

B029127340

ISSN 0101-3084



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO ZIRCÔNIO  
METÁLICO

Ana Maria RODRIGUES e José Oscar Willian VEGA BUSTILLOS

IPEN-PUB--331.

PUBLICAÇÃO IPEN 331

FEVEREIRO/1991

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO ZIRCÔNIO METÁLICO**

**Ana Maria RODRIGUES e José Oscar Willian VEGA BUSTILLOS**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.30**

**B12.10**

**ZIRCONIUM**

**METALS**

**HYDROGEN**

**DEGASSING**

**GAS CHROMATOGRAPHY**

---

**IPEN - Doc - 3782**

**Aprovado para publicação em 3782**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROGÊNIO NO ZIRCÔNIO METÁLICO

Ana Maria RODRIGUEZ e José Oscar Willian VEGA BUSTILLOS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA PSOTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

### RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo determinar o teor de hidrogênio no zircônio metálico. Para atingir este objetivo foi utilizada uma técnica de simulação de introdução e homogeneização do hidrogênio no zircônio metálico e sua posterior determinação do teor de hidrogênio. Os teores de hidrogênio foram determinados antes e depois da homogeneização através da técnica de extração a vácuo acoplada a cromatografia gasosa. A importância deste trabalho está no controle de qualidade do material zircônio e também está no estudo dos efeitos negativos do hidrogênio no zircônio.

ANALYSIS OF HYDROGEN IN ZIRCONIUM METALLIC

Ana Maria RODRIGUEZ and José Oscar Willian VEGA BUSTILLOS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS - 05499 - São Paulo - SP

ABSTRACT

Determination of hydrogen in zirconium metallic have been performed using the hot vacuum extraction system and the gas chromatographic technique. The zirconium metallic samples were hydrieded by electrolytic technique at different temperatures and times. Then the samples were annealing at vacuum and eatching by fluoridric acid solution. The details of the hydrieded process, analytical technique and the data obtained are discussed.

*File*

## INTRODUÇÃO

As condições de operação de um reator nuclear do tipo PWR que utiliza água pressurizada na refrigeração, produzem a corrosão das ligas a base de zircônio utilizadas como encamizante devido a presença do hidrogênio inevitável nesse meio.

A formação de hidreto de zircônio torna o material quebradiço alterando suas propriedades mecânicas. Portanto, para esses tipos de reatores é de vital importância a monitoração do teor de hidrogênio em materiais à base de zircônio.

O presente trabalho tem como objetivo determinar o teor de hidrogênio no zircônio metálico. Para atingir este objetivo foi utilizado uma técnica de introdução e homogeneização do hidrogênio no zircônio metálico; e a sua determinação foi realizada pela técnica de extração a vácuo acoplada a cromatografia gasosa.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O contato de zircônio metálico com a água conduz a formação de óxido de zircônio na sua superfície, acompanhada pela formação de hidrogênio. (Equação 1).



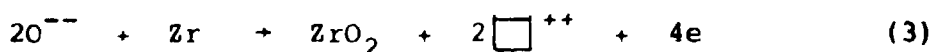
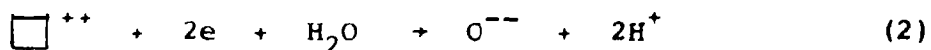
Portanto, a formação do hidrogênio é devido a corrosão do metal. O hidrogênio formado é capturado pelo metal e uma certa quantidade será armazenada na forma de hidreto de zircônio alterando suas propriedades mecânicas, conduzindo-o à fragilização.

A captura de hidrogênio pelo metal, ocorre em dois estágios diferentes. Durante o primeiro estágio o cresci-

mento ativo do filme de óxido é acompanhado pela intensa captura de hidrogênio. No segundo estágio, o aumento da espessura do óxido torna o filme protetor e o processo de oxidação é inibido atingindo um patamar quase constante e impedindo a captura de hidrogênio, que diminui rapidamente [4].

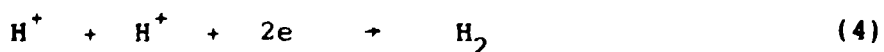
Após um certo intervalo de tempo, ocorre a deterioração das propriedades protetoras do filme de óxido e aumenta novamente a captura de hidrogênio pelo metal, de acordo com os estágios descritos anteriormente. Portanto, as propriedades do filme de óxido determinam a velocidade de captura de hidrogênio pelo metal.

Na superfície do filme de óxido, uma vacância de oxigênio ( $\square^{++}$ ) e dois elétrons livres interagirão com uma molécula de água formando um íon de oxigênio e dois íons de hidrogênio. O íon oxigênio preenche a vacância e os íons hidrogênios adsorvem os elétrons livres.



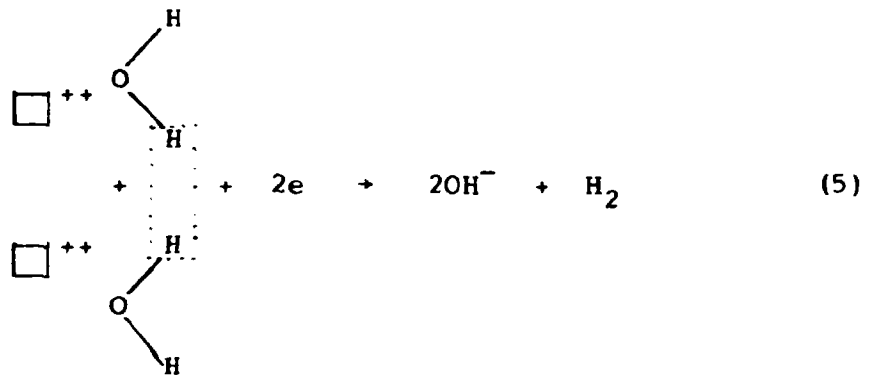
Na superfície do filme de óxido, podem ocorrer as seguintes reações [4]:

1- Os dois íons hidrogênio capturam elétrons livres e são removidos da superfície, formando uma molécula neutra de hidrogênio ( $H_2$ ):

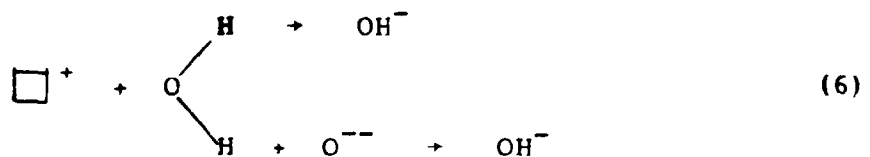


2- O preenchimento da vacância de oxigênio induz a captura de íons de hidrogênio formando o grupo hidroxila

$\text{OH}^-$ , enquanto o outro íon de hidrogênio captura um elétron, unindo-se a um íon livre vizinho, formando uma molécula  $\text{H}_2$ , que é removida da superfície do metal:



3- Como no segundo caso, um íon de hidrogênio da molécula de água é capturado e forma um íon hidroxila  $\text{OH}^-$ , enquanto outro íon é atraído pelo "centro negativo" na superfície, e se move para o íon  $\text{O}^{2-}$ , formando um segundo grupo  $\text{OH}^-$ :



Os centros negativos na superfície do filme podem, neste caso, ser os íons  $\text{O}^{2-}$  ou cátions diferentes presentes no óxido.

O hidrogênio pode penetrar através do filme de óxido por dois caminhos: (1) pela migração dos íons  $\text{OH}^-$  através do filme de óxido, sob a influência de um campo eletrostático e (2) pela difusão do hidrogênio através dos poros do filme de óxido.

Há vários fatores que influenciam na captura de hidrogênio pelo metal, tais como: a influência do meio



corrosivo, a pressão, o tratamento a quente, etc.

O tratamento a quente é importante, devido a influência da temperatura na estrutura do metal facilitando desta forma, a captura de hidrogênio [4].

Conforme a equação do limite de solubilidade de Zr-H a seguir [3]:

H em Zr -  $\alpha$

$$x_{\text{H max.}} = 5,4\text{ppm} \quad (7)$$

(370K)

$$\log x_{\text{H max.}} = 1,0 - 1870/T \quad (8)$$

(573 - 823K)

$$\log x_{\text{H max.}} = 1,0 - 1870/823$$

$$x_{\text{H max.}} = 534\text{ppm}$$

Podemos observar que na eletrólise a 80°C o teor mínimo de hidrogênio é 45ppm e a 20°C é 10ppm. Portanto o teor de hidrogênio é superior ao limite de solubilidade nesta faixa de temperatura, podemos concluir que durante a eletrólise há a formação de hidreto de zircônio. O zircônio se encontra na fase  $\alpha$  hexagonal compacta. A solubilidade do hidrogênio na fase  $\alpha$  aumenta com aumento da temperatura.

#### METODOLOGIA EMPREGADA

Foram utilizadas amostras de zircônio metálico de elevada pureza (99,9%) na forma de barras de 7cm de comprimento, 0,5cm de largura e 0,02cm de espessura. A célula eletrolítica consiste de dois eletrodos, sendo o elé-

trodo positivo (anodo) de platina e o eletrodo negativo (catodo) da amostra de zircônio metálico. Os eletrodos foram submersos em uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  (10% V/V). A corrente foi aplicada de tal forma a atingir uma densidade de  $100mA/cm^2$ . A eletrólise foi realizada a temperatura ambiente ( $20^{\circ}C$ ) e a quente ( $80^{\circ}C$ ) [1] [6]. Os parâmetros eletrolíticos tais como: eletrodos, meio ácido e densidade de corrente foram fixados e variou-se o tempo ou a temperatura de eletrólise. As amostras de zircônio metálico foram hidrogenadas eletroliticamente por 24, 40, 48, 61, 72, 96, 117, 140 horas. A seguir as amostras foram encapsuladas a vácuo ( $10^{-5}$  torr) em tubo de quartzo e aquecidas a  $800^{\circ}C$  durante 4 horas. Com este tratamento térmico pretende-se homogeneizar a amostra.

Em seguida as amostras foram decapadas com um solução de:  $C_2H_5OH$  (25mL),  $HNO_3$  (20mL),  $H_2O_2$  (50mL),  $HF$  (1mL) durante 10 segundos [2].

Os teores de hidrogênio das amostras, assim preparadas, foram determinados pela técnica de extração a vácuo acoplada a cromatografia asosa. O equipamento utilizado é da marca Leybold Heraeus modelo VH-9, e fornece resultados com precisão de 20% [5] [7].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando-se o método citado determinou-se a concentração de hidrogênio na amostra como recebida, que foi inferior a 10ppm.

Na Figura 1 estão apresentados os teores de hidrogênio determinados nas amostras eletrolisadas a diferentes temperaturas ( $20^{\circ}$  e  $80^{\circ}C$ ). Podemos observar que as amostras eletrolisadas a quente ( $80^{\circ}$ ) capturam maior quantidade de hidrogênio do que as eletrolisadas a frio ( $20^{\circ}C$ ), para teores de hidrogênio crescentes.

O tempo e a temperatura de eletrólise estão relacionados com a formação do filme de óxido, e este com a captura de hidrogênio. Segundo a teoria, o crescimento do filme de óxido é acompanhado pela intensa captura de hidrogênio. Após a formação do filme protetor o processo de oxidação é inibido e a captura de hidrogênio decresce rapidamente. Este comportamento deveria traduzir-se por uma concentração constante do teor de hidrogênio nas curvas da Figura 1, após um certo tempo de eletrólise. Entretanto, isto não é observado, e sim um decréscimo da concentração nas amostras. Este comportamento já foi observado anteriormente com o mesmo tipo de metal e dopagem [8].

Alguns fatores podem influenciar na confiabilidade dos resultados obtidos neste trabalho, tais como: a) o processo de decaagem, podendo retirar parte do hidrogênio presente na superfície do metal; b) a temperatura ( $800^{\circ}\text{C}$ ) utilizada no forno para homogeneização do hidrogênio no metal, podendo nesta temperatura parte do hidrogênio migrar para os interstícios do metal e parte do hidrogênio sair da superfície do metal reagindo com o oxigênio presente nas paredes da cápsula de quartzo.

## CONCLUSÃO

As principais conclusões do presente trabalho são as seguintes:

1. A captura de hidrogênio pelo metal zircônio depende da temperatura da eletrólise na qual o metal é dopado. Quanto maior a temperatura de eletrólise, maior a captura de hidrogênio pelo metal, até um certo tempo de eletrólise.

2. Amostras dopadas por tempos inferiores a 60 horas ( $80^{\circ}\text{C}$ ) e 80 horas ( $20^{\circ}\text{C}$ ), apresentam um decréscimo na concentração de hidrogênio, em relação a amostras dopadas por

tempos curtos.

3. A captura de hidrogênio é mais rápida a 80°C do que a 20°C, o que se pressupõe um processo de absorção termicamente ativado.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as valiosas discussões e colaboração técnica de: Luiz Felipe C.Lima, Ivone M.Sato, Sergio C.Moura, Juan F.M.Gamero e Laurelisa Nolla.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRADBROOK, J.S.; LORIMER, G.M.; RIDLEY, N. The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2. J.Nucl.Mat., 42:142-160, 1972.
2. HINDLE, E.D. & SLATTERY, G.F. The influence of processing variables on the grain structure and hydride orientation in Zircaloy-2 tubing. J. Inst. Metals, 94:245-9, 1966.
3. JEHN, H.; SPECK, H.; FROMM, E.; HORZ, G. Gases and carbon in metals. Physics Data, Nr 5-6, 1979.
4. PARFENOV, B.G.; GERASINOV, V.V.; VENEDIKTOVA, G.J. Corrosion of zirconium and zirconium alloys. Translated Russian by Israel, Program for Scientific Translation, Jerusalem, Wiener Bindery, 1969.
5. PERKINS, R. & MORETON-SMITH, M.J. Chromatographic determination of hydrogen isotopes in zirconium alloys by carrier gas extraction. Harwell, Atomic Energy Establishment, 1967.
6. RAMANATHAN, L.V. Influência do conteúdo de hidrogênio e da velocidade de resfriamento na precipitação de hidretos de zircônio- $\alpha$ . In: Associação Brasileira de Metais. Metalurgia física e tratamentos térmicos:

Anais do 1º Simpósio de ..., realizado em Belo Horizonte, MG, 1983.

7. VEGA, O. & IMAKUMA, K. Determinação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio ocluso no zircaloy-4 pela extração a vácuo acoplado a cromatografia gasosa. Rev. Bras. Apl. Vac., 3(1/2):153-60, 1983.
8. VEGA BUSTILLOS, J.O.W. Introdução e homogeneização do hidrogênio no zircônio. In: SENAC. Gases em metais e ligas: anais do Encontro sobre ..., realizado em São Carlos, SP, 24-27 de setembro, 1986. São Carlos, 1986. p. 65-9.

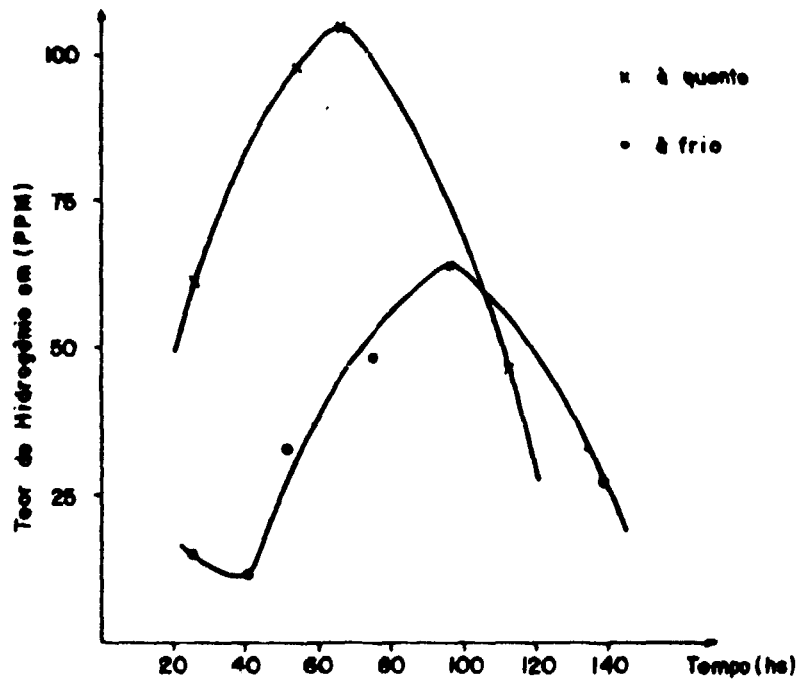


FIG. 1 : Variação do Teor de H em função do tempo de eletrólise