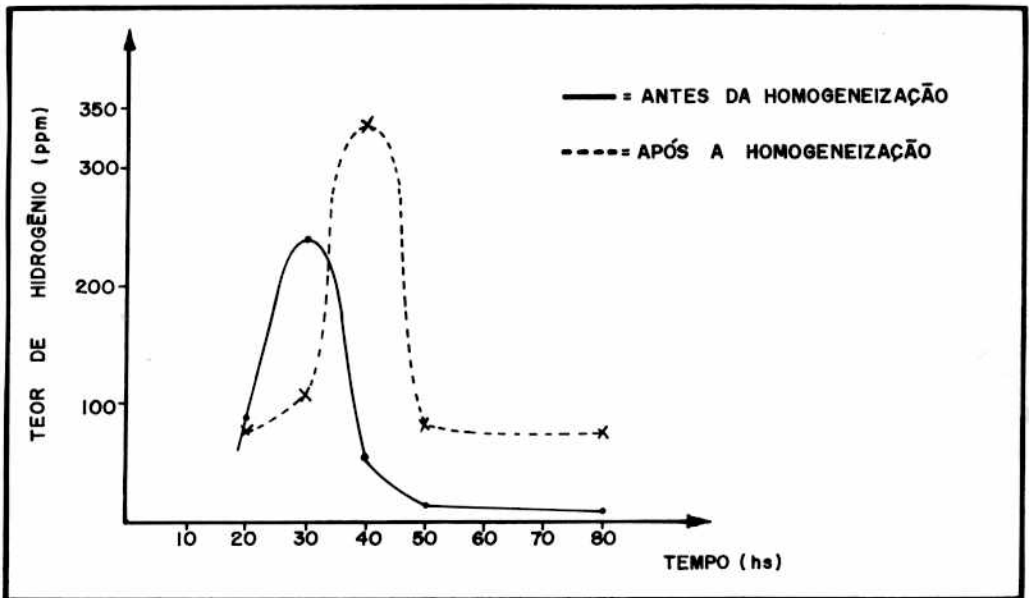


Figura 1: Concentração de hidrogênio no zircônio em função ao tempo da eletrolises, antes e depois da homogeneização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 apresentamos os resultados obtidos dos teores de hidrogênio antes e depois da homogeneização do zircônio em função ao tempo de exposição eletrolítica. Por meio deste gráfico observamos que o teor de hidrogênio proveniente dos hidretos de zircônio depositados na superfície durante a eletrolises, antes da homogeneização é maior para tempos de eletrolises igual à 30 horas. Diminuindo logo para tempos maiores, de 40 à 80 horas. Neste mesmo gráfico observamos que o maior teor de hidrogênio, depois da homogeneização acontece no tempo de 40 horas e diminui logo para tempos maiores, de 50 à 80 horas. A interpretação das duas curvas de teores de hidrogênio, antes e depois da eletrolises é coerente até o tempo de 30 horas. Isto é, o teor de hidrogênio é menor após a homogeneização devido à decapagem realizada no metal e a migração dos átomos de hidrogênio dentro da matriz metálica. Nos tempos de 40 a 80 horas, este fenômeno não é observado, pelo contrário, o teor de hidrogênio aumenta após a homogeneização e a decapagem. Este fato nos leva a concluir que o teor de hidrogênio não foi determinado totalmente antes da homogeneização devido que a quebra da molécula do hidreto de zircônio não é total na análise de hidrogênio no forno à vácuo do analisador. Desta forma demonstramos que a melhor performance de hidretação no zircônio acontece para o tempo de 30 horas.

AGRADECIMENTO

O autor agrade as valiosas discussões e colaboração técnica de: C. Mai, S. Moura, J. Gamaro, S.S. Iyer, A. Rodrigues e A.R. Lordello.

BIBLIOGRAFIA

- 1- J. Kearns "Thermal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium".
J. Nucl. Mat. 22 (1967) 292.
- 2- M.H. Gomes "Hidratação eletrolítica e cinética de hidratação no zircoloy-4".
Metalurgia - ABM, Vol. 35, nº 259, Jun 1979.
- 3- C.E. Ells "Hydride precipitates in zirconium alloys".
J. Nucl. Mat. 28 (1968) 129
- 4- O. Vega "Determinação do oxigênio, nitrogênio e hidrogênio ocluso no zircoloy-4 pela extração à vácuo acoplada a cromatografia gasosa".
Rev. Brasil. Apl. Vac., Vol. 3, nº 1 e 2, 1983.