

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

LAÍS BEZERRA BERTUNES

ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO NO
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA ZIRCALOY-4

SANTO ANDRÉ –SP
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

LAÍS BEZERRA BERTUNES

ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO NO
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA ZIRCALOY-4

SANTO ANDRÉ –SP
2017

Laís Bezerra Bertunes

ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO NO
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA ZIRCALOY-4

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de pesquisa: Materiais Funcionais.

Orientador: Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Santo André – SP
2017

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bertunes, Laís Bezerra

Estudo do efeito do tempo de anodização no comportamento de corrosão da liga zircaloy-4 / Laís Bezerra Bertunes. — 2017.

87 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2017.

1. Zircaloy-4. 2. anodização. 3. resistência à corrosão. I. Antunes, Renato Altobelli. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2017. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 15 de Dezembro de 2017.

Assinatura do autor: Carla Brito

Assinatura do orientador: Renato Pittobelli Coutinho



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Laís Bezerra Bertunes, realizada em 20 de setembro de 2017:

Renato Altobelli Antunes

Prof.(a) Dr.(a) **Renato Altobelli Antunes** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Marina Fuser Pillis

Prof.(a) Dr.(a) **Marina Fuser Pillis** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) – Membro Titular

Alejandro Andres Zuniga Paez

Prof.(a) Dr.(a) **Alejandro Andres Zuniga Paez** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Gerhard Ett** (Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Sydney Ferreira Santos** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Carlos Triveño Rios** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Agradecimentos

Aos meus pais e familiares, por estarem sempre presentes me incentivando na formação.

Ao orientador Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes, pela orientação, ensinamentos transmitidos, apoio na realização de ensaios, paciência e por me auxiliar a tornar esse sonho realidade.

À Universidade Federal do ABC, pela estrutura cedida, auxílio financeiro e oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Eloana pela amizade e auxílio sempre que necessário.

Aos técnicos dos laboratórios, Osmando, Guilherme, Mateus, pelo apoio e prontidão.

Aos amigos e Jusé pela compreensão nos momentos que estive ausente.

À todos aqueles que de alguma forma colaboraram com a execução deste trabalho.

"Conhecimento é um tesouro, mas a prática é a chave que abre suas portas."

IBN KHALDOUN AL MUQADDIMA (1332-1406)

RESUMO

Nesse trabalho, o efeito do tempo de imersão em solução NaCl 3,5%p de amostras de zircaloy-4 anodizadas foi avaliado. O efeito do tempo de anodização no comportamento de corrosão da zircaloy-4 também foi avaliado em solução NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. O banho de anodização consistiu de uma solução de HF 0,5%p e o processo foi realizado aplicando um potencial fixo de 20V a amostras de zircaloy-4. O comportamento de corrosão foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os testes foram conduzidos após 2 condições de imersão diferentes, em 1 hora e em 7 dias de imersão. A morfologia da camada anodizada foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, a espessura do filme foi avaliada por microscopia confocal de varredura a laser e a composição química foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O perfil de concentração atômica em função da profundidade foi analisado por XPS para cada condição de anodização, bem como a concentração atômica superficial dos elementos Zr, F e O. Aumentando o tempo de anodização, não foi possível observar uma relação direta com a resistência à corrosão. A condição sem filme e de 1 minuto de anodização apresentaram comportamento mais resistente para a condição de imersão de 1 hora, enquanto que para 7 dias a condição de 3 minutos foi a mais resistente.

Palavras-chave: Zircaloy-4, anodização, resistência à corrosão.

ABSTRACT

In this study, the effect of immersion time in NaCl 3.5%w. of anodized zircaloy-4 samples were analyzed. The effect of anodizing time on the corrosion behavior of zircaloy-4 alloy was studied in 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature. The anodizing bath consisted of a HF solution and the process was achieved by applying a fixed potential of 20 V to zircaloy-4 specimens. The corrosion behavior was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The tests were conducted over two different immersion conditions, after 1 hour of immersion and after seven days of immersion. The anodized layer morphology was examined by scanning electron microscopy, thickness of film was analyzed by confocal microscopy and the chemical composition was evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The depth profile was analyzed through an XPS spectrum in each anodization condition, as well as atomic concentration of elements Zr, Fr and O. By increasing the anodizing time, was not possible to observe any relation between corrosion resistance. The condition without film and one minute of anodization presented more resistant behavior through 1 h immersion condition, while for 7 days the best condition was 3 minutes.

Keywords: Zircaloy-4, anodization, corrosion resistance.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivo	15
3. Revisão Bibliográfica	16
3.1. <i>Plantas de reatores nucleares</i>	16
3.2. <i>Zircônio e suas ligas</i>	18
3.3. <i>Zircaloy</i>	19
3.4. <i>Corrosão</i>	22
3.5. <i>Passivação</i>	24
3.6. <i>Técnicas para combater a corrosão</i>	26
3.6.1 <i>Anodização</i>	27
4. Experimental	34
4.1 <i>Material</i>	35
4.2 <i>Anodização</i>	36
4.3 <i>Caracterização</i>	37
4.3.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	37
4.3.2 <i>Microscopia confocal de varredura a laser</i>	37
4.3.3 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i>	37
4.3.4 <i>Testes eletroquímicos</i>	38
5. Resultados e Discussão	39
5.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	40
5.2 <i>Microscopia Confocal de Varredura a Laser (CLSM)</i>	45
5.3 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)</i>	47
5.3.1 <i>Espectros de baixa resolução</i>	47
5.3.2 <i>Espectros de alta resolução</i>	49
5.3.3 <i>Perfil de concentração dos elementos Zr, F e O</i>	54
5.4 <i>Testes eletroquímicos</i>	61
5.4.1 <i>Influência do tempo de imersão</i>	62
5.4.2 <i>Influência do tempo de anodização</i>	77
6. Conclusões	88
7. Bibliografia	89

1. Introdução

Em plantas de reatores nucleares se utilizam ligas de zircônio como material de revestimento de combustíveis. Entre as ligas de zircônio estão as chamadas zircalloys desenvolvidas em meados de 1950, que apresentam baixa absorção térmica, boa resistência à corrosão, boa ductilidade e propriedades mecânicas favoráveis sendo assim propícias para utilização em reatores nucleares (Cox, 2005). Para tal utilização é necessária a modificação da superfície, uma vez que os componentes estruturais de zircaloy sofrem corrosão durante o serviço. Quando em operação, o elemento combustível é sujeito a altas temperaturas e pressões, em um ambiente altamente agressivo à integridade do revestimento, o qual deve aliar baixa absorção de nêutrons a uma alta resistência à corrosão.

A busca por materiais para uso em reatores nucleares, que apresentem baixa seção de choque para absorção de nêutrons e no caso de tubos de revestimento do combustível nuclear, que mostrem boa resistência mecânica e à corrosão, levou ao estudo do zircônio. Em altas temperaturas de trabalho esse metal não apresenta propriedades mecânicas adequadas a essa utilização, portanto, se fez necessário o estudo de novas ligas, melhorando assim suas propriedades. Atualmente, a liga de zircônio mais aplicada em combustível de reatores nucleares refrigerados a água pressurizada é a zircaloy-4. Em reatores instalados no Brasil, ela é a liga predominante. Apesar de o zircônio ter sido considerado raro, sabe-se hoje que ele é o 11º elemento mais abundante na crosta terrestre.

Entre os principais componentes de elemento combustível em reatores nucleares estão varetas de combustível e grades espaçadoras, como os da Usina de Angra dos Reis. Por exemplo, em Angra II o núcleo do reator é formado por 193 elementos combustíveis constituídos de 256 varetas combustíveis e 7 grades espaçadoras, ambas feitas de zircaloy-4 (Rezende, 2006). Como mostra a Figura 1, a configuração geral do elemento combustível para gerar calor e transferir para o refrigerante é uma combinação de varetas de combustíveis

num arranjo espaçado e reticulado. Os componentes são projetados para atender uma série de exigências funcionais e estruturais.

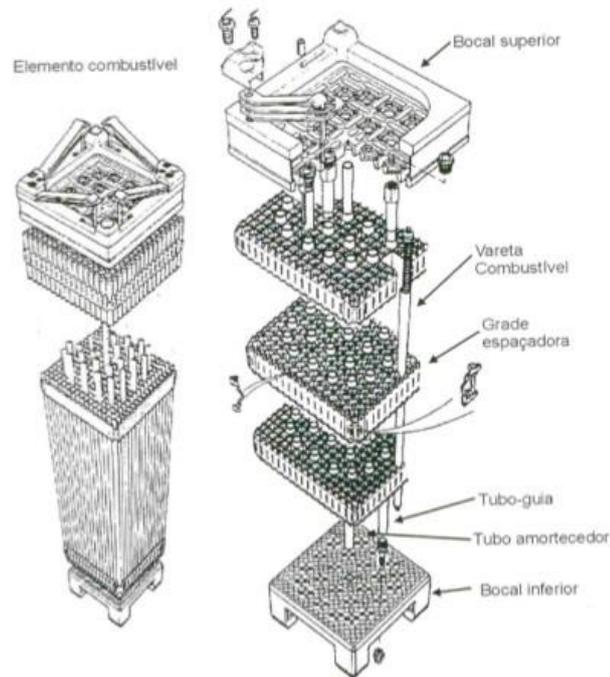


Figura 1: Componentes de um elemento combustível, típico de Angra II (Rezende, 2006).

As ligas de zircônio foram desenvolvidas para suprir essas necessidades, porém sua resistência à corrosão é afetada pelas condições de acabamento superficial. Inicialmente, havia a suspeita de que a baixa resistência à corrosão de zircônio sem elementos de liga era resultado de impurezas. No entanto, controlando o teor de impurezas, esses problemas não foram solucionados. Tempos depois, esse problema foi resolvido por meio da adição de metais de transição (Cr, Fe, Ni), (Cox, 2005).

A corrosão é uma das causas mais frequentes de falha em elementos combustíveis. Pereira relata um estudo realizado de histórico de falhas nos reatores de Angra I e II entre os anos de 2000 e 2006, em que corrosão ficou em terceiro lugar como causa mais frequente, com um percentual de falha de 1,65% (Pereira, 2007).

A proteção superficial já foi realizada, no passado, após a decapagem, por meio da autoclavagem das varetas de zircaloy em vapor a 400°C e 1500 psi. Porém, esta operação trazia alguns problemas, pois, durante a oxidação o zircaloy absorvia hidrogênio, provocando fragilização do material. Além disso, deve-se considerar o alto custo da operação, que leva em conta a construção de grandes autoclaves. Já foi utilizada a técnica de proteção superficial com uma camada de verniz que era depositada nas varetas após a inserção das pastilhas de dióxido de urânio. Porém, esta técnica exige cuidados especiais. As varetas não podem ser envernizadas todas de uma vez e, antes da introdução dos elementos combustíveis no núcleo do reator, todo o verniz deve ser removido por meio de imersão em banhos de solvente (Figueredo, 1981).

Outra técnica, bastante estudada, é a anodização. Este processo permite a formação de uma camada de óxido de zircônio na superfície das varetas bastante similar ao óxido formado por autoclavagem. A anodização é realizada em temperatura ambiente, utilizando-se equipamentos simples e de baixo custo.

As técnicas eletroquímicas de proteção oferecem diversas vantagens em relação às técnicas convencionais. A espessura e a morfologia dos filmes de óxido podem ser controladas por meio dos parâmetros eletroquímicos. O principal motivo que leva pesquisadores a estudarem a anodização de zircaloy é a proteção que o filme confere ao material quando em serviço nos reatores. Além de proteger sua superfície durante a montagem do elemento combustível, o filme anódico confere ao zircaloy maior resistência à corrosão no reator. A anodização é fácil de ser aplicada em superfícies não planas e de fácil produção em larga escala.

São muitas as variáveis que podem interferir no crescimento do filme anódico, como por exemplo, voltagem de anodização, tipo de eletrólito, pH, corrente elétrica, tempo de anodização e temperatura do eletrólito. Neste trabalho o tempo de anodização é o fator que será avaliado.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do tempo de anodização sobre a resistência à corrosão do zircaloy-4 em solução de HF 0,5%p à temperatura ambiente, avaliando sua correlação com a morfologia, espessura e composição da camada anodizada.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Plantas de reatores nucleares

A utilização da energia nuclear vem crescendo a cada dia. A urgência de reduzir as emissões de gases do efeito estufa é o desafio que se apresenta aos formuladores de políticas energéticas. A energia nuclear é uma alternativa de geração de energia menos poluente, permite a obtenção de muita energia em um espaço físico relativamente pequeno e a instalação de usinas perto dos centros consumidores, reduzindo o custo de distribuição de energia (Pereira, 2007). Em 2016, o panorama da energia nuclear no mundo mostrava que 442 reatores nucleares de potência estavam em operação com capacidade instalada total de 384,057 GW(e), enquanto que outros 66 reatores nucleares seguiam em construção com capacidade instalada total de 65,088 GW (e) (World Nuclear Association , 2016).

Dentre os maiores parques geradores em 2015, destacam-se os Estados Unidos, a França, e o Japão, com 99, 58 e 43 unidades, respectivamente. O Brasil tem duas usinas nucleares em operação (Angra 1 e Angra 2), cuja produção de eletricidade, em 2014, foi de 15,385 TWh (2,86% da energia elétrica do país). Uma outra usina ainda está em construção (Angra 3), com obras iniciadas em 2010 e conclusão prevista para 2021 (International Atomic Energy Agency, 2015).

O funcionamento de um reator como os instalados em Angra dos Reis se inicia com pastilhas de combustível que vão para o coração da usina dentro de varetas metálicas, denominadas varetas combustíveis fabricadas com tubos de Zircaloy-4. A produção de eletricidade começa quando um nêutron se choca e quebra o núcleo de um átomo. Essa reação produz muito calor e libera mais nêutrons que vão atingir outros átomos numa grande reação em cadeia. Esse calor aquece a água que passa pelo reator que funciona como uma grande panela de pressão. Essa água em elevada temperatura, aquece uma outra água transformandoa em vapor, que move as turbinas, que por sua vez, fazem funcionar o grande gerador

(Eletrobras, 2016). Um diagrama esquemático do funcionamento de uma usina nuclear com reator tipo PWR (Pressurized Water Reactor) é representado na Figura 2.

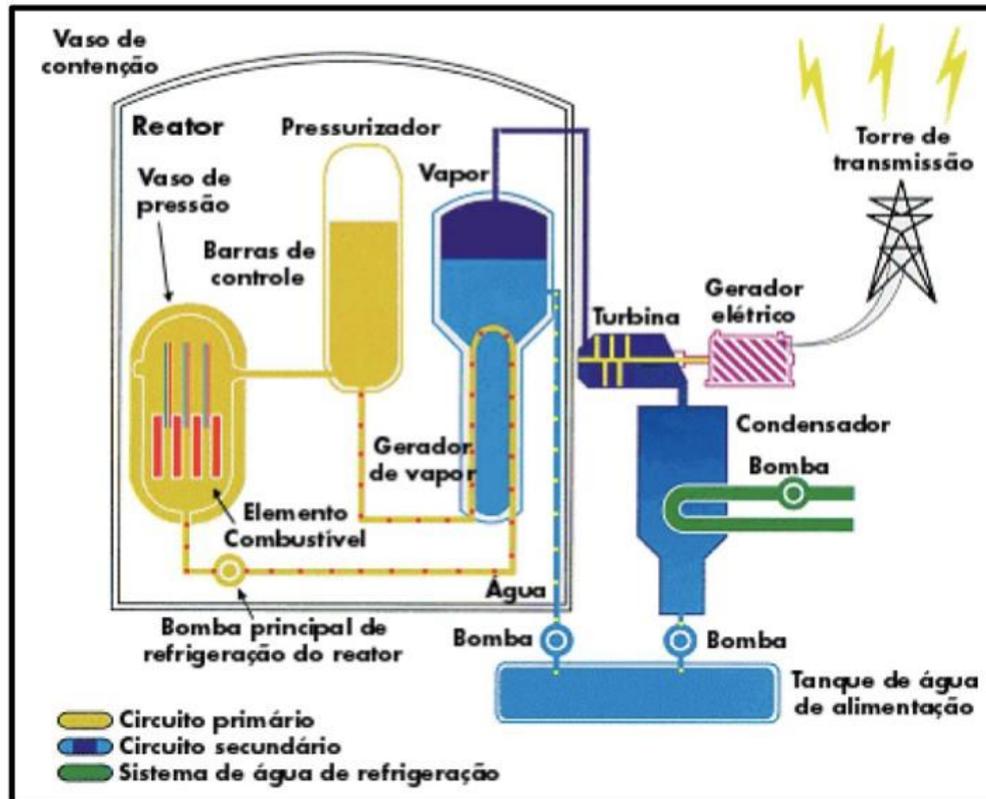


Figura 2: Diagrama esquemático do funcionamento de uma usina nuclear tipo PWR (CNEN, 2017).

As varetas combustíveis são formadas por tubos longos, de aproximadamente 4 m de comprimento, e 1 cm de diâmetro e 0,6 mm de espessura da parede feitas de ligas de zircônio. Esses tubos protegem o circuito primário, uma vez que fazem parte da primeira barreira contra os produtos de fissão. Por isso, a importância de manter a integridade desses revestimentos em serviço. Vários processos de degradação, como falhas induzidas por atrito, corrosão localizada e hidretação, desafiam a integridade dos tubos (International Atomic Energy Agency, 2010).

3.2. Zircônio e suas ligas

Zircônio foi escolhido para uso em reatores nucleares devido à sua baixa absorção térmica de nêutrons, propriedades mecânicas adequadas e resistência à corrosão em água a alta temperatura. Descoberto em 1789 pelo químico alemão Klaproth durante a análise de pedras preciosas, o interesse por esse material só veio a ocorrer por volta de 1948, graças ao impulso dado pela indústria nuclear (Lobo, 2002). Ligas à base de Zircônio com aplicação na indústria nuclear foram desenvolvidas no programa nuclear da marinha dos EUA em 1950.

O zircônio é comumente encontrado na natureza associado ao háfnio, que por sua vez é um elemento altamente absorvedor de nêutrons. Muitos dos minérios de Zr contêm entre 1,5 e 2% Hf. Porém, este precisa ser removido para utilização em aplicação nuclear por meio de processos de refino complexos e que tornam as ligas de zircônio para uso em reatores cerca de 10 vezes mais caras que ligas comerciais que contêm Hf. O minério mais utilizado é o $ZrSiO_4$ ou na forma de zircônia (ZrO_2) advindo de fundição de areia, materiais abrasivos ou cerâmicos de alta temperatura. Uma pequena porcentagem é processada em metal Zr e ligas (International Atomic Energy Agency, 1998).

O zircônio ocupa o 11º lugar em abundância na crosta terrestre, estando presente em maior quantidade que o chumbo, zinco, níquel e cobre. Embora sua maior utilização seja na indústria nuclear, ele também é utilizado na indústria cerâmica, química, têxtil e em instrumentos e acessórios cirúrgicos (Lobo, 2002).

O desenvolvimento de novas ligas de zircônio ocorreu após a Segunda Guerra Mundial, com a finalidade de melhorar a permeabilidade a nêutrons do zircônio. Uma característica singular das ligas de zircônio é que a adição de pequenas porções de elementos de liga, normalmente menos que 0,5%, é suficiente para afetar significativamente o comportamento de corrosão. Durante estudos, variações de zircaloy foram descobertas,

como por exemplo, zircaloy-1 com 2,5% de estanho que apresentava bom comportamento frente à corrosão, zircaloy-2, que contém ferro, cromo e níquel como elementos de liga, zircaloy-3 com baixa concentração de estanho e zircaloy-4, que foi desenvolvida para diminuir a captura de hidrogênio e que apresenta uma resistência à corrosão superior ao zircaloy-2 (A. T. Motta, 2015).

Durante o desenvolvimento de ligas de zircônio, identificou-se que a taxa de oxidação do zircônio variava consideravelmente com a orientação dos grãos. Efeitos de oxidação localizada tiveram pouca influência nas taxas de oxidação de zircônio puro exposto a oxigênio, enquanto que em alta temperatura e alta pressão, ocorria a escamação do óxido, muitas vezes de forma catastrófica (Cox, 2005).

Esses efeitos foram resolvidos com a adição de metais de transição (Cr, Fe, Ni), que eram insolúveis na matriz de zircônio. A principal vantagem de adicionar elementos de liga no que mais tarde se designaria como zircaloy-2 e zircaloy-4 foi o desenvolvimento de um filme de óxido mais uniforme e que não aparentava ser suscetível à escamação. O zircaloy-2 é o material mais utilizado nos reatores do tipo BWR (Boiling Water Reactor), enquanto que o zircaloy-4 é mais apropriado para reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor). Devido à maior temperatura de operação dos reatores tipo PWR comparado com BWR, mais estudos estão sendo realizados com o objetivo de melhorar as propriedades químicas e térmicas do zircaloy-4 (A. T. Motta, 2015).

3.3. Zircaloy

A segurança durante a operação de um reator é a maior preocupação do setor nuclear. Os materiais que atuam dentro deste ambiente são escolhidos de forma a oferecer um alto grau de confiabilidade durante a operação. Assim, as especificações para novas ligas de zircônio são bastante restritas, dentro de intervalos específicos de composição. Mudanças

microestruturais que variam com a transformação de fase do zircônio resultam em melhoria das propriedades (A. T. Motta, 2015).

A Tabela 1 mostra a composição das ligas zircaloy-2 e zircaloy-4. A diferença entre elas é que no zircaloy-4 o teor de níquel foi reduzido a níveis de impureza, enquanto que o teor de ferro foi aumentado para compensar as possíveis perdas quanto à resistência à corrosão. Portanto, quaisquer diferenças entre essas duas ligas devem ser vistas como efeito de pequenas alterações na composição e distribuição de partículas de segunda fase (Lobo, 2002).

Tabela 1. Elementos de liga em zircaloy-2 e zircaloy-4 em (%p) (IAEA, 1998).

	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy-2	1,2-1,7	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08
Zircaloy-4	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	-

Os elementos de liga considerados importantes em ligas de zircônio são:

Estanho, assim como oxigênio é um estabilizador de fase alfa. Ele forma, nas fases α e β , uma solução sólida substitucional. A Figura 3 mostra o diagrama de fase Zr-Sn. A concentração de estanho em 1,2-1,7% foi adicionada para aumentar a resistência à corrosão, especialmente para atenuar o efeito deletério do nitrogênio. Estanho também afeta as propriedades mecânicas das ligas Zr-Sn. Sua concentração não deve ser excessivamente reduzida sem considerar os efeitos específicos (D. Charquet, 1989).

Ferro, Cromo e Níquel são considerados β -eutetóides porque em seus diagramas de fase, esses elementos resultam em uma decomposição eutetóide da fase β , conforme Figura 4. Em suas concentrações usuais, esses elementos são completamente solúveis na fase β . A temperatura de dissolução está entre 835-845°C, isto é, acima da faixa $\alpha + \beta$. Na fase α a

solubilidade é muito baixa na região de 120 ppm para Fe e 200 ppm para Cr na temperatura máxima de solubilidade.

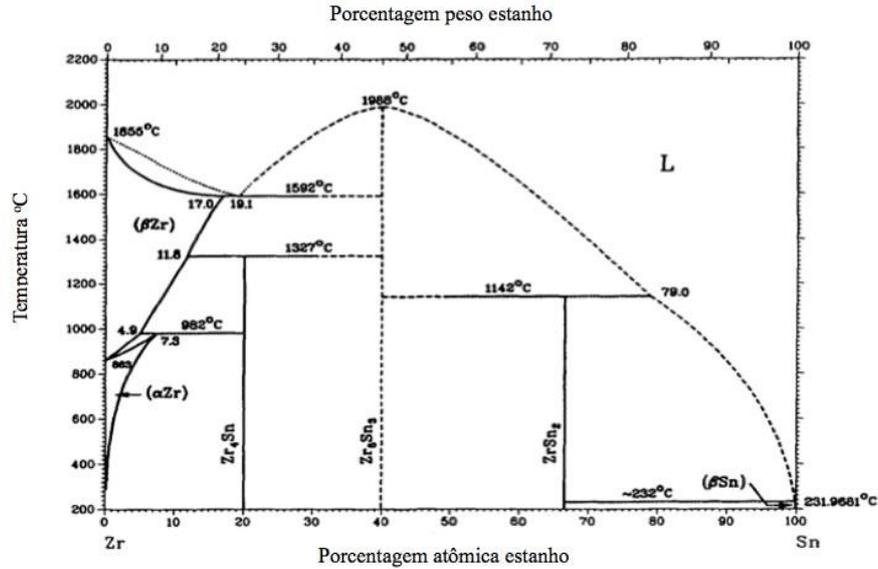


Figura 3 Diagrama de fase Zr-Sn (International Atomic Energy Agency, 1998).

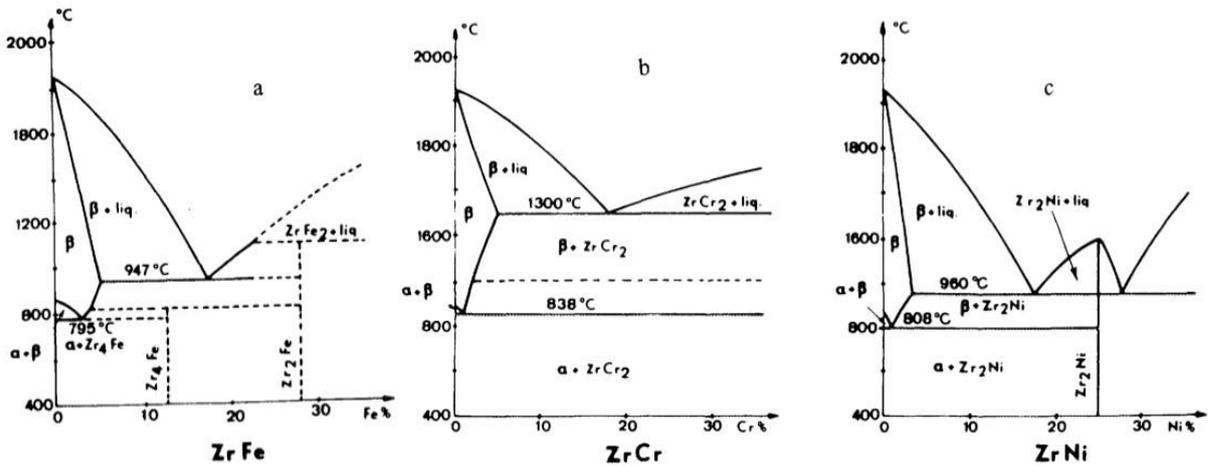


Figura 4 Diagrama de fase do zircônio eutetóide (a-Fe, b-Cr, c-Ni) (Adaptado de (International Atomic Energy Agency, 1998)).

O cromo e o ferro presentes no zircarloy-4 podem estar em solução sólida no zircônio, em temperaturas elevadas. Já em temperatura ambiente a solubilidade desses elementos é muito menor, o que permite que o ferro e o cromo formem compostos

intermetálicos com o zircônio, que se precipitam na matriz de Zr- α quando a liga é resfriada abaixo de 835°C (Lobo, 2002).

3.4. Corrosão

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, seja ele metálico ou não metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A importância de se estudar a ciência da corrosão está relacionada a aspectos financeiros, de segurança da vida humana e conservação de materiais (Gentil, 1996).

O processo corrosivo pode trazer sérias consequências para a sociedade, incluindo danos em estruturas. Diversos fatores influenciam os custos relacionados a falhas por corrosão, gerando altos gastos na prevenção ou manutenção em geral, reduzindo a eficiência de materiais, causando perda ou contaminação de produto, podendo até fechar fábricas e instalações. Já os fatores que podem contribuir para a diminuição desses custos são: pesquisa e desenvolvimento, tecnologia aplicada e transferência de tecnologia. Pode-se levar em consideração custos diretos e indiretos. São custos diretos aqueles relacionados à manutenção dos processos de proteção, reposição, reparação, uso de materiais mais caros na fabricação, substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, entre outros. Os custos indiretos são mais difíceis de avaliar, mas podem ser relacionados ao fechamento de linhas de produção, vazamento de linhas de transmissão, perda de eficiência, contaminação de produtos e superdimensionamento nos projetos (McCafferty, 2010).

Por se tratar de um processo espontâneo, a corrosão pode causar gastos em manutenção e substituição de componentes da ordem de 3,5% do PIB de países desenvolvidos, segundo um estudo de 2013 do *Institute of Corrosion* na Inglaterra (Corrosion, 2013). Com o avanço tecnológico os custos da corrosão se elevam, uma vez que estudos mostram que a corrosão avança paralelamente ao desenvolvimento tecnológico, o

que a torna um fator importante a ser considerado em um projeto de grandes instalações industriais.

O meio aquoso é o meio mais propício para manifestação de corrosão em metais, já que a água é o principal solvente. Até mesmo corrosão atmosférica ocorre através da umidade na superfície do metal. Nesse meio o mecanismo de corrosão é essencialmente eletroquímico. Para esses casos técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação e investigação da corrosão de metais, como as técnicas de polarização.

Quando o metal é imerso numa solução aquosa (eletrólito), imediatamente se iniciam as reações anódicas e catódicas em diferentes sítios da superfície metálica, em que formam íons metálicos dentro da solução e com a permanência dos elétrons na superfície do metal. Esses elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução o que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na interface metal/solução. Após um tempo curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da dupla camada elétrica. O conceito de dupla camada elétrica é o arranjo de espécies eletricamente carregadas na interface metal/solução. A carga no metal é balanceada pela distribuição de íons no lado da interface correspondente à solução, conforme o esquema a seguir mostra.

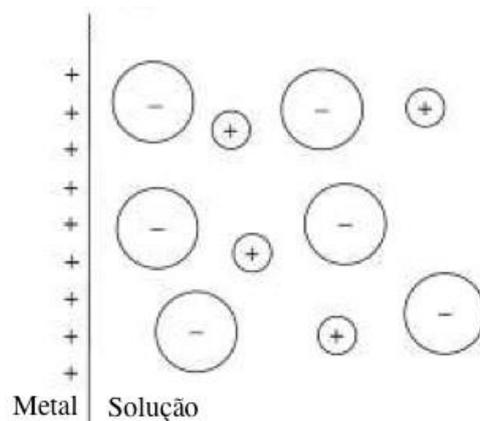


Figura 5 Esquema de dupla camada elétrica no sistema metal solução.

A estrutura da dupla camada elétrica pode afetar a velocidade de processos que ocorrem no eletrodo. A dupla camada elétrica origina diferença de potencial através da interface metal/solução (mudança do potencial do eletrodo), o que pode produzir mudanças nas taxas com que os processos anódicos e catódicos ocorrem (McCafferty, 2010).

Através da camada se estabelece um potencial de equilíbrio E_{corr} e as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade i_{corr} (densidade de corrente). O estudo das trocas de cargas que ocorrem nestes sistemas permite compreender a dinâmica de corrosão, através da obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica.

3.5. Passivação

Observa-se, experimentalmente, que alguns metais podem apresentar comportamento diferente do que seria previsto pelas suas posições na tabela de potenciais. Alguns materiais metálicos se tornam passivos em determinados meios. Nessas condições, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, isto é, menos ativo que o normalmente apresentado. A velocidade de corrosão para esses materiais é mais lenta (Gentil, 1996).

A passivação depende do material e do meio. Alguns metais e suas ligas se passivam ao ar, outros somente sofrem passivação em meios muito específicos. A passivação melhora a resistência à corrosão. Dessa forma são passivados metais como Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W, Al, Zr e suas ligas.

Os filmes passivos formados em metais geralmente são bastante finos e não visíveis a olho nu. Podem ser facilmente destruídos, bastando um leve choque para destruir a película. Entretanto, alguns filmes passivos não são tão propensos à destruição, pois quando fraturados, podem se reconstruir, uma vez que o meio é propício (McCafferty, 2010).

São várias as teorias de passivação, mas, geralmente, a passivação ocorre devido à formação de um filme muito fino de óxido na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impede o contato entre o metal e o meio corrosivo. Há ainda a possibilidade de ocorrer passivação por causa de oxigênio, íons ou moléculas, adsorvidos na superfície metálica. De acordo com a teoria da configuração eletrônica, pela reação entre átomos superficiais de um metal e o eletrólito, pode-se ter uma variação da configuração eletrônica, principalmente para metais de transição, aqueles com subníveis d incompletos. Essa variação pode ser feita pelo oxigênio e outras substâncias oxidantes fortemente adsorvidas na superfície metálica. Essas substâncias retiram elétrons do subnível d, provocando a passivação (Gentil, 1996).

A curva anódica de polarização ilustrada na Figura 6 mostra a base eletroquímica da passivação. A forma dessa curva é típica para vários metais que sofrem transição ativopassivo em soluções ácidas.

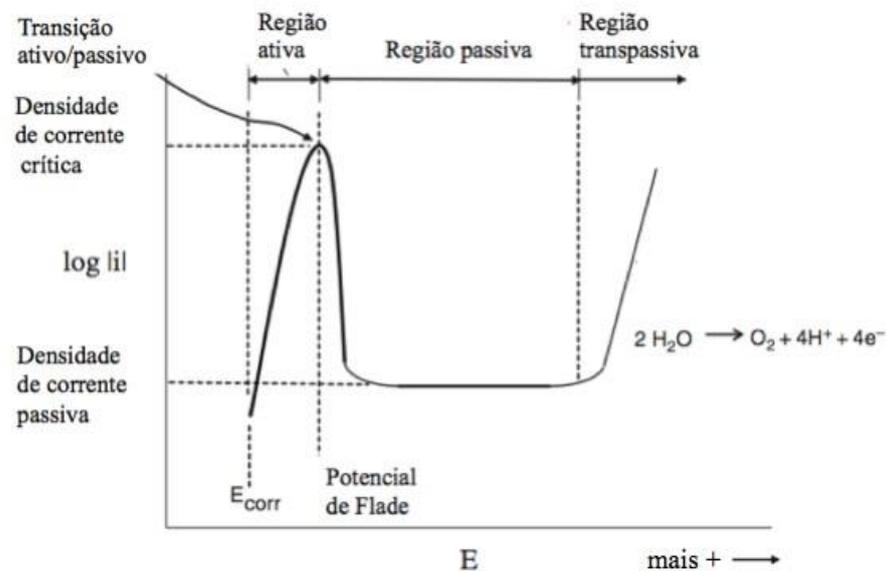


Figura 6 Esquema de curva de polarização anódica mostrando formação de um filme passivo depois da transição ativo-passivo (Adaptado de (McCafferty, 2010)).

Começando por um potencial de circuito aberto e movendo pela direção anódica, primeiro se alcança a região de corrosão ativa na qual a taxa de corrosão pode ser determinada pelo método de extrapolação de Tafel. Mas, a partir do potencial de Flade, com o aumento do potencial a densidade de corrente anódica diminui. Isso ocorre porque um filme passivo está sendo formado na superfície do metal. A corrente cai drasticamente com a formação do óxido passivo, quando o metal entra na região passiva da curva de polarização anódica. A densidade de corrente no potencial de Flade é chamada de densidade de corrente crítica de passivação, e a densidade de corrente na região passiva é chamada de densidade de corrente passiva.

O aumento de corrente como consequência de quebra do filme de passivação, ou simplesmente, de oxidação da água, pode ser comprovado mediante observação da superfície do eletrodo de trabalho após o ensaio, verificando a presença ou não de pontos localizados de corrosão (McCafferty, 2010).

3.6. Técnicas para combater a corrosão

As práticas mais comumente usadas para combater a corrosão são emprego de inibidores de corrosão, modificações de processo, de propriedades de metais e de projetos, proteção catódica, proteção anódica, emprego de revestimentos protetores metálicos e não metálicos. Dentre os revestimentos protetores não metálicos se encontra o processo de anodização, o qual será tratado mais detalhadamente no sub-item 3.6.1.

Revestimentos não metálicos inorgânicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos que são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Os revestimentos inorgânicos mais usados em proteção contra corrosão são: esmaltes, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e silicetos. Certos metais apresentam grande resistência à corrosão atmosférica devido à camada de óxido que

os recobre e se forma tão logo são expostos ao ar, como é o caso do alumínio. Buscando mais proteção, procura-se obter uma camada de óxido mais espessa que a natural, utilizando-se a oxidação por métodos químicos ou métodos eletrolíticos (Gentil, 1996).

A oxidação eletrolítica utiliza tratamento do metal, em solução adequada, colocando-se o material metálico como anodo, daí o processo ser chamado de anodização.

3.6.1 Anodização

A anodização das ligas de zircônio produz filmes de óxido finos e não porosos dependendo do eletrólito utilizado e das condições elétricas. O crescimento do filme de óxido pode ser controlado e a sua espessura é uniforme mesmo para geometrias complexas (Li et al., 2006).

Anodização é uma forma especial de passivação na qual o filme de óxido de dez a centenas de micrômetros de espessura, é formado anodicamente em células eletroquímicas. Esse tipo de revestimento de óxido anodizado proporciona um aumento na resistência à corrosão, e ainda melhora a adesão a pinturas ou outros revestimentos orgânicos (Lee et al., 2012). A corrente iônica que flui através do eletrólito é responsável pelo crescimento do filme de óxido. O óxido anódico é protetor e esta técnica apresenta baixo custo de operação.

A técnica de anodização produz rugosidade na superfície, bem como uma camada de óxido advindo do processo de fabricação. Além disso, anodização é simples de aplicar a superfícies não planas bem como expandir a uma superfície de grandes dimensões. Por fim, o efeito da anodização é permanente. Essas vantagens da técnica são muito importantes para aplicações industriais que se beneficiariam do método simples e robusto em seus processos de fabricação (Ali et al., 2015).

Em estudos realizados por Lee et al. (2008), foi relatada a fabricação de nanotubos a partir de folhas de Zr por anodização em solução de HF. Variando a voltagem e tempo de anodização foi possível controlar o comprimento e o diâmetro interno dos tubos de ZrO_2 . No caso do zircaloy, estudos prévios introduziram a anodização utilizando vários tipos de eletrólitos incluindo ácido láctico, ácido fosfórico, e ácido nítrico (Lee et al., 2008). Outros estudos também mostraram que a anodização de zircônio em ácido fluorídrico (HF) produz nanotubos (C. Lee, 2012).

Segundo Ali et. al (2014), nanotubos de óxido de zircônio foram produzidos em uma folha de zircaloy-4 em solução de etileno glicol contendo um pequena quantidade de NH_4F e água deionizada à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o comprimento dos nanotubos era de aproximadamente $13\ \mu m$ e o diâmetro interno era de $20\ nm$ com espessura da parede de $7\ nm$. A morfologia das paredes do óxido de zircônio-4 é irregular e não homogênea (Ghafar Ali Y. J., 2014).

Estudos mostraram que ZrO_2 estava presente na superfície Zr depois da anodização em ácido fosfórico com e sem adição de fluoreto a diferentes potenciais. Quando em presença de F, há a incorporação deste na camada anodizada. Amostras anodizadas exibiram menor densidade de corrente durante a polarização quando comparadas a amostra de zircônio coberta pelo óxido nativo. Nesse mesmo estudo, todas as amostras anodizadas apresentaram uma quebra do filme passivo durante a polarização (Romonti, 2016).

Juan Li (2016) observou, durante a caracterização e estudo da estrutura do filme de óxido em zircaloy-4 sintetizado com eletrólito NaOH à temperatura ambiente, o crescimento de um filme espesso, de aproximadamente $4,7\ \mu m$. Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostraram que o filme tem a estrutura de três camadas: água, hidróxido e óxido. Resultados de curva de polarização comparando a condição anodizada e como recebida mostraram que o tratamento de anodização aumenta significativamente a resistência à corrosão do zircaloy-4, sendo que a

densidade de corrente de passivação da condição sem anodização foi de $1,457 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto que para o filme de anódico esse valor foi reduzido para $0,018 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Juan Li, 2006).

3.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

3.7.1. Fundamentos da técnica de XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) é a técnica analítica mais usada na caracterização superficial de materiais. A técnica foi desenvolvida nas décadas de 1940 e 50 por um grupo na Suécia, tendo sido denominada ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*). Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons são usados: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta, dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta, e raios X usados em XPS. Para análise de superfícies XPS é muito mais importante, pois é mais específica aos elétrons de valência. Os fotoelétrons têm uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos associados aos níveis dos elétrons do átomo fotoionizado. A energia de ligação de um elétron pode ser obtida diretamente pela medida da sua energia cinética, uma vez que a energia dos fótons incidentes é conhecida. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias de ligação dos fotoelétrons. A intensidade (área sob o pico fotoelétrico) é proporcional à quantidade de átomos no volume detectado, permitindo, assim, a análise semi-quantitativa da superfície (Padilha, 1985).

No XPS, a superfície a ser analisada é posicionada em um sistema de alto vácuo e depois irradiada com feixe de raios X de energia conhecida. A análise de superfície de um

material é realizada pelo XPS/ESCA por meio da energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios X monoenergéticos. Raios X Mg K-alfa (1253,6eV) ou Al K-alfa (1486,6eV) são muito utilizados. Estes fótons tem uma força de penetração no sólido limitada na ordem de 1 a 10 nanômetros. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons, como mostra a Figura 7 (McCafferty, 2010). O processo de fotoemissão ocorre quando um elétron da camada K é ejetado do átomo (um fotoelétron 1s). O espectro fotoelétrico reproduzirá a estrutura eletrônica de um elemento uma vez que todos os elétrons com uma energia de ligação menor do que a energia do fóton vão caracterizar o espectro (J. F. Watts, 2003).

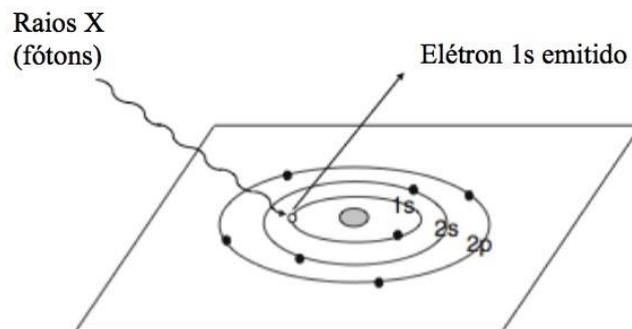


Figura 7 Diagrama esquemático da emissão fotoelétrica como utilizada em XPS (Adaptado de (McCafferty, 2010)).

Os fotoelétrons são coletados e analisados pelo espectrômetro do XPS, que mede a energia cinética dos fotoelétrons (EK), conforme a Figura 8, onde o espectro de XPS de chumbo é sobreposto a uma representação dos orbitais eletrônicos. Aqueles elétrons que são excitados e escapam sem perda de energia contribuem para os picos característicos do espectro. Já aqueles que sofrem espalhamento inelástico e perdem energia contribuem para a radiação de fundo (*background*) do espectro (J. F. Watts, 2003).

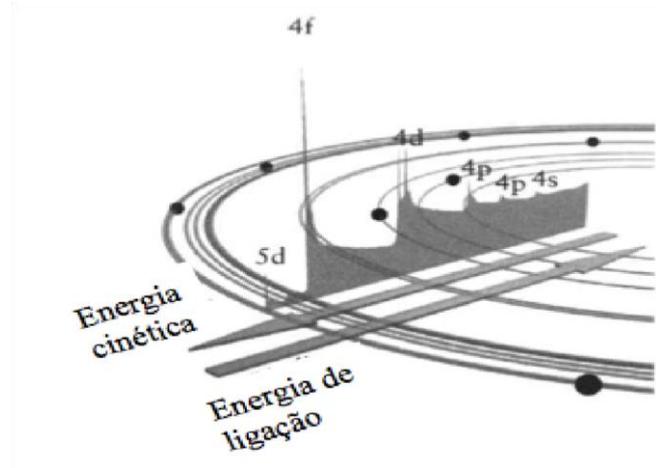


Figura 8 Espectro fotoelétrico do Chumbo mostrando a forma que elétrons que escapam do sólido podem contribuir para picos discretos ou sofrem perda de energia e contribuem para o background. (Adaptado de (J. F. Watts, 2003)).

A emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela Equação (1):

$$EK = h\nu - EB - \Phi_{sp}, \quad (1)$$

Nesta equação, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, EB é a energia de ligação do elétron, $h\nu$ corresponde à energia dos raios-X incidentes e Φ_{sp} é a função trabalho do espectrômetro.

A energia de ligação pode ser considerada como a energia de ionização do átomo, e pode ser determinada por três termos do lado direito da equação 1. O XPS reproduz diretamente a estrutura em nível eletrônico, desde as camadas mais internas até a superfície atômica. A energia de ligação é uma quantidade característica para vários elementos e seus diferentes estados de oxidação, e tabelas extensas de energias de ligação foram compiladas para identificação de vários picos que são obtidos no espectro XPS (Satpati et al., 2005).

O XPS fornece composição química bem como o estado de oxidação de cada elemento detectado. Dependendo da energia cinética dos elétrons emitidos, o XPS é sensível na superfície para os primeiros 5-30 Å da amostra e pode detectar menos do que a quantidade de monocamada.

Para se obter informações sobre a concentração em função da profundidade dos constituintes se utiliza a remoção da superfície utilizando íons (sputterin), como por exemplo, íons de Ar^+ , ou então variando o ângulo que o raio-X incidente faz com a superfície da amostra.

O espectro do zircaloy-4 apresentado no estudo de Kang et. al (2007) mostra os picos de Zr3d e O1s em energias de ligação de 183,2 eV e 531,1 eV, respectivamente. O autor relaciona o pico do oxigênio à adsorção superficial e íons hidroxilas. A deconvolução deste pico resultou em duas componentes centradas em 531,1 eV e 532,8 eV atribuídas a íons hidroxilas e O^{2-} , respectivamente. Já o pico Zr3d foi deconvoluído em 4 componentes, isto é, Zr metálico (179,1 eV), nitreto de zircônio (ZrN_x , 181,6 eV), óxido de zircônio (ZrO_x , 183,2 eV) e Zr^{4+} (zircônia, 181,6 eV). Durante a remoção de camada por Ar^+ , a intensidade do pico do oxigênio diminuiu, o que foi atribuído a dispersão da força da ligação de oxigênio ao longo do volume da amostra (Kang, 2007).

A Figura 9 mostra a curva de Zr 3d_{5/2} e 3d_{3/2} do substrato de zircaloy-4 e filme de óxido de zircaloy-4. O espectro do Zr 3d é composto por 2 picos a 181 eV e 178 eV para o substrato.

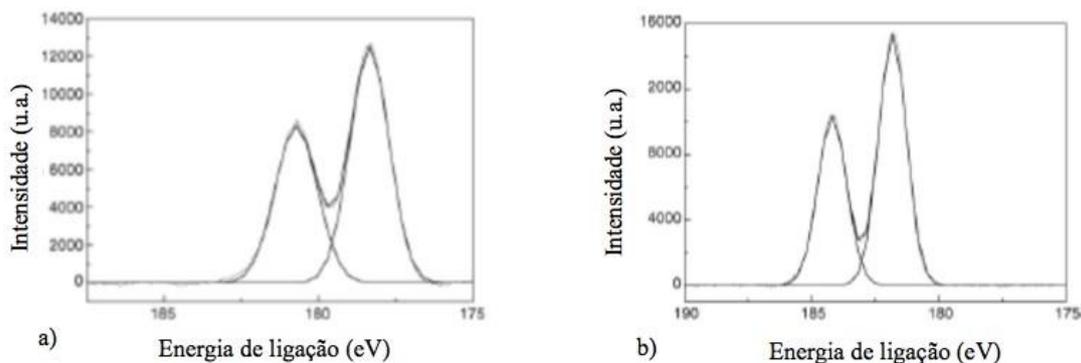


Figura 9 Curva de XPS para Zr 3d: (a) Zircaloy-4 como recebido, (b) filme de óxido anódico (Adaptado de Li et al., 2006).

3.7.2. Processo de *Sputtering*

Ainda que o método não destrutivo seja extremamente útil para avaliar a covariação da composição na superfície materiais de 1-10 nm, para se obter melhores resultados do perfil de concentração de um elemento ao longo da profundidade é necessário fazer a remoção de material por meio do bombardeamento da superfície analisada com íons.

Alto vácuo é essencial para se obter um bom perfil de profundidade. Se existir pressão parcial de impurezas reativas, a superfície que é analisada pode não refletir a composição do material. Oxigênio, água e materiais carbonáceos são comumente contaminantes. Por essa razão, o alimentador de gás deve estar livre de impurezas (J. F. Watts, 2003). A Figura 10 mostra o esquema que ilustra o procedimento experimental para se obter o perfil de profundidade.

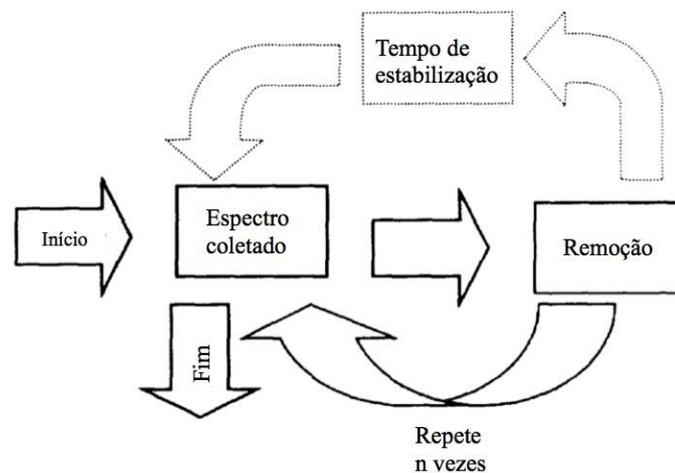


Figura 10 Diagrama de fluxo mostrando o método experimental para se obter um perfil de profundidade com XPS (Adaptado de (J. F. Watts, 2003)).

O experimento usando XPS geralmente se inicia com a análise da superfície sem perturbação. A amostra, então, passa por uma etapa de remoção utilizando íons, cuja energia está na faixa de centenas a milhares de eV. Em seguida, o feixe de íons é desligado e a amostra é analisada novamente. Esse processo segue até que a profundidade desejada seja alcançada. A densidade de corrente do feixe de íons nem sempre é uniforme e pode resultar em uma cratera em amostras que não têm uma superfície plana (J. F. Watts, 2003).

Os fatores que afetam a taxa de remoção de material por feixe de íons são:

- Material
- Corrente iônica
- Energia iônica
- Natureza do feixe iônico
- Ângulo de incidência

A espectroscopia eletrônica é importante para as análises da interação da superfície do metal com o meio, formação de camada passiva, e quebra do filme passivo devido a formas de corrosão localizada como corrosão por pite (J. F. Watts, 2003).

4. Experimental

4.1 Material

O material metálico avaliado nesse trabalho foi uma liga de zircônio, a zircaloy-4. As amostras foram retiradas de uma peça tubular de zircaloy-4, gentilmente cedida por INB (Indústrias Nucleares do Brasil). A composição química nominal da liga (em %p) está na Tabela 2. As amostras foram utilizadas na condição como recebida e foram submetidas à anodização em solução de HF 0,5%p e tensão constante de 20 V.

Tabela 2: Composição química nominal da liga zircaloy-4.

Elementos	Sn	Fe	Cr	O	Si	Zr
Massa (%)	1,30	0,20	0,11	0,11	0,01	Bal.

A Figura 11 mostra detalhadamente como foi realizada a confecção dos eletrodos de trabalho.

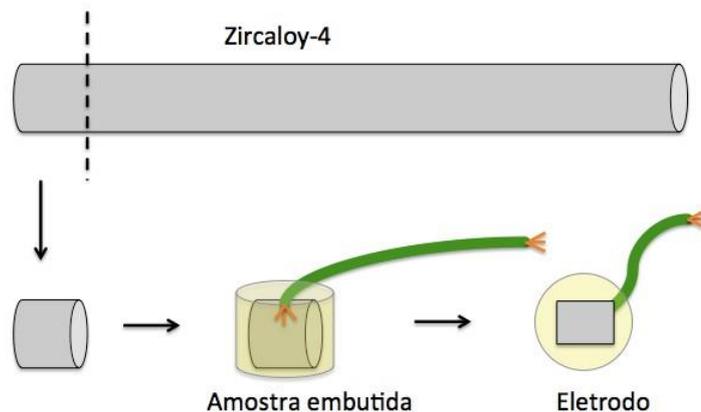


Figura 11 Esquema ilustrativo de confecção dos eletrodos de zircaloy-4 a partir de tubos.

Conforme ilustrado na Figura 11, as amostras de zircaloy-4 foram cortadas, obtendo-se seções de 10 mm diâmetro e 10 mm de comprimento e 0,07 mm de espessura.

Uniu-se um fio de cobre a uma das faces da amostra por meio de uma suspensão coloidal de prata. Em seguida, o conjunto foi embutido em resina epóxi de cura a frio. Após cura, a preparação superficial consistiu em lixamento com lixas de SiC granulometria 220, 400, 800, 1200 e 2400 seguindo-se polimento com pasta de alumina 1 μm .

4.2 Anodização

As amostras foram anodizadas utilizando solução de HF 5%p como eletrólito. A Figura 12 mostra o esquema de anodização. A amostra como ânodo e o cátodo (chapa de aço inoxidável AISI304) foram posicionados no eletrólito conforme ilustrado nas Figura 12a, 12b e 12c, com 1 cm de distância e um potencial constante de 20V foi aplicado entre eles. Depois da anodização, as amostras foram lavadas com água deionizada e completamente secas. O tempo de anodização foi controlado com cronômetro. Condições com 1, 2 e 3 minutos de anodização foram realizadas.

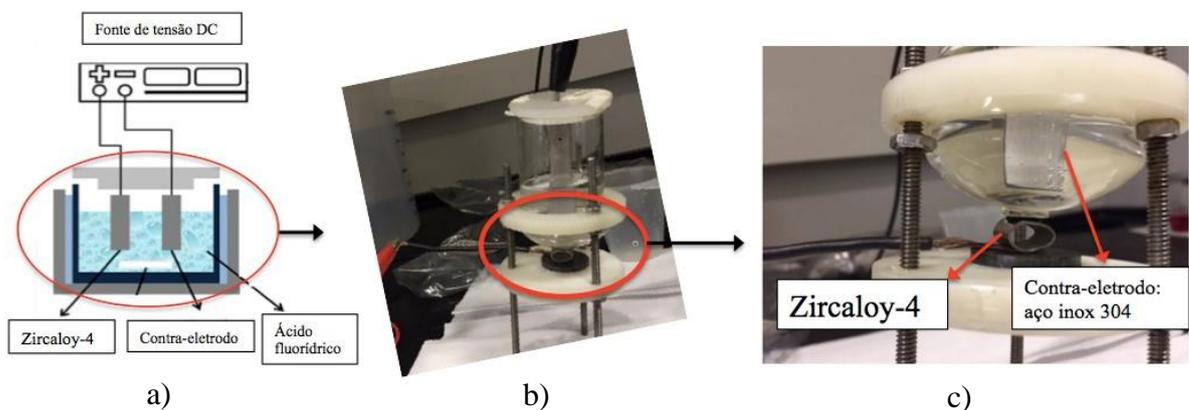


Figura 12 Fluxo de fabricação e arranjo experimental de anodização a) esquema ilustrativo, b) imagem da célula, c) imagem do posicionamento da amostra.

4.3 Caracterização

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das camadas anodizadas foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio MEV - FEI Quanta 250 foi utilizado para observar a morfologia das amostras de zircaloy-4 sem revestimento e com revestimento de filme anódico.

4.3.2 Microscopia confocal de varredura a laser

O equipamento utilizado foi o Olympus LEXT OLS 4100. A técnica possibilita a aquisição de imagem tridimensional em pequenas escalas, uma vez que suas lentes objetivas permitem grandes aberturas e seu sistema óptico tem um feixe de laser com comprimento de onda de 405 nm que permite uma máxima definição de superfícies irregulares (angular). Para análise de perfil as amostras foram confeccionadas de acordo com o esquema mostrado na Figura 13, utilizando uma máscara que delimita a região que sofreu anodização.



Figura 13 Esquema de amostra anodizada para análise em confocal.

4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises pela técnica de XPS foram realizadas em um aparelho K-alpha ThermoFisher Scientific operando com fonte de radiação de Al- $k\alpha$. A camada anodizada foi submetida a análise pontual. Foram obtidos espectros de baixa resolução (“survey”) e de alta resolução para as regiões do Zr3d, O1s e F1s. A análise foi realizada empregando feixe com diâmetro de 400 μm . As energias de ligação foram calibradas para referência no pico C1s a 284,8 eV.

Foi realizada análise de perfil de profundidade, com tempo de remoção de 30 segundos. Foram analisados 15 pontos desde a superfície, em 0s de remoção até 420s de remoção. O perfil de profundidade foi traçado para cada componente, Zr, F e O.

4.3.4 Testes eletroquímicos

Os eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos foram amostras de zircaloy-4 embutidas em resina epóxi de cura a frio. Todos os testes eletroquímicos foram realizados em potenciostato/galvanostato Multi Autolab Cabinet (M101). O eletrólito utilizado na medição foi uma solução de 3,5%p NaCl à temperatura ambiente. Esse eletrólito foi escolhido por ser de uso comum na área de corrosão a fim de avaliar o comportamento eletroquímico de metais passivos como as ligas de zircônio.

Uma célula convencional de três eletrodos foi utilizada em todos os testes com fio de platina como o contra-eletródo, um eletródo de referência de Ag/AgCl e as amostras de zircaloy-4 anodizado como eletrodos de trabalho. Amostras na condição como-recebida foram também testadas para comparação.

Potencial vs. Tempo

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo em solução foi acompanhada ao longo de 1 hora para a zircaloy-4 com e sem anodização para garantir uma condição eletroquímica estável.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As amostras do zircaloy-4 com e sem anodização ficaram por 7 dias em imersão no eletrólito. Os espectros de impedância foram obtidos após 1 h e após 7 dias de imersão. Medidas de impedância foram realizadas em uma faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz, com aquisição de 10 pontos por década de frequência, no potencial de circuito aberto, e uma amplitude do sinal de perturbação de ± 10 mV (rms).

Polarização potenciodinâmica

Após 7 dias de imersão, foram obtidas curvas de polarização, usando uma taxa de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A faixa de potencial foi de $-0,3$ V em relação ao potencial de circuito aberto até $+1,0$ V_{Ag/AgCl}. As curvas foram obtidas imediatamente depois da medição de EIE. A partir da curva de polarização, a densidade de corrente e o potencial de corrosão foram determinados.

5. Resultados e Discussão

5.1 Microscopia eletrônica de varredura

5.1.1. Amostras sem imersão

A superfície do zircaloy-4 sem revestimento é apresentada na Figura 14 com diferentes ampliações.

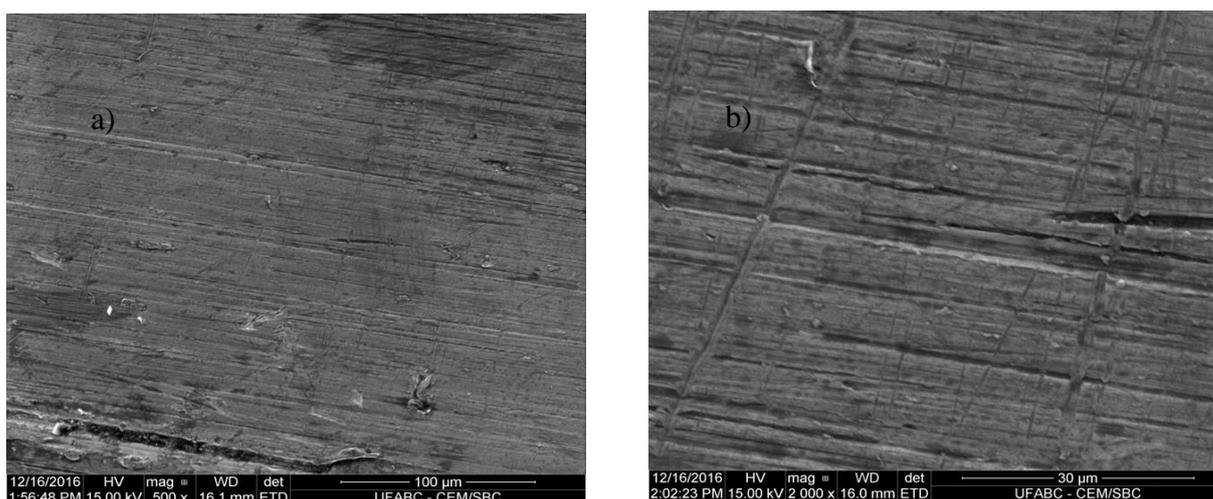


Figura 14 Superfície de zircaloy-4 sem anodização com diferentes ampliações obtidas por MEV.

A amostra sem anodização apresenta uma superfície homogênea. As marcas de preparação superficial (riscos) podem ser identificadas e não são observados sinais de deterioração decorrentes de corrosão. Essas características não se mantêm após a anodização.

Micrografias de MEV do zircaloy-4 anodizado após 1, 2 e 3 minutos foram obtidas, como mostrado nas Figuras 15, 16 e 17. Observa-se a presença de micro cavidades e micropartículas, indicadas nas imagens por setas e círculos vermelhos. Filmes anodizados não uniformes e com fissuras também foram observados no estudo de Simka, (2013). As micropartículas podem dar origem a porosidade, gerando novos caminhos de acesso do eletrólito ao substrato metálico, prejudicando sua resistência à corrosão. Estudos mostram

que a anodização de zircaloy-4 apresenta uma superfície rugosa e não uniforme, que é observada nas imagens obtidas (Ghafar Ali, 2015).

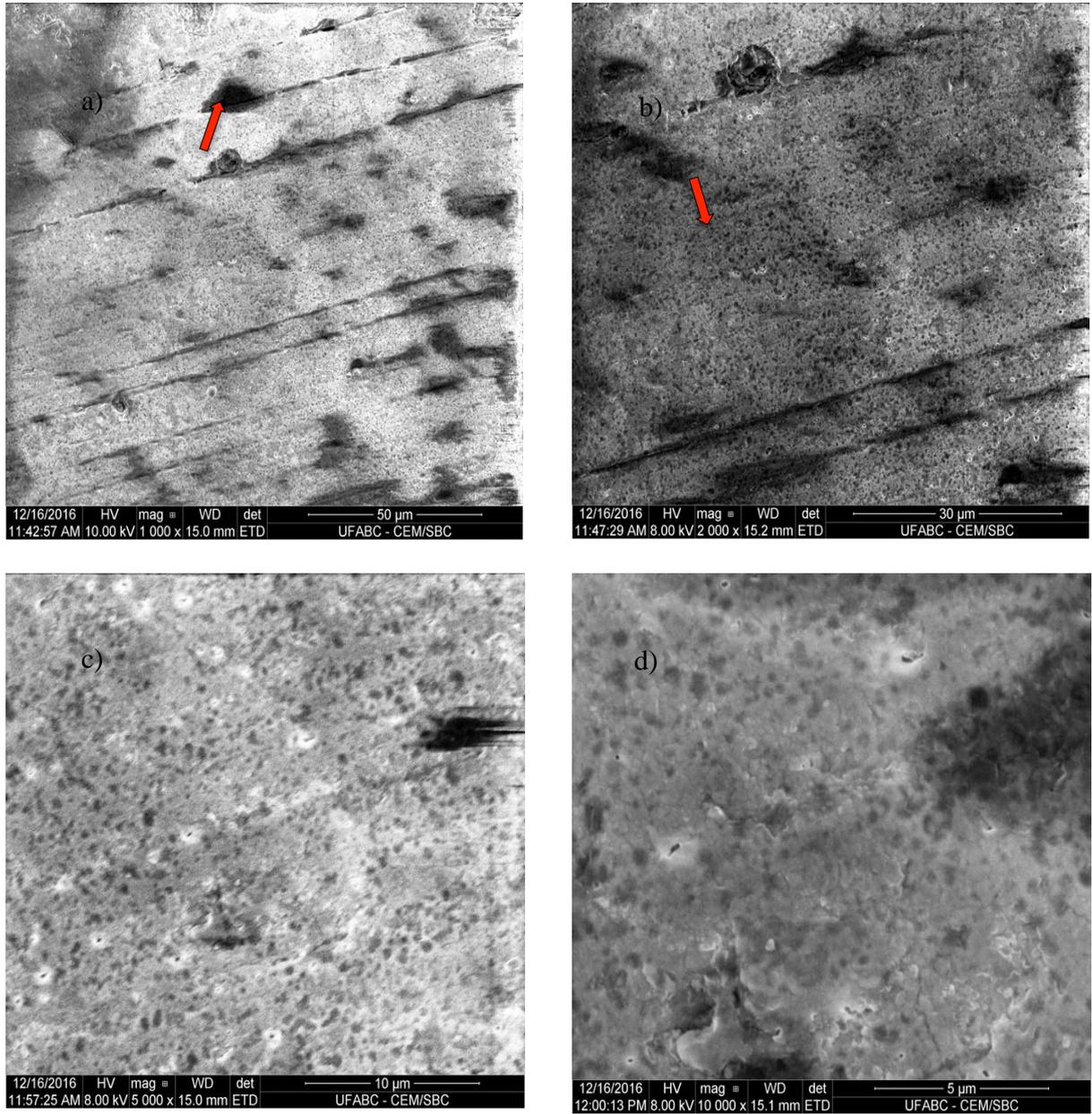


Figura 15 Superfície do zircaloy-4 anodizado por 1 minuto em solução de HF com diferentes ampliações obtidas por MEV, setas em vermelho indicando microcavidades.

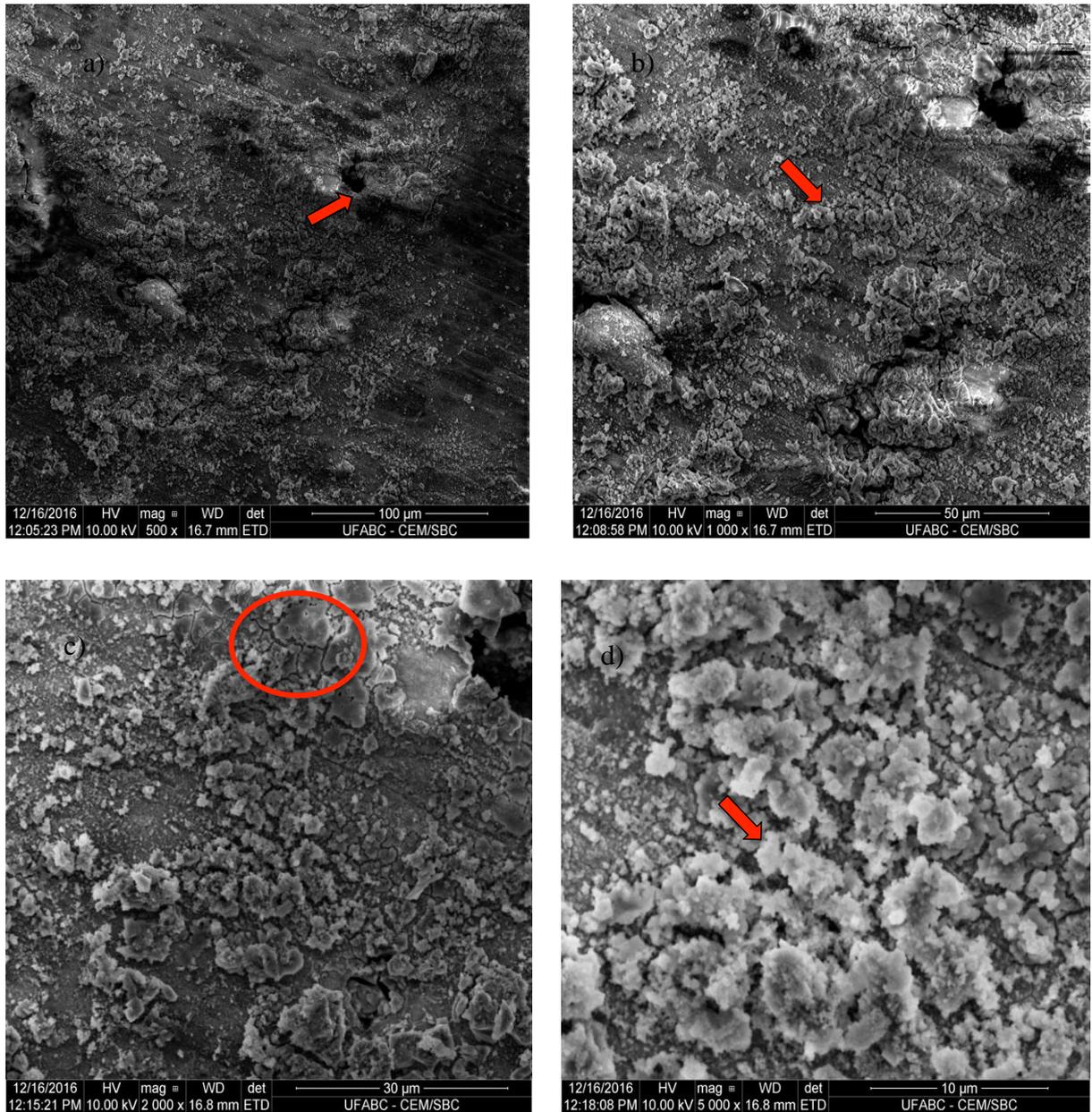


Figura 16 Superfície do zircaloy-4 anodizado por 2 minutos em solução HF com diferentes ampliações obtidas por MEV a) seta indica micro cavidade b) seta indica micropartícula c) círculo indica fissuras no filme d) seta indica micropartículas.

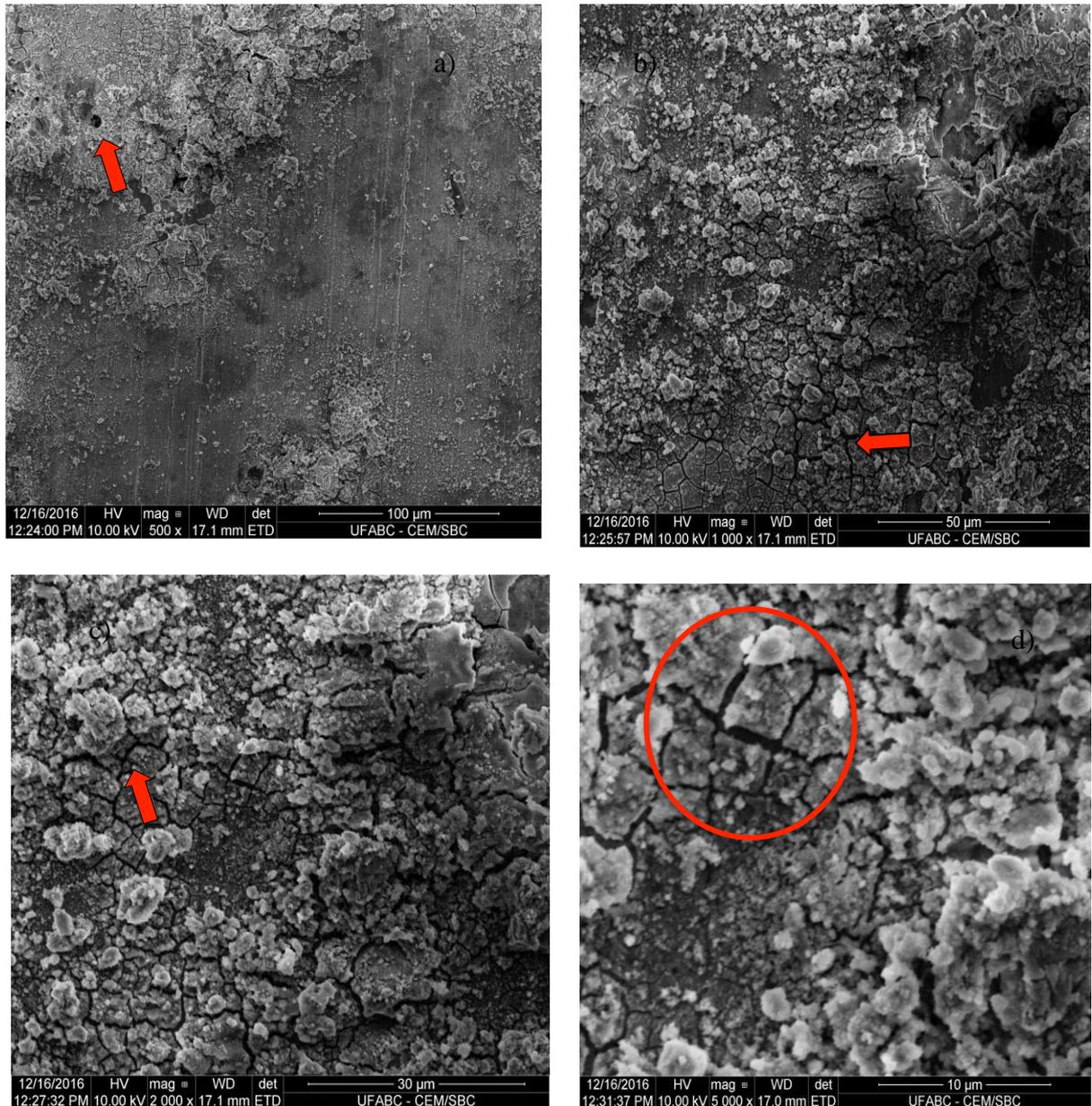


Figura 17 Superfície do zircaloy-4 anodizado por 3 minutos em solução HF com diferentes ampliações obtidas por MEV a) seta indica micro cavidade b) seta indica fissura c) seta indica fissura d) círculo indica fissura.

As Figuras 15, 16 e 17 mostram a superfície das amostras anodizadas em solução de HF 5%p. Observa-se que as camadas anodizadas apresentam morfologia empacotada na superfície com muitas fissuras. Isso é atribuído à dissolução química pelos íons fluoreto do óxido formado durante o processo de anodização (Ali, 2015). Esse óxido se mantém exposto

aos íons de fluoreto por mais tempo, diminuindo as paredes na superfície o que leva à formação dos agregados.

Como pode ser observado, a camada de filme anódico nas condições de 2 e 3 minutos de anodização apresenta uma superfície mais irregular se comparada às condições de anodização em 1 minuto. Notam-se fissuras no filme de óxido em condições anodizadas com 2 e 3 minutos, as quais são observadas com maior detalhe nas imagens de maior ampliação, Figuras 16 c e 16 d e Figura 17 c e 17 d.

Lee et al. (2012) relataram dois tipos de estruturas (escala nano e escala micro/nano) que podem ser produzidas com as mesmas condições de anodização do zircaloy em solução de HF, variando apenas o tempo do processo de anodização. Esse estudo relatou que os nanotubos gradualmente se degradam com o aumento do tempo de anodização. Conforme observado, com o aumento do tempo de anodização o filme de óxido apresentou maior degradação e segregação de óxido.

O estudo de Ghafar et. al, (2015) mostra uma técnica de produzir nanotubos de óxido de Zr-4 altamente ordenados com superfície limpa e aberta por meio da anodização em dois passos em eletrólito orgânico. Somente alterando o eletrólito no segundo passo da anodização, óxidos nanoestruturados tubulares e porosos podem ser produzidos, evitando segregação.

5.1.2. Amostras após 2 dias em imersão

As Figuras 18 e 19 apresentam imagens obtidas de amostras anodizadas após 2 dias em imersão em solução NaCl 3,5%. As amostras anodizadas quando em imersão de solução NaCl 3,5% sofreram modificação em sua morfologia. Todas elas passaram a apresentar microporos no filme anodizado. O número de poros aumenta de acordo com o tempo de

anodização. A condição de 1 minuto de anodização apresentou menor número de poros. Isso está relacionado à degradação do óxido com o tempo de anodização.

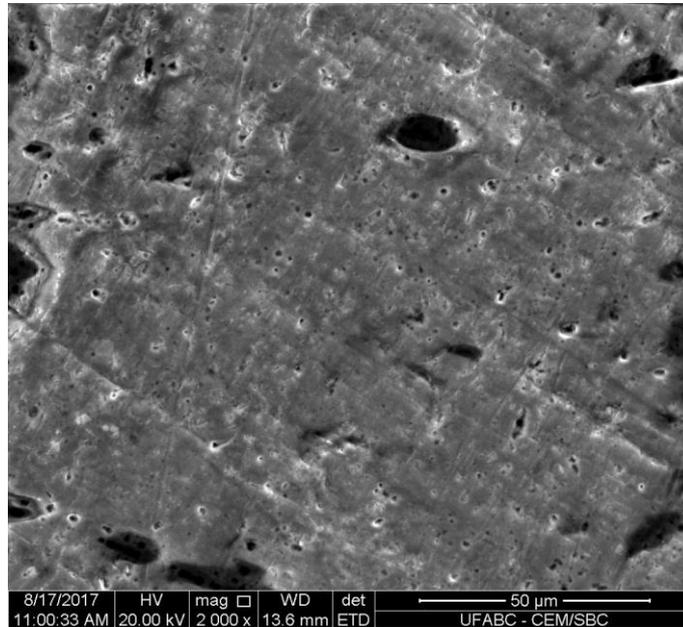


Figura 18: Micrografia MEV da amostra zircaloy-4 anodizada em 1 minuto após 2 dias em imersão de solução NaCl 3,5%.

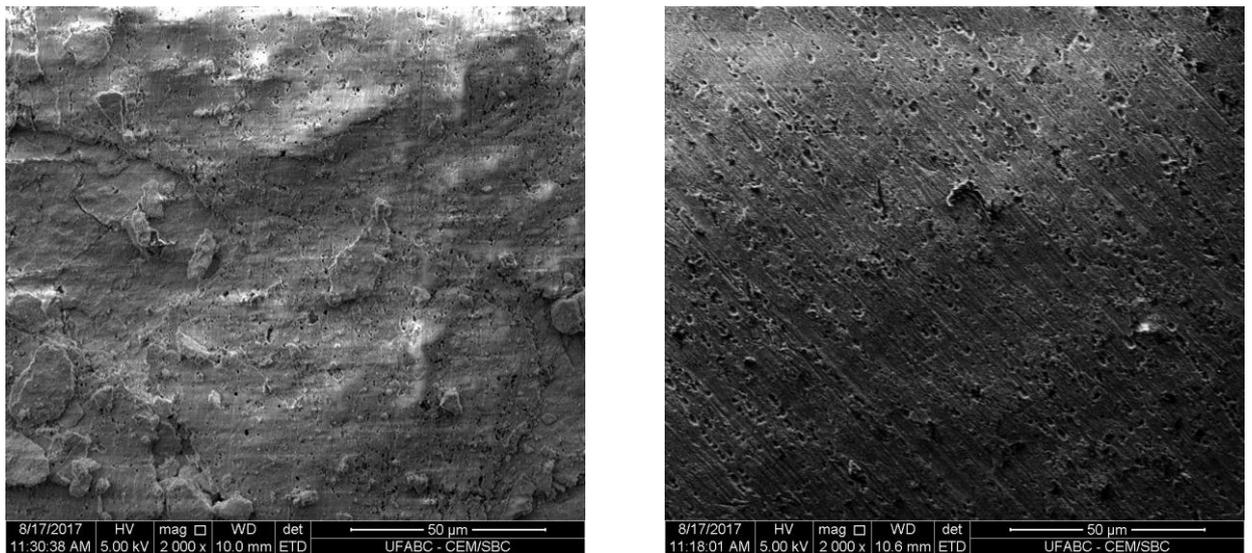


Figura 19 Micrografia MEV da amostra zircaloy-4 anodizada em 2 e 3 minutos após 2 dias em imersão de solução NaCl 3,5%.

5.2 Microscopia Confocal de Varredura a Laser (CLSM)

As amostras anodizadas foram analisadas em microscópio confocal. O perfil de altura foi medido para verificação da espessura da camada de óxido anodizado sobre a superfície de cada amostra.

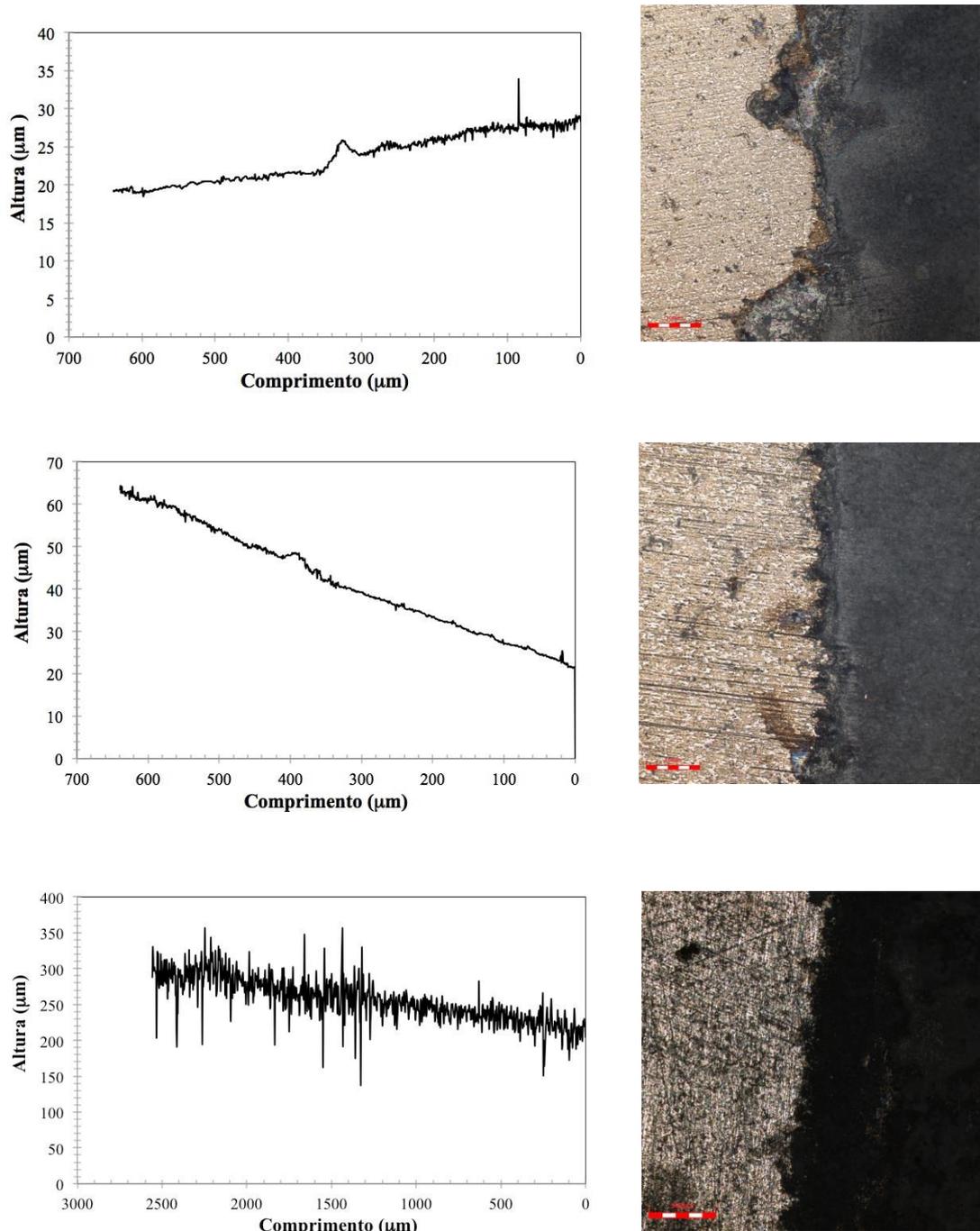


Figura 20 Aspecto da superfície na região anodizada, perfil do filme anodizado e fotomicrografia do filme de óxido.

A Figura 20 mostra o aspecto da superfície na região anodizada através do perfil do filme anodizado representado por altura e comprimento da amostra em micrômetros e a

fotomicrografia do filme de óxido. A Tabela 3 mostra os valores determinados (média e desvio padrão) referentes a seis diferentes medidas da espessura das camadas em cada condição de anodização.

Tabela 3. Espessura das camadas anodizadas determinadas por microscopia confocal de varredura a laser.

Condição	1 min	2 min	3 min
Espessura (μm)	$6,63 \pm 0,79$	$29,99 \pm 0,65$	$94,45 \pm 16,06$

Os dados mostram que a espessura do filme de óxido aumentou com o tempo de tratamento de anodização. A condição de 1 minuto apresenta espessura de filme de $6,63 \pm 0,79 \mu\text{m}$. Já a condição de 2 minutos de anodização resultou em espessura de filme de $29,99 \pm 0,65 \mu\text{m}$. Para 3 minutos de anodização, observa-se o aumento da espessura e desvio maior, $94,45 \pm 16,06 \mu\text{m}$. Esse comportamento de aumento na espessura do filme com o aumento do tempo de anodização é esperado, pois a amostra oxida por mais tempo. A condição de 3 minutos tem um desvio bem mais alto em relação às outras. Isso indica uma camada mais heterogênea, que pode afetar o comportamento eletroquímico: uma camada que cresce de forma mais desordenada, apesar de mais espessa, pode não conferir a resistência à corrosão mais alta. (McCafferty, 2010)

5.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

5.3.1 Espectros de baixa resolução

Os espectros de XPS de baixa resolução das amostras de zircaloy-4 sem tratamento e anodizada por diferentes tempos de tratamento são apresentados na Figura 21. Zircônio, oxigênio e carbono foram determinados na superfície sem tratamento. Carbono foi atribuído à contaminação na superfície (carbono adventício), como é observado na literatura (Sanchez

et al., 2011). Flúor foi incorporado no filme anódico depois da anodização. Muitos autores relatam a incorporação de F no filme anódico formado em ligas a base de zircônio sujeitas a anodização em eletrólitos contendo esse elemento (Romonti et al., 2016). Zircônio foi detectado como picos de Zr 3d_{5/2} e Zr3d_{3/2}, o que denota que ele está no seu estado completamente oxidado como espécie Zr⁴⁺ (Wang e Luo, 2010).

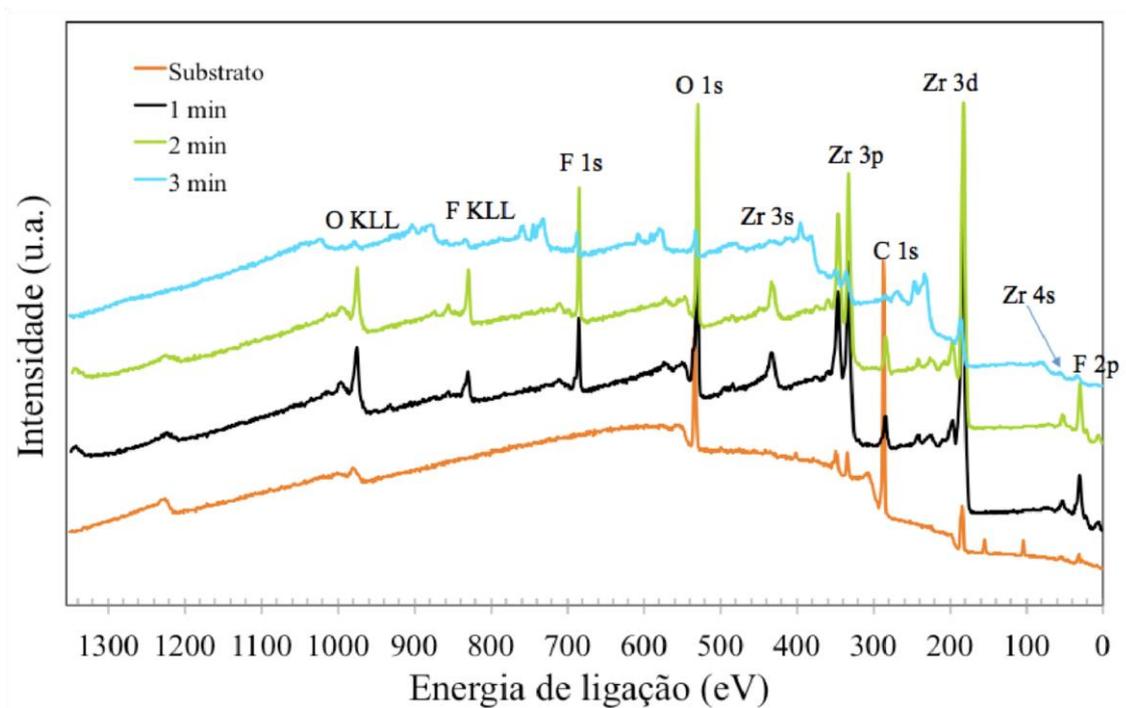


Figura 21 Espectros de XPS da superfície do zircaloy-4 sem anodização e anodizado por diferentes períodos de tempo em solução de HF 0,5%p e potencial de 20 V.

Após a anodização, a superfície se tornou enriquecida com íons de zircônio e flúor. Enriquecimento de Zr⁴⁺ foi relatado para zircaloy-2 anodizado (Satpati et al., 2005). Os resultados apresentados indicam um comportamento semelhante, apesar da diferença na composição do eletrólito utilizado no trabalho de Saptati et al. Esse efeito foi atribuído à alta afinidade do zircônio pelo oxigênio, levando à formação de uma camada de óxido mais espessa. Apesar disso, a concentração atômica do zircônio não apresentou uma correlação direta clara com o tempo de anodização, uma vez que as superfícies anodizadas apresentaram concentrações atômicas semelhantes.

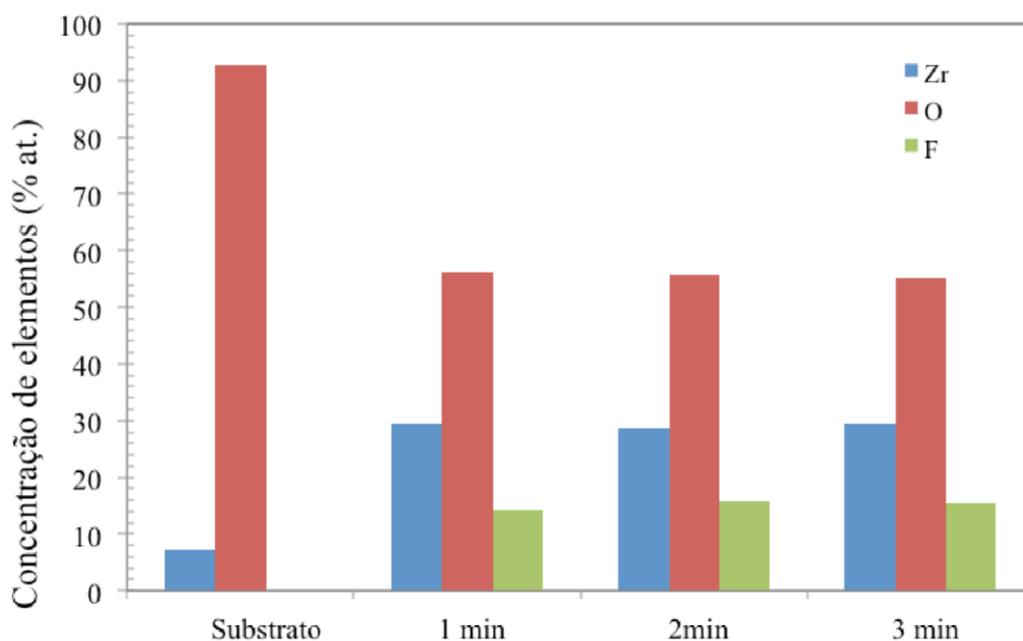


Figura 22 Concentração de Zr, O e F obtida por análise de XPS da superfície do zircaloy-4 como recebido e anodizado com diferentes tempos de tratamento.

5.3.2 Espectros de alta resolução

Espectros de alta resolução foram coletados para obter informações mais detalhadas sobre a estrutura química dos filmes de óxido. Os espectros de XPS ajustados do Zr, F e O são apresentados nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente. Os espectros de alta resolução foram deconvoluídos ao menor número de componentes.

A região do Zr3d é mostrada na Figura 23. Dos padrões apresentados nessa figura, os principais níveis de Zr3d foram deconvoluídos em 4 componentes diferentes. A energia de ligação ajustada do Zr3d_{5/2} é 182,4 eV, que corresponde aos valores das referências, no qual se pode sugerir que zircaloy-4 anodizado na superfície existe na forma de ZrO₂ (Milosev I., 2013).

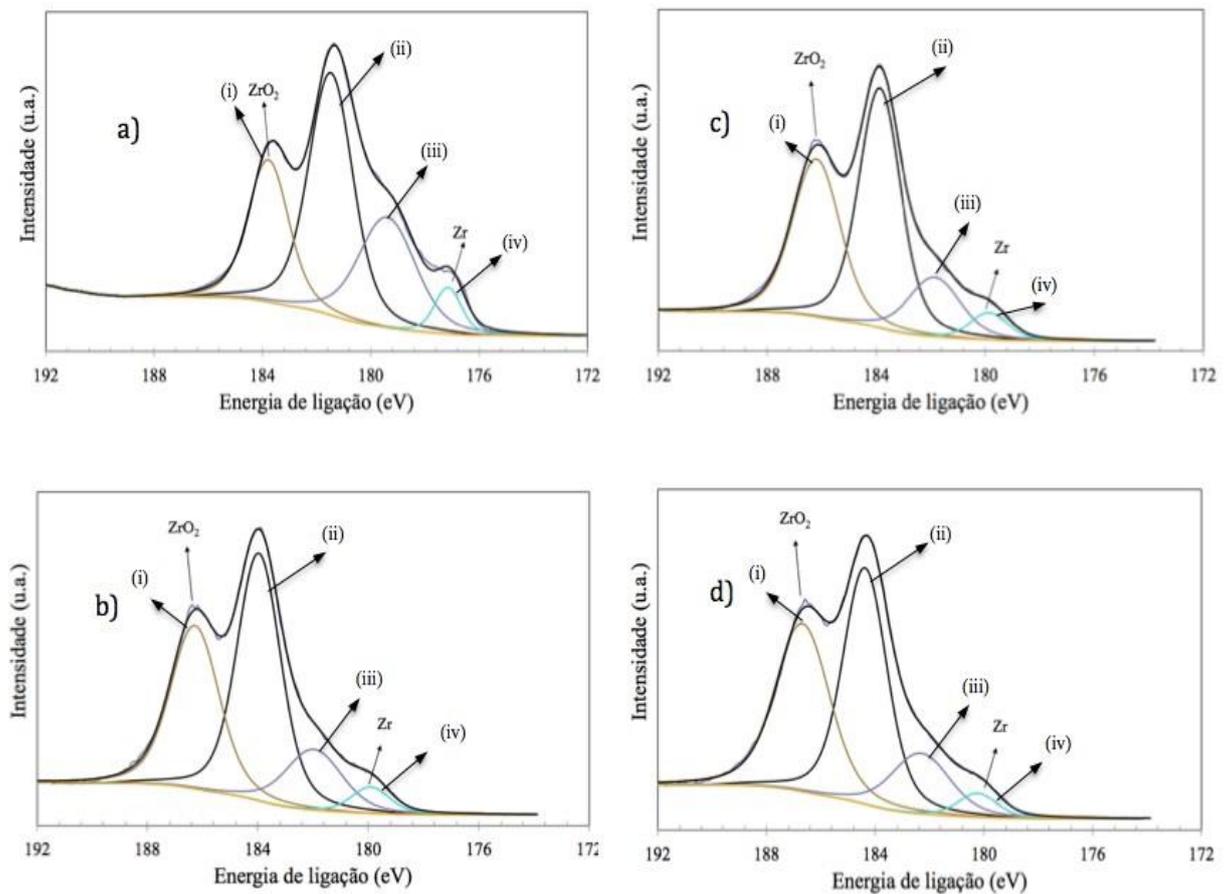


Figura 23 Espectros de alta resolução para o Zr3d nas condições a) como recebido b) 1 min c) 2 min d) 3min.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados ajustados para os principais níveis do Zr3d. A Tabela 4 apresenta os resultados dos componentes ZrO_2 (i) e (ii) indicados na Figura 23 sendo (i) referente a $Zr3d_{3/2}$ e (ii) ao $Zr3d_{5/2}$. Já a Tabela 5 apresenta resultados do componente Zr metálico (iii) e (iv). De acordo com a literatura, o centro do pico $3d_{5/2}$ do Zr metálico está entre 178,3-179,3 eV e o do ZrO_2 em 181,5-184,0 eV (C. D. Wagner).

O centro dos picos de XPS (i) $3d_{3/2}$ entre 183,68-186,58 eV e (ii) $3d_{5/2}$ do zircônio anodizado entre 181,38-184,28 eV confirma que a superfície está oxidada. Nenhuma alteração significativa no formato ou posicionamento do pico foi observada entre as diferentes condições de anodização, indicando que o ZrO_2 é produto de oxidação majoritário entre todas as condições de anodização (Romonti, 2016).

Tabela 4 Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do ZrO_2 para o zircaloy-4 anodizado durante diferentes períodos de tempo em solução com 0,5%p de HF.

Condição	ZrO_2				
	(i)		(ii)		%at. Parcial
	EL (eV)	% at.	EL (eV)	% at.	
Como recebido	183,68	24,10	181,38	44,49	68,59
1 min	186,20	34,57	183,88	46,4	80,97
2 min	186,28	34,18	183,96	46,73	80,91
3 min	186,58	37,93	184,28	43,34	81,27

Tabela 5 Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Zr metálico para o zircaloy-4 anodizado durante diferentes períodos de tempo em solução com 0,5%p de HF.

Condição	Zr				
	(iii)		(iv)		%at. Parcial
	EL (eV)	% at.	EL (eV)	% at.	
Como recebido	179,3	26,14	177,05	5,27	31,41
1 min	181,86	14,29	179,85	4,74	19,03
2 min	181,97	14,75	179,91	4,34	19,09
3 min	182,22	14,85	180,13	3,87	18,72

A proporção atômica dos componentes do espectro do ZrO_2 e Zr metálico é resultado da soma da proporção dos componentes (i) e (ii), (iii) e (iv), respectivamente. Em ZrO_2 a porcentagem atômica da condição como recebido tem 68,59% e essa porcentagem aumenta de acordo com o aumento do tempo de anodização.

O componente de Zr metálico como recebido tem porcentagem atômica de 31,41% e diminui para as condições anodizadas de acordo com o tempo de tratamento.

O espectro do F1s é mostrado na Figura 24. No caso do F1s, somente um padrão é apresentado e, como só tem um componente, não foi feita deconvolução. Uma vez observado que há incorporação de íons F^- no filme de óxido apenas após anodização em eletrólito HF, não foi realizada aquisição deste componente na condição sem anodização. O

centro do pico F1s está posicionado entre 686,49 - 687,18 eV. A posição desses picos correlaciona com o do zircônio-4 tetrafluoreto ZrF_4 (685,1 e 685,9 eV) ou ZrO_2 contendo flúor (685,3 eV) (Milosev, 2012).

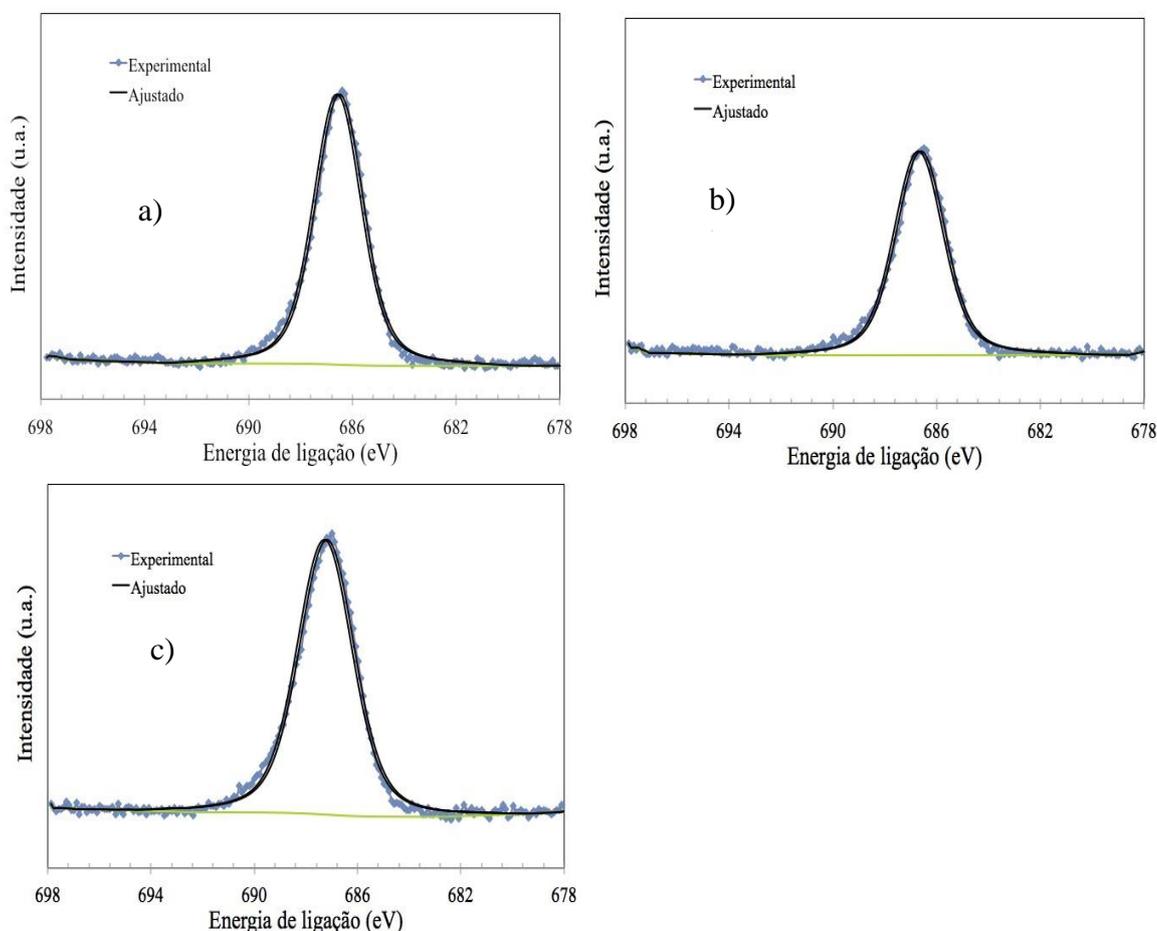


Figura 24 Espectros de alta resolução para o F1s nas condições a) 1 min b) 2 min c) 3min.

Os espectros de O1s são mostrados na Figura 25. A posição do centro do pico O1s depende do componente óxido O^{2-} a 530,1 - 530,3 eV e do componente hidróxido OH^- a 531,4 - 531,6 eV (Milosev I. K., 2013). Os dados de energia de ligação e porcentagem atômica são apresentados na Tabela 6. A concentração atômica dos dois componentes aumenta de acordo com o aumento do tempo de anodização. As camadas absorvidas em que o sinal a mais altas energias de ligação é muito mais intenso para as condição anodizadas por 3 minutos. Para todas as condições, o centro do pico O1s é deslocado para energias de

ligação mais altas com o aumento do tempo de anodização, indicando a maior concentração de compostos contendo OH⁻.

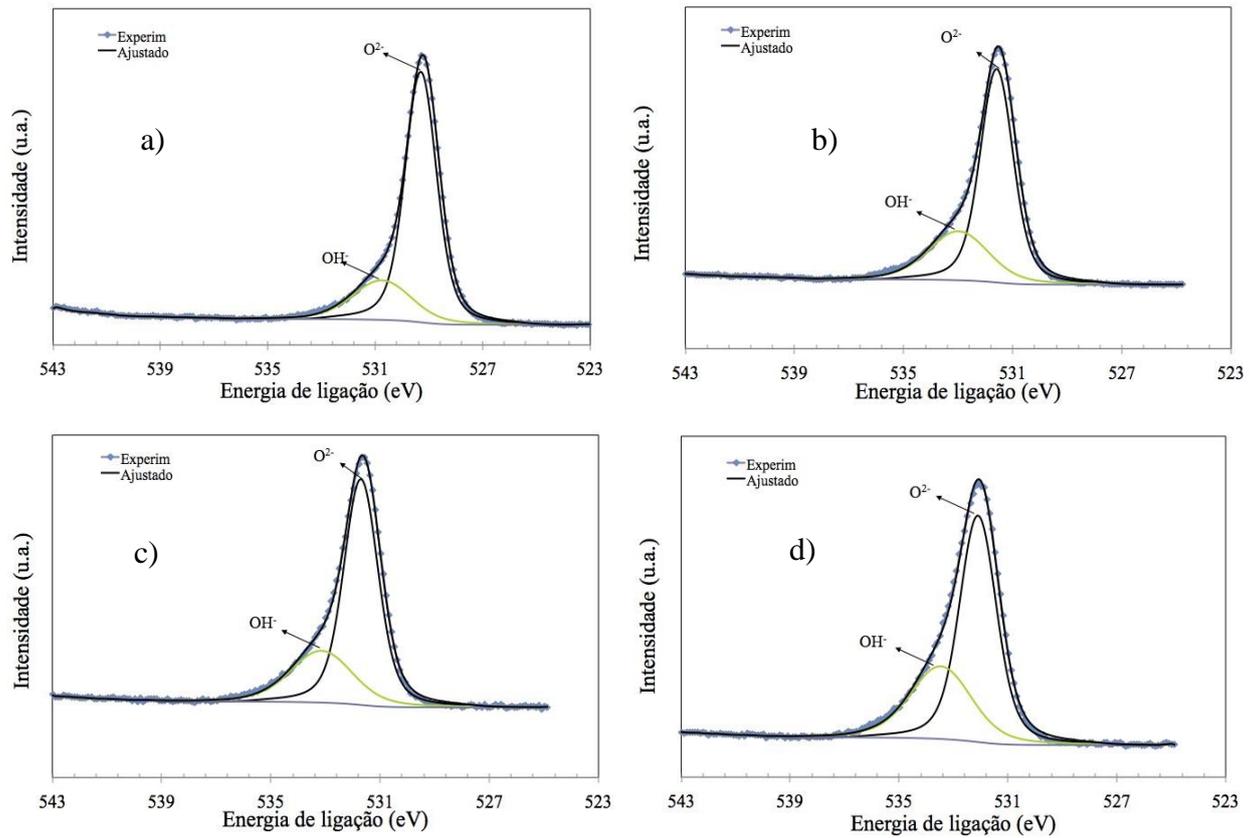


Figura 25 Espectros de alta resolução para o O1s nas condições a) como recebido b) 1 min c) 2 min d) 3min.

Tabela 6 Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O 1s para o zircaloy-4 anodizado durante diferentes períodos de tempo em solução com 0,5%p de HF.

Condição	O ²⁻		OH ⁻		% at. total
	EL (eV)	% at.	EL (eV)	% at.	
Como recebido	529,21	77,44	530,65	22,56	100,00
1 min	531,49	70,57	532,89	29,43	100,00
2 min	531,60	70,85	533,05	29,15	100,00
3 min	532,00	65,39	533,36	34,61	100,00

5.3.3 Perfil de concentração dos elementos Zr, F e O

Experimentos de perfil de profundidade com XPS da zircaloy-4 anodizada foram realizados para estudar a concentração atômica dos principais elementos no filme de óxido depois de remoção por *sputtering* com íons de Ar^+ . O equipamento não tem um padrão de ZrO_2 para determinar a taxa de remoção, por isso serão tratados apenas em relação ao tempo de remoção. A Figura 26 mostra a variação do sinal de XPS para Zr3d, F1s e O1s com tempo de *sputtering* para a condição de 1 minuto de anodização. A Figura 27 mostra a concentração atômica desses componentes como obtido no espectro da Figura 26.

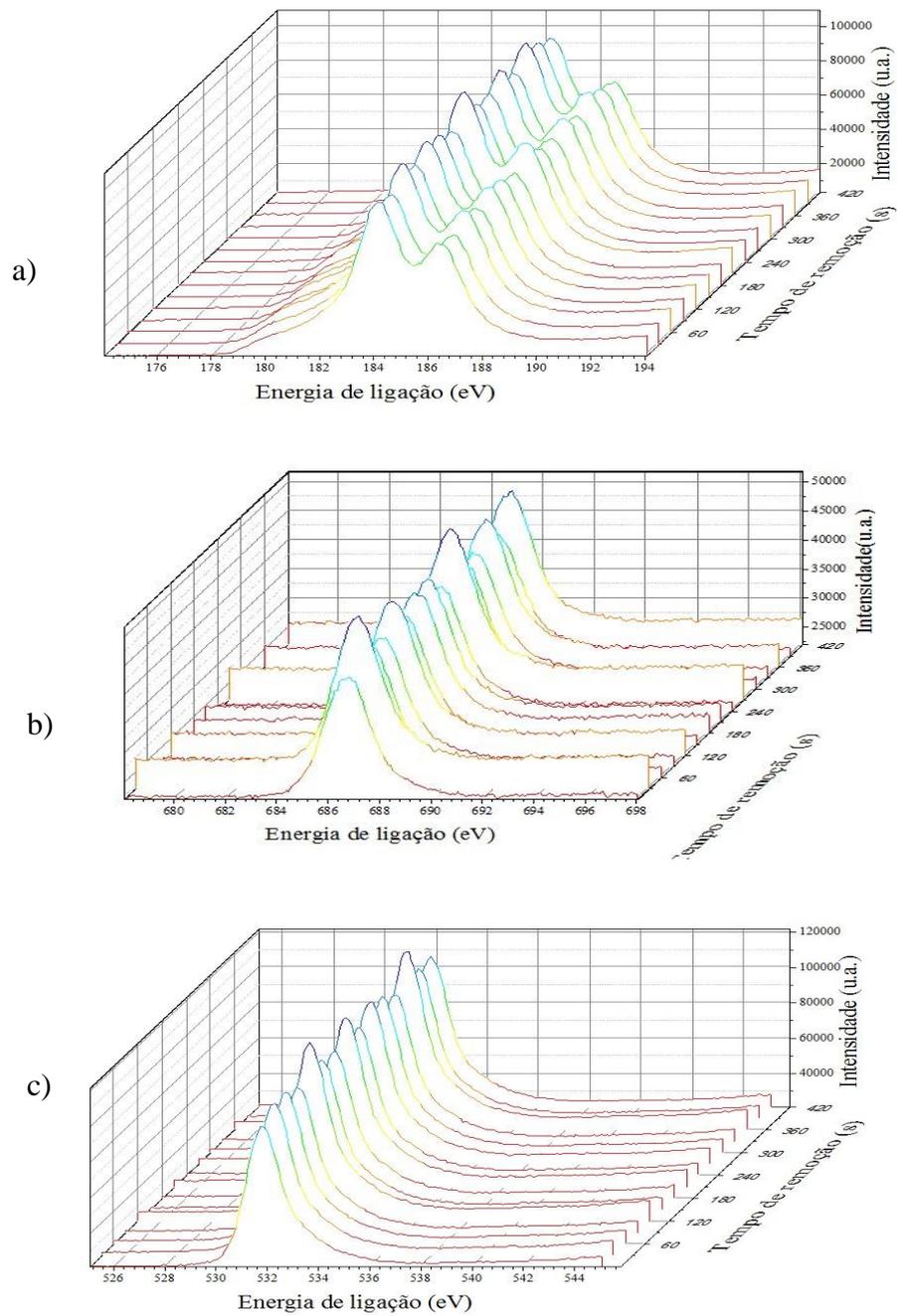


Figura 26 Variação do sinal de XPS do (a) Zr3d, (b) F1s e (c) O1s com o tempo de sputtering para condição de 1 minuto de anodização.

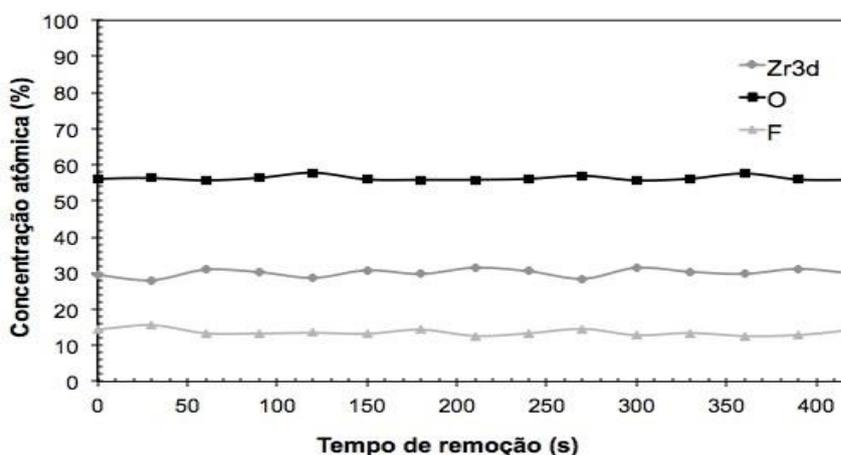


Figura 27 Concentração atômica dos componentes obtidos no espectro de XPS de Zr3d, F1s e O1s em função do tempo de sputtering para condição de 1 minuto de anodização.

A intensidade do sinal para Zr3d, F1s e O1s aumentou com o aumento do tempo de *sputtering*. A concentração atômica de oxigênio se mantém constante com o aumento do tempo de remoção enquanto que a concentração de Zr3d varia durante o tempo de remoção, principalmente para 30, 120 e 270 s. A concentração de flúor diminui após 60 s de remoção e se mantém constante. O filme de óxido não foi totalmente removido após *sputtering* como pode ser observado pela concentração relativamente alta de flúor e oxigênio observados ao fim do teste.

A Figura 28 mostra a variação do sinal de XPS para Zr3d, F1s e O1s com tempo de *sputtering* para a condição de 2 minutos de anodização. A Figura 28 mostra a concentração atômica desses componentes para condição de 2 minutos de anodização. A intensidade do sinal também aumenta com o aumento do tempo de remoção. A concentração atômica de oxigênio se mantém constante com o aumento do tempo de remoção enquanto que a concentração de Zr3d varia durante o tempo de remoção, apresentando o menor valor na superfície, após 90 e 170 s de remoção. A concentração de flúor diminui após 30 s de remoção e se mantém constante. O filme de óxido não foi totalmente removido após *sputtering* como pode ser observado pela concentração relativamente alta de flúor e oxigênio observados ao fim do teste.

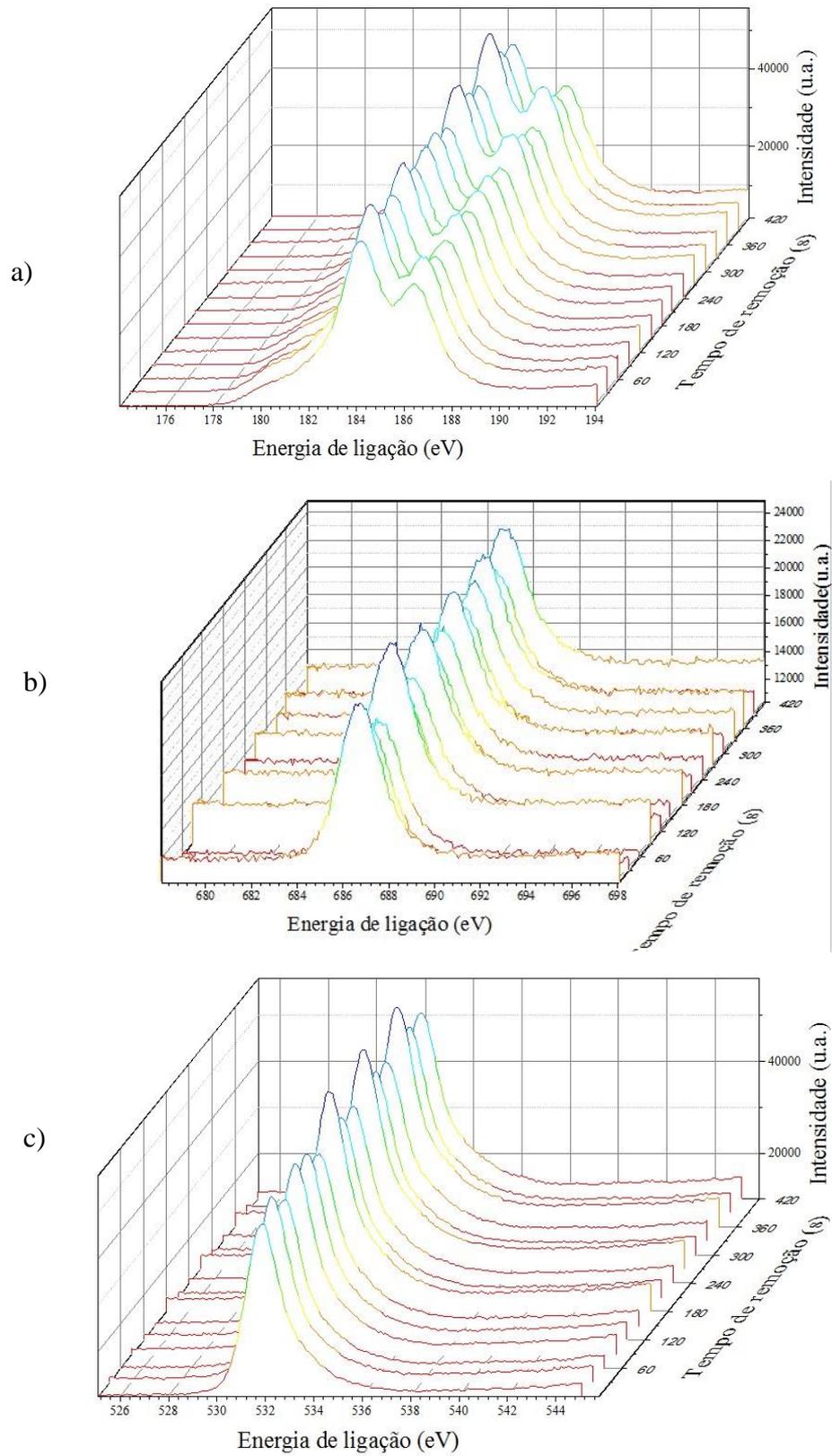


Figura 28 Variação do sinal de XPS do (a) Zr3d, (b) F1s e (c) O1s com o tempo de sputtering para condição de 2 minutos de anodização.

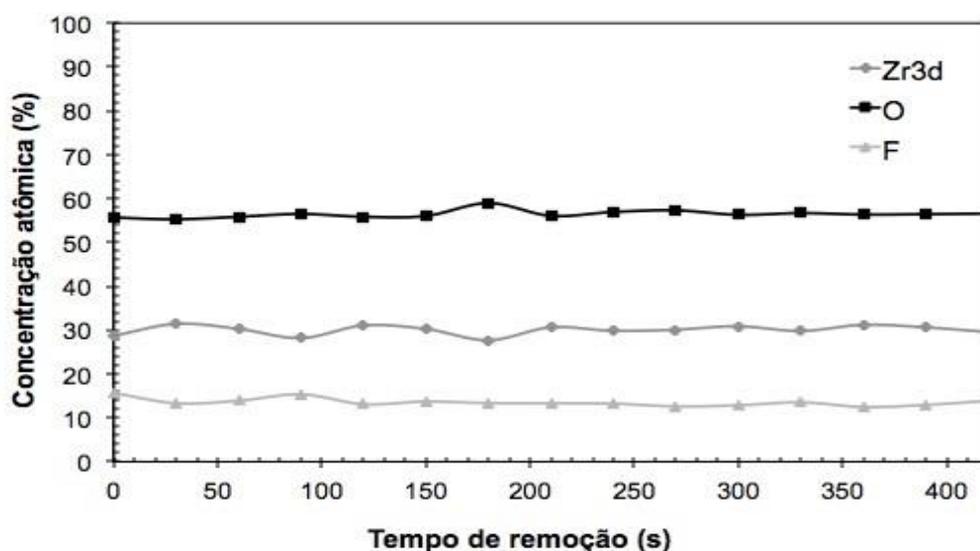


Figura 29 Concentração atômica dos componentes obtidos no espectro de XPS de Zr3d, F1s e O1s em função do tempo de sputtering para condição de 2 minutos de anodização.

A Figura 30 mostra a variação do sinal de XPS para Zr3d, F1s e O1s com tempo de sputtering para a condição de 3 minutos de anodização. A Figura 31 mostra a concentração atômica desses componentes para condição de 3 minutos de anodização. A intensidade do sinal também aumenta com o aumento do tempo de remoção. A concentração atômica de oxigênio se mantém constante com o aumento do tempo de remoção enquanto que a concentração de Zr3d varia durante o tempo de remoção, apresentando o menor valor na superfície, após 120, 210, 300 e 390 s de remoção. A concentração de flúor diminui após 60 s de remoção e se mantém constante. O filme de óxido não foi totalmente removido após sputtering como pode ser observado pela concentração relativamente alta de flúor e oxigênio observados ao fim do teste.

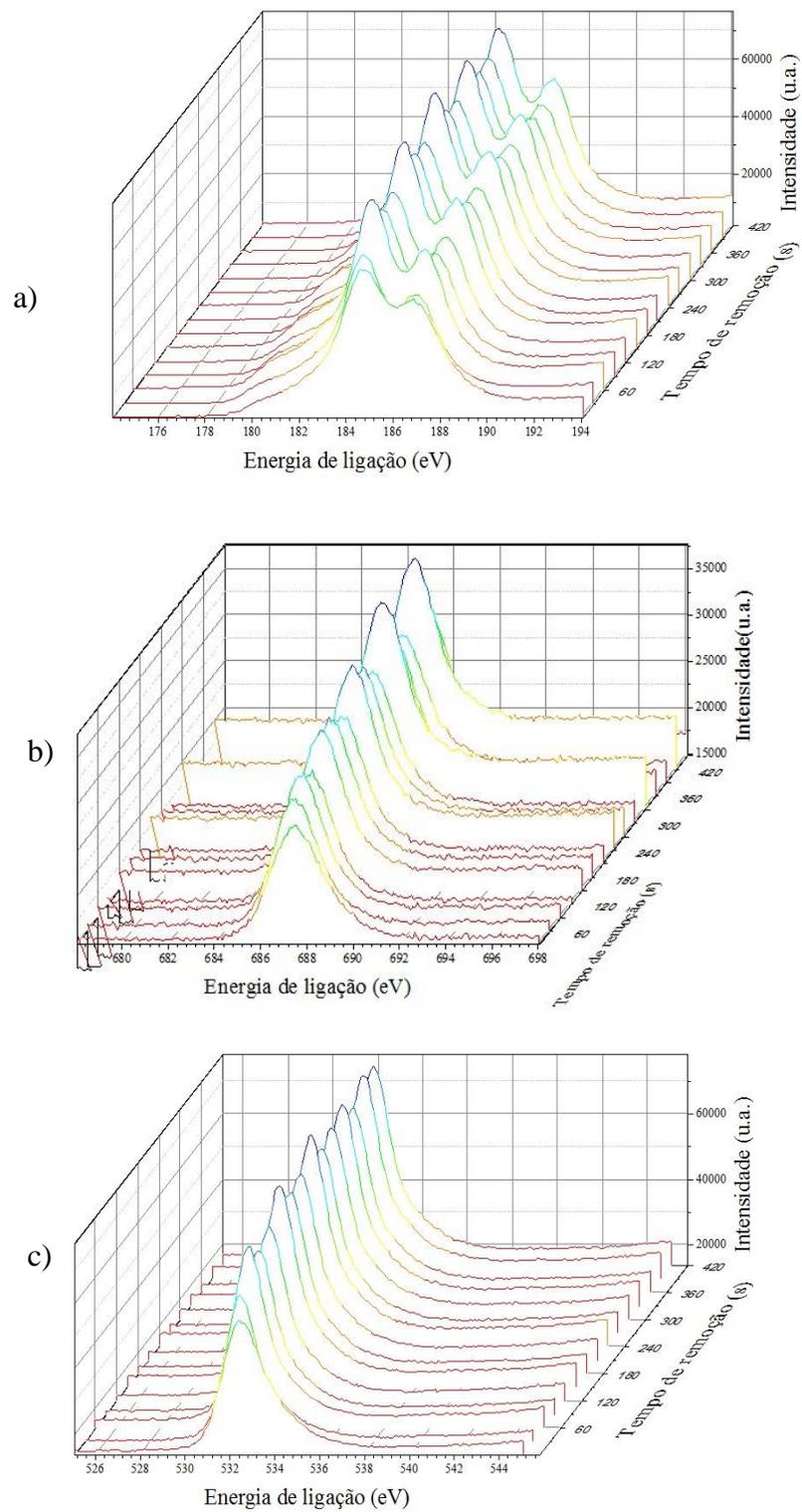


Figura 30 Variação do sinal de XPS do (a) Zr3d, (b) F1s e (c) O1s com o tempo de sputtering para condição de 3 minutos de anodização.

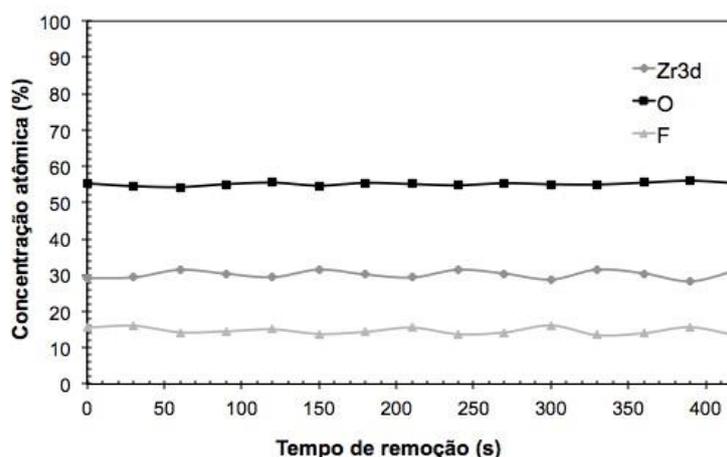


Figura 31 Concentração atômica dos componentes obtidos no espectro de XPS de Zr3d, F1s e O1s em função do tempo de sputtering para condição de 3 minutos de anodização.

A partir dos resultados exibidos nas curvas de concentração atômica dos espectros das Figuras 27, 29 e 31 foram construídos gráficos mostrando a variação da razão O/Zr e F/Zr nos filmes anodizados, conforme mostrado na Figura 32. Esses gráficos permitem identificar com mais clareza a concentração relativa dos elementos Zr, O e F nas diferentes camadas anodizadas. A razão O/Zr se manteve próxima de 2 durante o tempo do experimento, independentemente da condição de anodização. Isso sugere que o componente ZrO_2 seja predominante nas camadas anodizadas para todos os tempos de tratamento. Há pontos com valores mais baixos da razão O/Zr para a condição de anodização de 3 minutos em relação aos demais. Porém, a variação é aleatória e não foi possível estabelecer uma correlação clara com o tempo de anodização.

Comportamento semelhante ocorre quando se avalia a variação da razão F/Zr em relação ao tempo de remoção durante o experimento de perfil de concentração por XPS. Não foi possível identificar uma tendência clara do valor desta razão em função do tempo de anodização. Porém, é possível observar que há mais pontos com valores elevados de F/Zr para a condição de 3 minutos de anodização, sugerindo que há maior incorporação de flúor à camada anodizada para o tempo mais longo de tratamento.

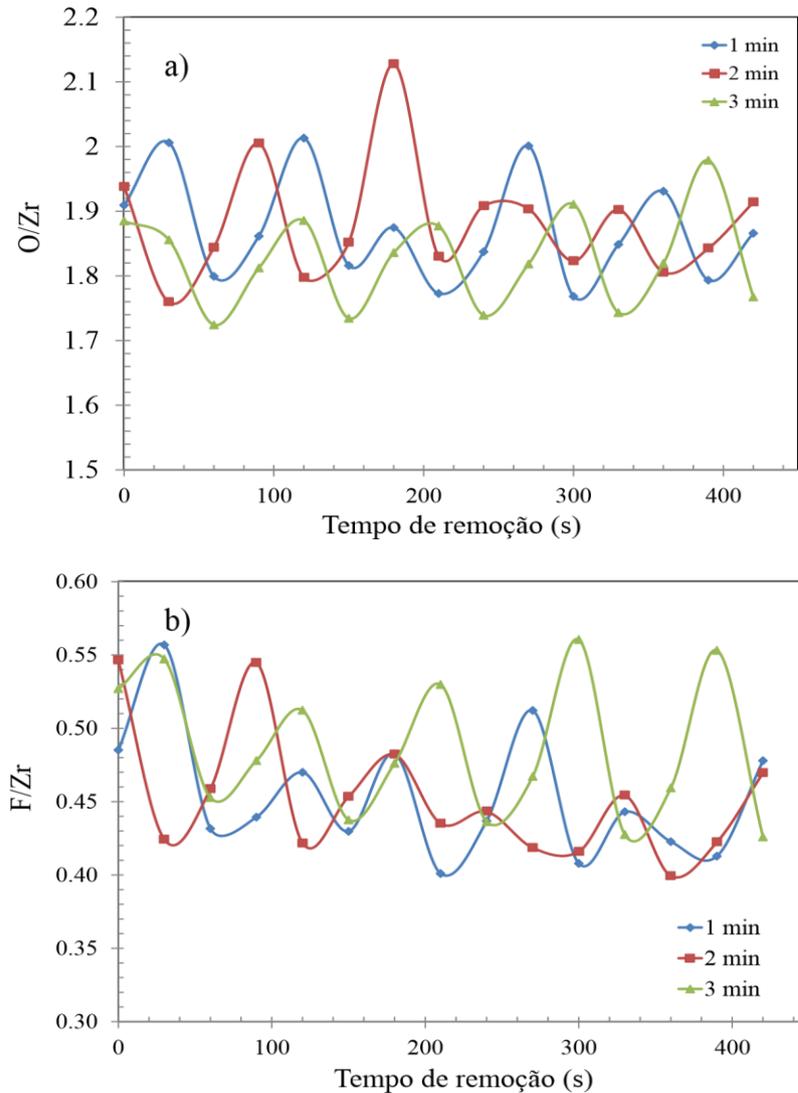


Figura 32 Razão O/Zr e F/Zr determinadas a partir dos experimentos de perfil de concentração obtidos por XPS.

5.4 Testes eletroquímicos

Os resultados referentes aos ensaios eletroquímicos serão apresentados em duas subseções distintas. Inicialmente, será avaliada a influência do tempo de imersão sobre o comportamento de corrosão do zircaloy-4 nas condições como recebida e anodizada. Em seguida, a influência do tempo de tratamento de anodização será avaliada, comparando a resistência à corrosão das diferentes condições de tratamento para um mesmo tempo de imersão.

5.4.1 Influência do tempo de imersão

Zircaloy-4 foi analisado em duas condições de tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente: após 1 hora e após 7 dias de imersão. Foi realizada análise dos dados para todas as condições das amostras, sem tratamento e com anodização.

A) Zircaloy-4 sem anodização

Potencial de circuito aberto versus tempo

As curvas de potencial versus tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente para o zircaloy-4 sem anodização são mostradas na Figura 33. O tempo total de monitoramento de potencial foi de 1 hora, após o qual foram iniciados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

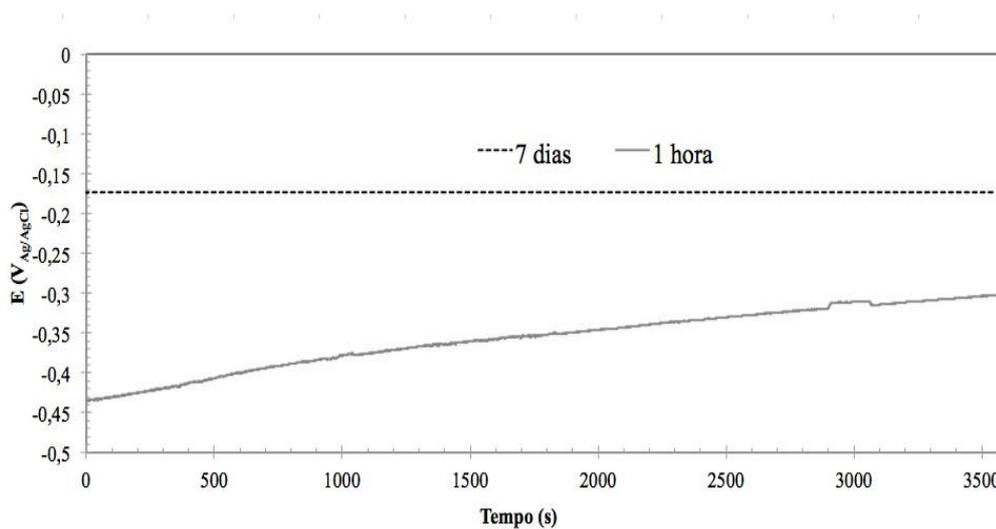


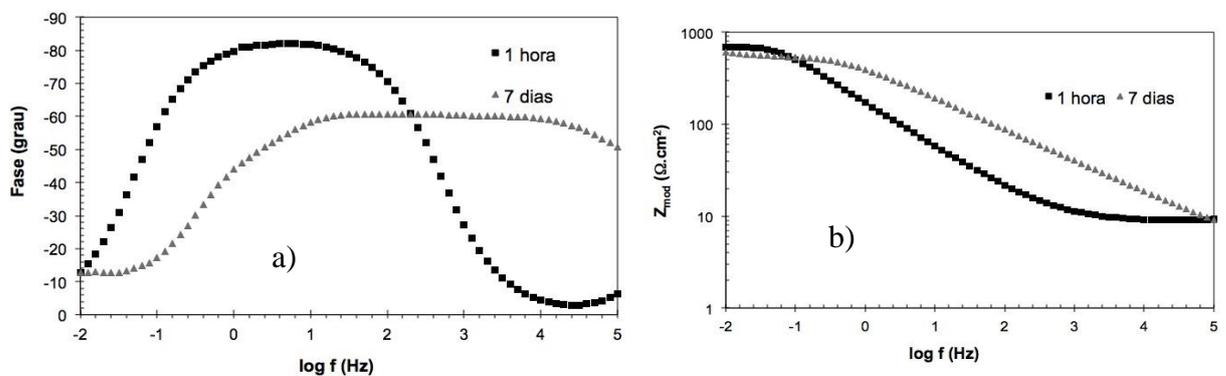
Figura 33 Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, durante 1 hora de monitoramento para zircaloy-4 sem anodização após 1 h e 7 dias em imersão de solução NaCl 3,5%p.

A condição após 7 dias de imersão apresenta potencial mais nobre do que a condição de 1 hora de imersão, apresentando valores de potencial de circuito aberto mais positivo. O aumento do potencial da amostra como-recebida após 7 dias de imersão pode estar associado

à passivação no meio de ensaio. Nota-se que o potencial após os 7 dias se mantém constante, diferente da variação observada para a medida realizada logo após imersão, a qual apresenta uma tendência de aumento do potencial com o tempo de imersão. Esse comportamento é típico de metais passivos e indica um crescimento do filme de óxido após imersão, sugerindo que sua natureza protetiva aumenta com o tempo. (Xu et al., 2016).

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na Figura 34 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do zircaloy-4 sem anodização após 1 h e 7 dias de imersão em solução NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.



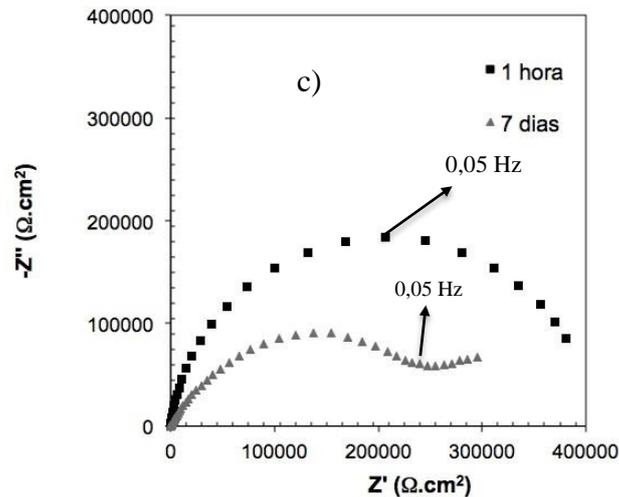


Figura 34 Diagramas de impedância em solução NaCl 3,5%p sem anodização para amostra representativa: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) apresentados na Figura 34 a) mostram que o zircaloy-4 apresentou um comportamento capacitivo com valores de ângulo de fase próximos a -60° na região de baixas frequências para condição de 7 dias de imersão. Já a condição de 1 hora de imersão apresentou um comportamento mais capacitivo. Os valores de ângulo de fase próximo a -80° na região de baixas frequências. Este comportamento é típico de metal passivo. Os diagramas de Bode mostram na Figura 34 b) que a impedância diminuiu na região de baixas frequências após 7 dias de imersão de acordo com o módulo de impedância. Inclusive, tem um pequeno desvio do comportamento capacitivo em baixa frequência (o comportamento capacitivo é indicado pela inclinação de aproximadamente -1), a qual não se mantém nas frequências mais baixas após 7 dias. Então, o filme passivo tem menor resistência à corrosão (Gentil, 1996). Isso também aparece nos diagramas de Nyquist e nos diagramas de Bode-ângulo de fase, em que observam-se ângulos de fase mais baixos na região de médias para baixas frequências.

Os diagramas de Nyquist são caracterizados por um arco capacitivo na região de baixa frequência. Após 7 dias de imersão, o arco sofreu um achatamento significativo, podendo-se observar uma diminuição no seu raio, o que sugere qualitativamente uma maior

resistência à polarização das amostras em 1 h de imersão. A resistência à corrosão da superfície do eletrodo tem sido associada ao raio do arco capacitivo (Liu, 2002).

Curvas de Polarização

Na Figura 35 é apresentada a curva de polarização anódica obtida para o zircaloy-4 sem anodização. Todas as curvas de polarização deste trabalho foram obtidas após 1 hora e 7 dias em imersão de solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente.

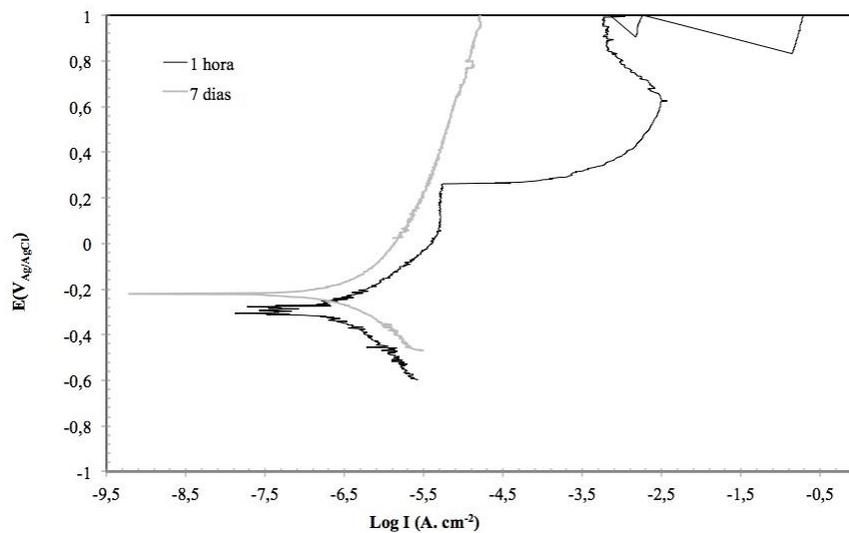


Figura 35 Curva de polarização potenciodinâmica obtida após 1 h e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente para o zircaloy-4 sem anodização.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) foram determinados a partir do método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Parâmetros eletroquímicos para o zircaloy-4 sem anodização.

Condição	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1 hora	-300	0,25

7 dias	-225	0,22
--------	------	------

Em termos de comportamento uniforme de corrosão, os valores de I_{corr} denotam os filmes mais resistentes à dissolução. Valores baixos de I_{corr} indicam alta resistência à corrosão. Há redução da densidade de corrente anódica após 7 dias de imersão, portanto, o melhor desempenho apresentado em amostras sem tratamento foi o da condição em 7 dias de anodização. Os valores de E_{corr} se referem à estabilidade termodinâmica do sistema, e quanto menor esse valor menor será a estabilidade do filme. Dessa forma, a condição de 7 dias de imersão se mostrou mais estável. A curva de polarização para 1h em imersão é tipicamente passiva, enquanto que a curva para 7 dias em imersão tem ausência de quebra de passividade.

B) 1 minuto de anodização

Potencial de circuito aberto versus tempo

As curvas de potencial versus tempo de amostras com anodização de 1 minuto em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente são apresentadas na Figura 36 para condição de 1 hora de imersão, e para 7 dias de imersão.

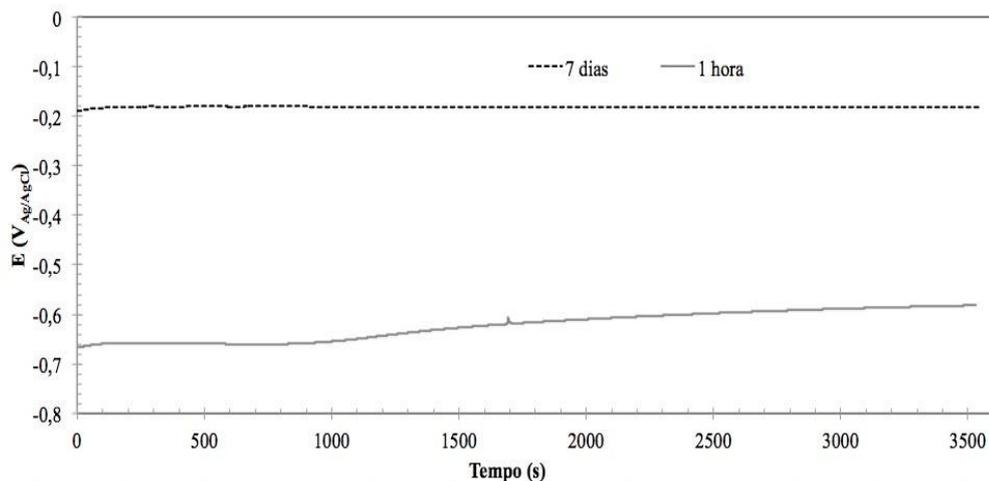


Figura 36 Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, durante 1 hora de monitoramento para zircaloy-4 com anodização por 1 minuto após 1 h e 7 dias em imersão de solução NaCl 3,5%p.

Para o período de imersão avaliado, o tratamento de anodização por 1 minuto aumentou a estabilidade da camada passiva do zircaloy-4. Após 7 dias de imersão, a condição de 1 minuto de anodização apresentou o potencial de circuito aberto mais nobre que o material em 1 hora de imersão, como mostra a Figura 36. A condição de 1 hora de imersão apresentou potencial de circuito aberto próximo a $-0,68 V_{Ag/AgCl}$, com ligeiro aumento ao longo do tempo. Após 7 dias de imersão, o potencial aumentou e ficou próximo de $-0,20$

$V_{Ag/AgCl}$.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na Figura 37 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do zircaloy-4 com anodização realizada por 1 minuto. Os dados foram obtidos após 1 hora de imersão e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

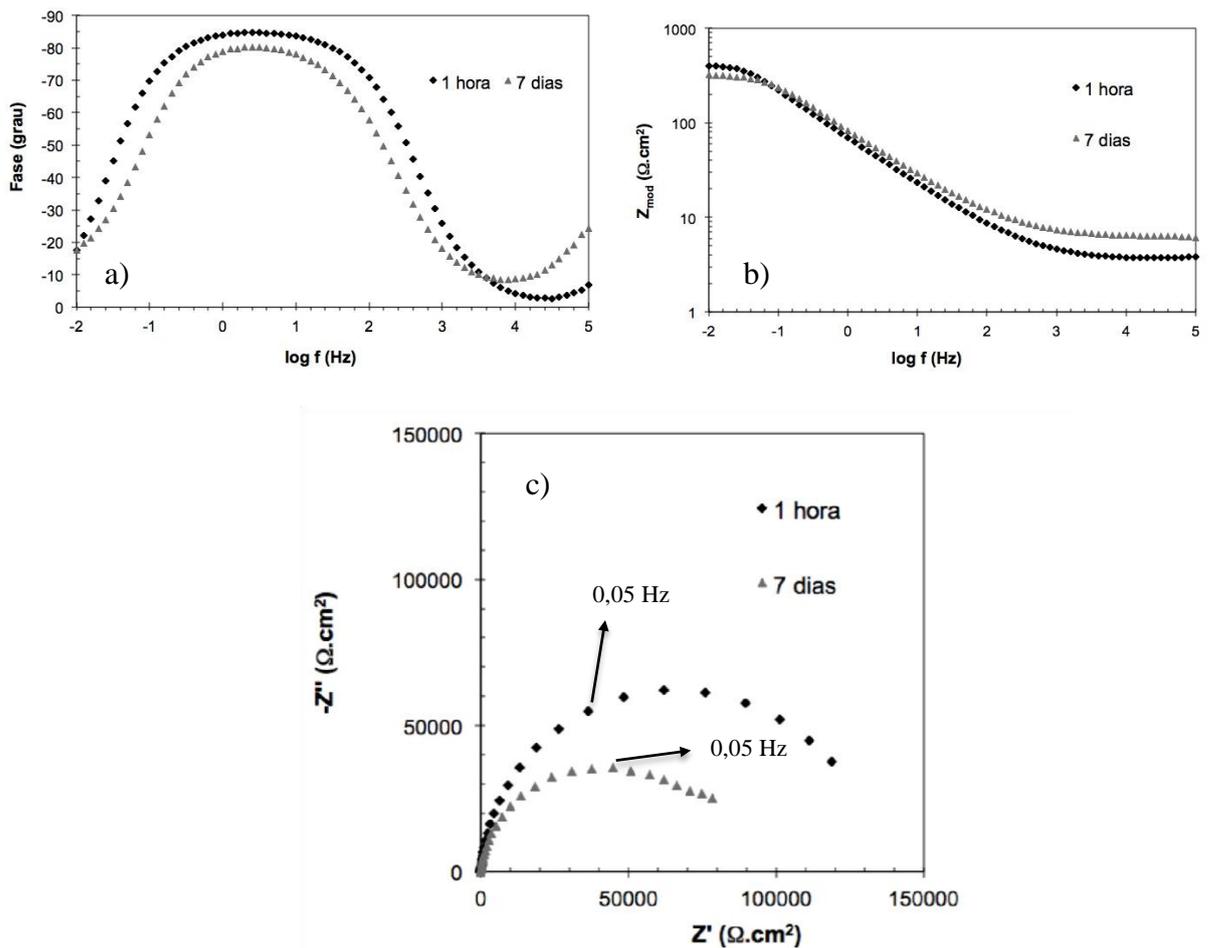


Figura 37 Diagramas de impedância em solução NaCl 3,5%p com anodização para condição com 1 minuto de anodização após 1h e 7 dias em imersão: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) apresentados na Figura 37 a), mostram que o zircaloy-4 apresentou um comportamento mais capacitivo para condição de imersão de 1 hora. Essa condição têm valores de ângulo de fase próximo de -80° , sendo que a condição de imersão por 1 hora apresenta um platô mais extenso do que para 7 dias. Após 7 dias em imersão a camada passiva se estabiliza. A Figura 37 b) apresenta valores semelhantes para módulo de impedância para as duas condições.

A Figura 37c), referente ao diagrama de Nyquist, sugere qualitativamente uma maior resistência à corrosão na condição de 1 hora de imersão, já que quanto maior o raio capacitivo, maior a resistência à corrosão (Liu, 2002).

Curvas de polarização

As curvas de polarização potenciodinâmica do zircaloy-4 anodizado por 1 minuto são mostradas na Figura 38. Os dados foram obtidos em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente para amostras imersas por 1 h e 7 dias.

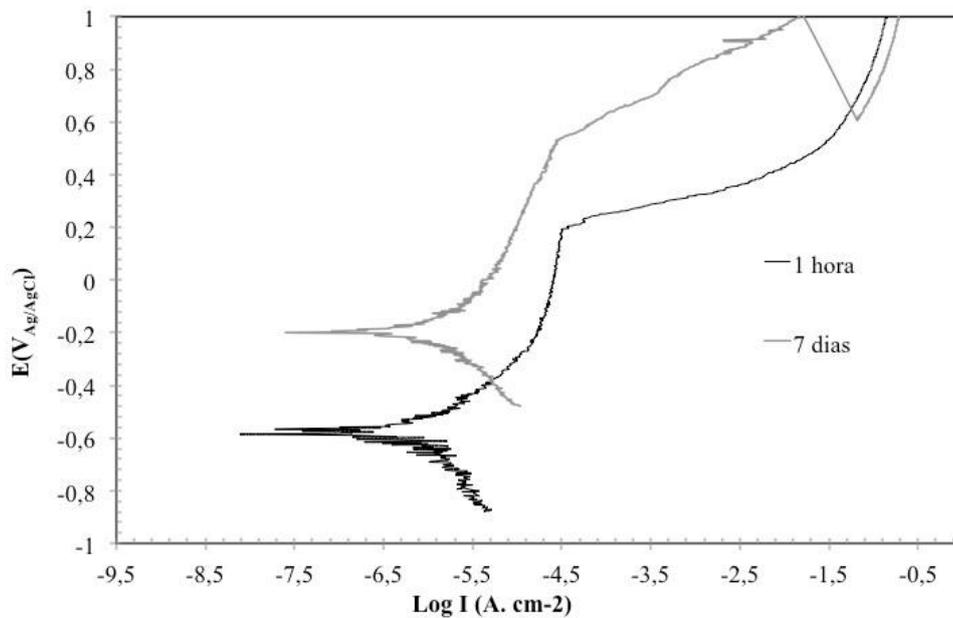


Figura 38 Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas após 1 h e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p para o zircaloy-4 anodizado por 1 minuto.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) foram determinados a partir do método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Parâmetros eletroquímicos para o zircaloy-4 com anodização por 1 minuto.

Condição	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
1 hora	-590	1,00
7 dias	-200	0,89

Observa-se a redução da densidade de corrente anódica após 7 dias de imersão. Já que valores baixos de I_{corr} indicam melhor resistência à corrosão então o melhor desempenho apresentado em amostras com anodização por 1 minuto foi o da condição em 7 dias de anodização. Quanto menor o valor de E_{corr} , menor será a estabilidade do filme. Dessa forma, a condição de 7 dias de imersão se mostrou mais estável, pois apresenta um valor maior (mais positivo) do que a condição de 1 h de imersão.

As duas curvas de polarização são tipicamente passivas, enquanto que a quebra da passividade ocorre antes para a curva de 1h em imersão.

C) 2 minutos de anodização

Potencial de circuito aberto versus tempo

As curvas de potencial versus tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente de amostras com anodização de 2 minutos em solução são apresentadas na Figura 39 para a condição de 1 hora em imersão, e para 7 dias em imersão.

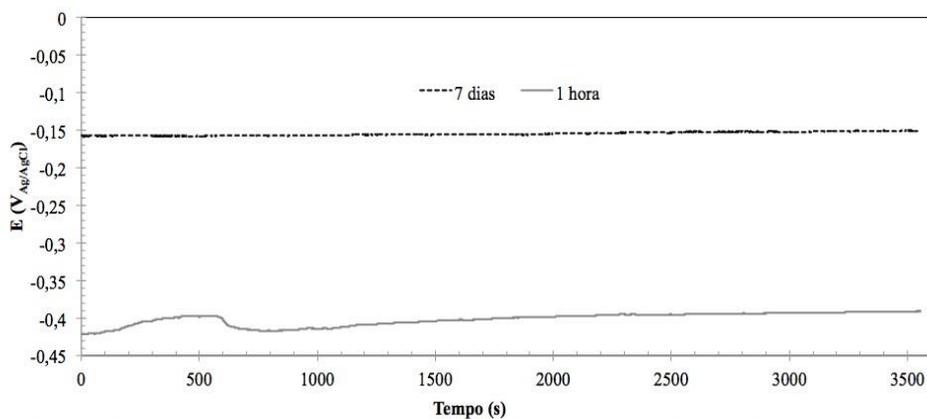


Figura 39 Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, durante 1 hora de monitoramento para zircaloy-4 anodizado por 2 minutos após 1 h e 7 dias em imersão de solução NaCl 3,5%p.

Após 7 dias de imersão, a condição de 2 minutos de anodização apresentou o potencial de circuito aberto mais nobre que o material em 1 hora de imersão, como mostra a Figura 39.

A condição de 1 hora de imersão apresentou potencial estável durante a análise e próximo a $0,40 V_{Ag/AgCl}$. Após 7 dias de imersão, o potencial aumentou e ficou próximo de $-0,15 V_{Ag/AgCl}$.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na Figura 40 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do zircaloy-4 com anodização realizada por 2 minutos. Os dados foram obtidos após 1 hora e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) apresentados na Figura 40 a), mostram que o zircaloy-4 apresentou um comportamento capacitivo para as duas condições de tempo de imersão, com valores de ângulo de fase próximo de -80° , porém uma pequena variação no início do platô para condição de 7 dias em imersão. A Figura 40 b) mostra que há uma redução do módulo de impedância em baixas frequências após 7 dias de imersão.

A Figura 40 c), referente ao diagrama de Nyquist, sugere qualitativamente uma maior resistência de polarização para condição de imersão por 1 hora devido ao raio da curva ser maior, sugerindo uma maior resistência à corrosão, segundo (Liu, 2002).

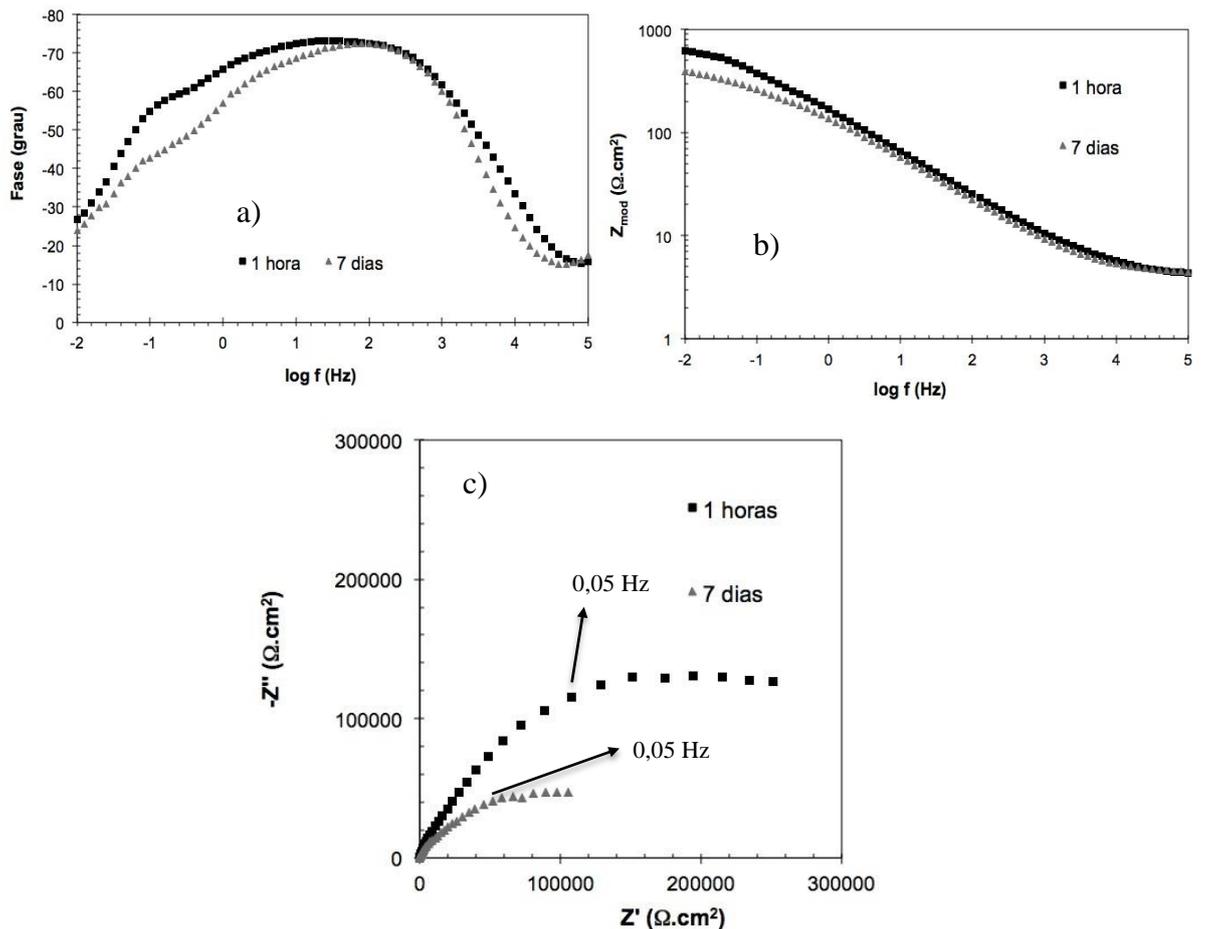


Figura 40 Diagramas de impedância em solução NaCl 3,5%p com anodização para condição com 2 minuto de anodização após 1h e 7 dias em imersão: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

Curva de polarização

Na Figura 41 são apresentadas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o zircaloy-4 anodizado por 2 minutos. Os dados foram obtidos em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente para amostras imersas por 1 h e 7 dias. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) foram determinados a partir do método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico e são apresentados na Tabela 9.

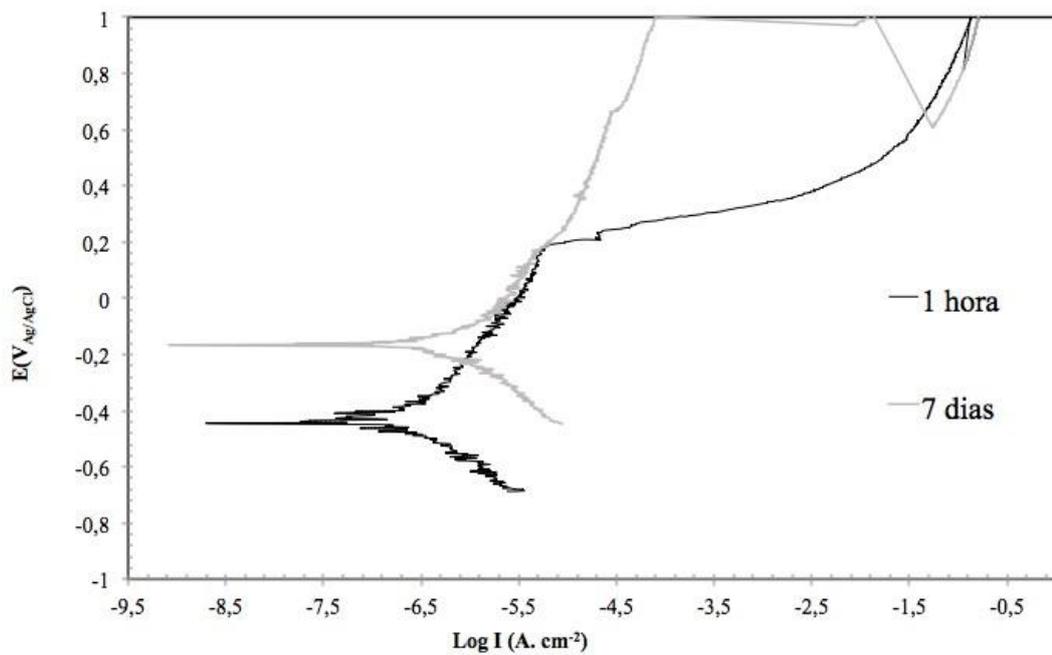


Figura 41 Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas após 1 h e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p para o zircaloy-4 anodizado por 2 minutos.

Tabela 9 Parâmetros eletroquímicos para o zircaloy-4 com anodização por 2 minutos.

Condição	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1 hora	-440	0,63
7 dias	-160	0,25

Observa-se a redução da densidade de corrente anódica após 7 dias de imersão. Já que valores baixos de I_{corr} indicam melhor resistência à corrosão então o melhor desempenho apresentado em amostras com anodização por 1 minuto foi o da condição em 7 dias de anodização. Quanto menor o valor de E_{corr} , menor será a estabilidade do filme. Dessa forma, a condição de 7 dias de imersão se mostrou mais estável, pois apresenta um valor maior (mais positivo) do que a condição de 1 h de imersão.

As duas curvas de polarização são tipicamente passivas, enquanto que a quebra da passividade ocorre antes para a curva de 1h em imersão.

D) 3 minutos de anodização

Potencial de circuito aberto versus tempo

As curvas de potencial versus tempo de amostras com anodização de 3 minutos em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente são apresentadas na Figura 42 para condição de 1 hora de imersão e para 7 dias de imersão.

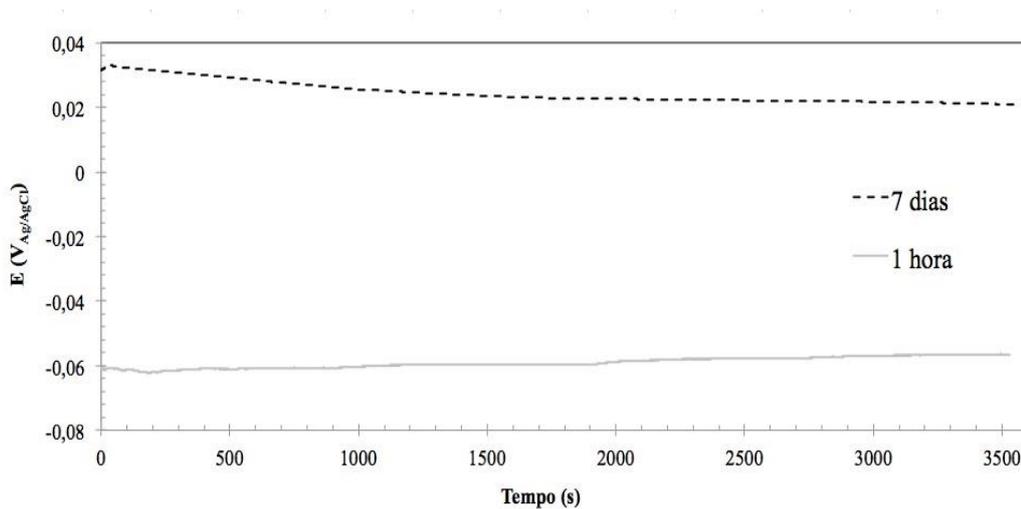


Figura 42 Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, durante 1 hora de monitoramento para zircaloy-4 com anodização por 3 minutos após 1 h e 7 dias em imersão de solução NaCl 3,5%p.

Após 7 dias de imersão, a condição de 3 minutos de anodização apresentou o potencial de circuito aberto mais nobre que o material em 1 hora de imersão, como mostra a Figura 42.

A condição de 1 hora de imersão apresentou potencial estável durante a análise e próximo a

-
0,06 V_{Ag/AgCl}. Após 7 dias de imersão, o potencial aumentou e ficou próximo de 0,03 V_{Ag/AgCl}.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na Figura 43 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do zircaloy-4 com anodização realizada em 3 minutos. Os dados foram obtidos após 1 hora e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) apresentados na Figura 43 a) mostram que o zircaloy-4 apresentou um comportamento pouco capacitivo para a condição de imersão de 1 hora de imersão, com valores de ângulo de fase próximo de -60° a 1 Hz de frequência, indicando um desvio da resposta de condição capacitiva ideal a -90° (Liu C. B., 2003). Para a condição de 7 dias de imersão há desvio da resposta ideal capacitiva, já que o máximo que o ângulo de fase atinge é -70° a alta frequência. Em 1 Hz de frequência, o ângulo de fase atinge -40° , ou seja, sofre uma grande queda na região de baixas frequências e o comportamento capacitivo se torna quase resistivo, em que o ângulo de fase é independente da frequência. Isso não ocorreu nas outras condições e mostra que a condição de 3 minutos não apresenta boa resistência à corrosão. Conforme a Figura 43 b), os valores de módulo de impedância variam pouco de uma condição para outra.

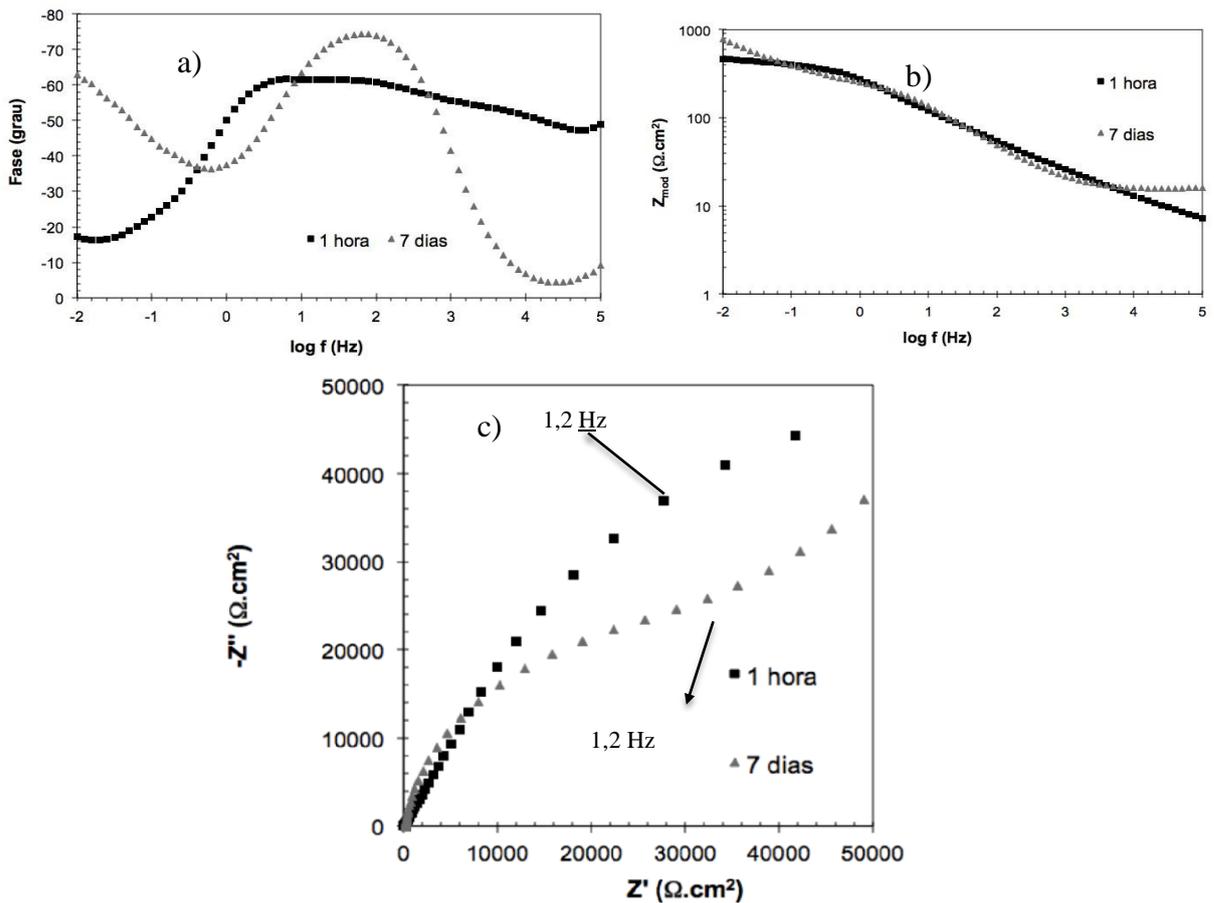


Figura 43 Diagramas de impedância em solução NaCl 3,5%p com anodização para condição com 3 minutos de anodização após 1h e 7 dias em imersão: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

A Figura 43 c), referente ao diagrama de Nyquist, sugere qualitativamente uma maior resistência a polarização da condição em 1 hora de imersão, já que apresenta maior raio capacitivo quando observada a frequência de 1,2 Hz (Liu C. B., 2002).

Curva de polarização

Na Figura 44 são apresentadas curvas de polarização anódica obtidas para a zircaloy-4 anodizado por 3 minutos. Os dados foram obtidos em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente para amostras imersas por 1 h e 7 dias.

A curva de polarização indica melhor resistência a corrosão para a condição após 7 dias de imersão, uma vez que se observa a redução da densidade de corrente anódica em relação a condição de 1 h de imersão. Quanto menor o valor de E_{corr} , menor será a

estabilidade do filme. Dessa forma, a condição de 7 dias de imersão se mostrou mais estável, pois apresenta um valor maior (mais positivo) do que a condição de 1 h de imersão.

As duas curvas de polarização são tipicamente passivas, enquanto que a quebra da passividade ocorre antes para a curva de 7 dias em imersão.

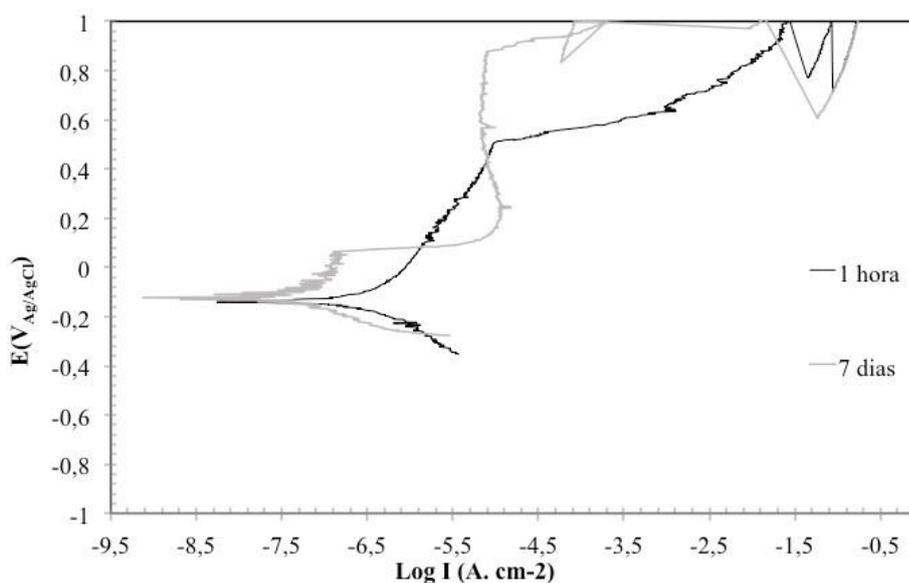


Figura 44 Curva de polarização potenciodinâmica obtidas após 1 hora e 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p para o zircaloy-4 anodizado por 3 minutos.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) foram determinados a partir do método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico e são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Parâmetros eletroquímicos para o zircaloy-4 com anodização por 3 minutos.

Condição	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
1 hora	-150	0,32
7 dias	-125	0,07

5.4.2 Influência do tempo de anodização

- a) Em 1 hora e 7 dias de imersão em NaCl 3,5%p.

Para comparação entre as condições de anodização e o zircaloy-4 sem tratamento foi escolhida uma amostra representativa de cada condição. Serão analisados dados de potencial ao longo do tempo Ext, diagramas de Impedância (EIE) e Polarização.

As curvas de potencial versus tempo em solução sem e com anodização nas diferentes condições de tempo para 1 hora e 7 dias de imersão são apresentadas na Figura 45. As linhas pontilhadas correspondem a condições em 7 dias de imersão e as linhas cheias correspondem a 1 hora de imersão. No geral, as condições de 7 dias de imersão apresentam potencial mais nobre do que 1 hora de imersão. De acordo com a literatura, isso ocorre uma vez que o filme de óxido se estabiliza ao longo do tempo, formando uma camada de filme passivo (Gentil, 1996).

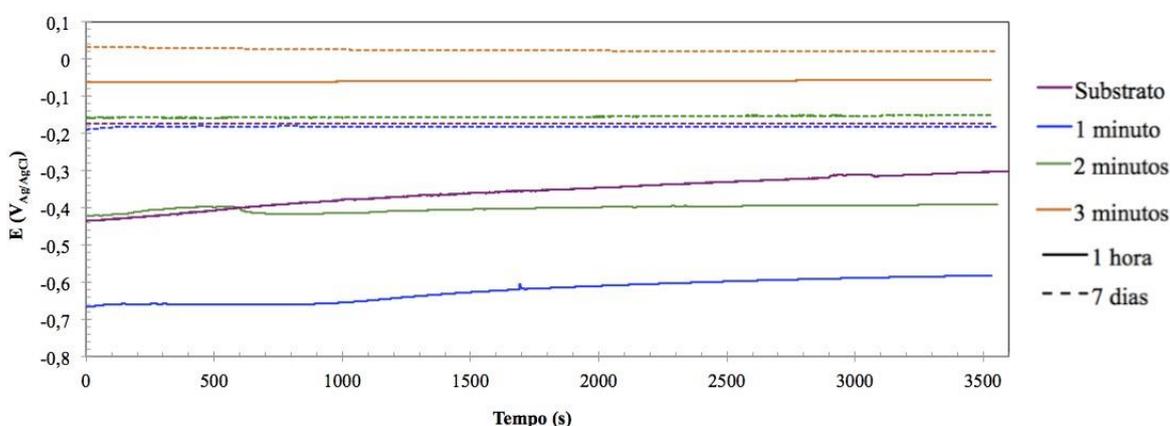


Figura 45 Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente para o tempo de 1 hora e 7 dias de imersão.

Para o tempo de 1 h de imersão o filme de óxido obtido por anodização durante 1 minuto apresentou o potencial mais baixo entre todas as outras condições. Em seguida vem o potencial de 2 minutos de anodização, sem anodização e por último, com potencial mais elevado a condição de 3 minutos de anodização.

Para o período de imersão avaliado, todas as condições apresentam potencial constante ao longo do tempo. Após 7 dias em imersão apenas o potencial da condição

anodizada por 1 minuto é inferior ao potencial do substrato. As condições de 2 e 3 minutos de anodização apresentam potencial maior que o substrato.

O tratamento de anodização por 2 e 3 minutos alcançou valores de potencial de circuito aberto mais nobres do que a condição sem filme. Além disso, para as condições sem filme e 1 minuto de anodização em 1 hora de imersão há uma tendência de aumento dos valores de potencial de circuito aberto durante o teste.

Esse resultados provavelmente estão relacionados à morfologia e à composição dos filmes de óxido. A variação de potencial de circuito aberto para as diferentes condições pode ser explicada a partir das imagens de MEV da superfície que mostram fissuras e heterogeneidades nas superfícies dos filmes obtidos com diferentes tempos de anodização. Como visto na seção 5.2 a espessura do filme de óxido aumentou com o tempo de tratamento de anodização, ainda que os resultados obtidos de espessura tenham um desvio considerável, que pode ser o motivo das variações de potencial de circuito aberto entre as condições. Como observado na seção 5.3 a partir da relação de F/Zr, a condição de 3 minutos de anodização sugere que há maior incorporação de flúor à camada anodizada, provavelmente por isso os valores mais nobres de potencial de circuito aberto.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

1 h em imersão de NaCl 3,5%p.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e Nyquist obtidos o zircaloy-4 na condição como recebida e anodizado por diferentes períodos de tempo são mostrados na Figura 46. Os dados foram obtidos após 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. Na condição de 1 hora de imersão em NaCl, a condição sem anodização (sem filme) apresentou a melhor resposta capacitiva, com valores de impedância

mais altos como no diagrama de módulo de impedância e ângulo de fase mais capacitivo em baixas frequências. Na Figura 46 a) o diagrama de Bode de ângulo de fase apresenta resultados parecidos para condição sem filme e 1 minuto de anodização, com platôs semelhantes. Já a condição de 2 minutos apresentou um platô com deslocamento do pico e valores de ângulos de fase -70° . A condição de 3 minutos de anodização apresentou o platô com ângulos de fase abaixo de -60° . Valores distantes de -90° correspondem a um comportamento menos capacitivo.

Na Figura 46 b) a condição que mais se aproxima a inclinação de -1, comportamento mais capacitivo, é a condição de 2 minutos de anodização. Na Figura 46 c) o maior arco capacitivo é o da condição do substrato.

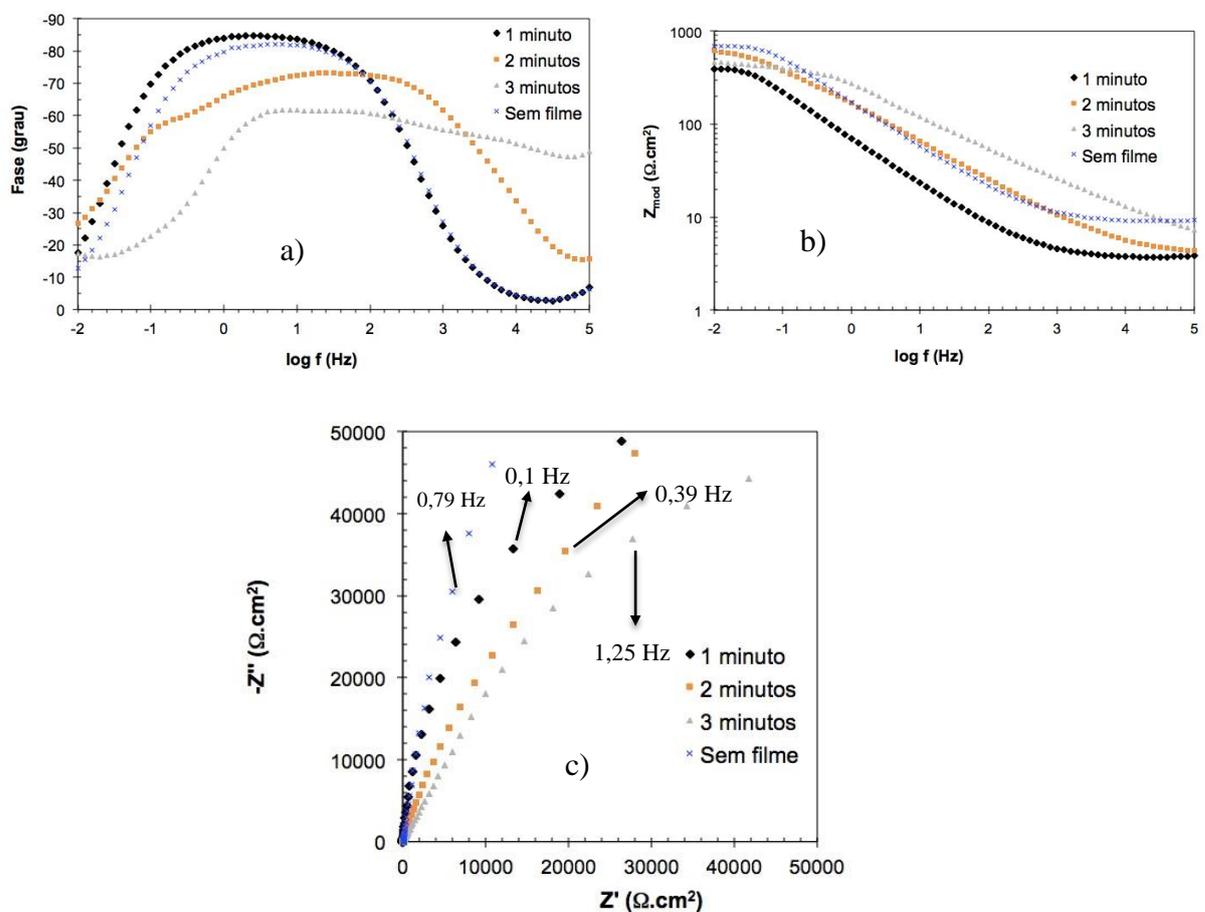


Figura 46 Diagramas de Bode (Ângulo de fase), b) (Módulo de Z), c) em solução NaCl 3,5%p para condições sem e com anodização para amostras de 1 hora em imersão.

Curvas de polarização potenciodinâmica

Na Figura 47 são apresentadas curvas de polarização anódica obtidas para todas as condições do zircaloy-4, sem filme, anodizado por 1, 2 e 3 minutos. Os dados foram obtidos em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente para amostras imersas por 1 h.

A curva de polarização indica melhor resistência a corrosão para a condição sem filme e 3 minutos de anodização, uma vez que se observa a redução da densidade de corrente anódica em relação a condição de 1 e 2 minutos. Quanto menor o valor de E_{corr} , menor será a estabilidade do filme. Dessa forma, as condições de 1 e 2 minutos são as condições menos estáveis, e a condição 3 minutos de anodização se mostrou mais estável, pois apresenta um valor maior (mais positivo) do que a condição sem filme.

Todas as curvas de polarização são tipicamente passivas, enquanto que a quebra da passividade ocorre primeiro na curva de 1 minuto de anodização, depois 2 minutos, sem filme e por fim a condição de 3 minutos de anodização.

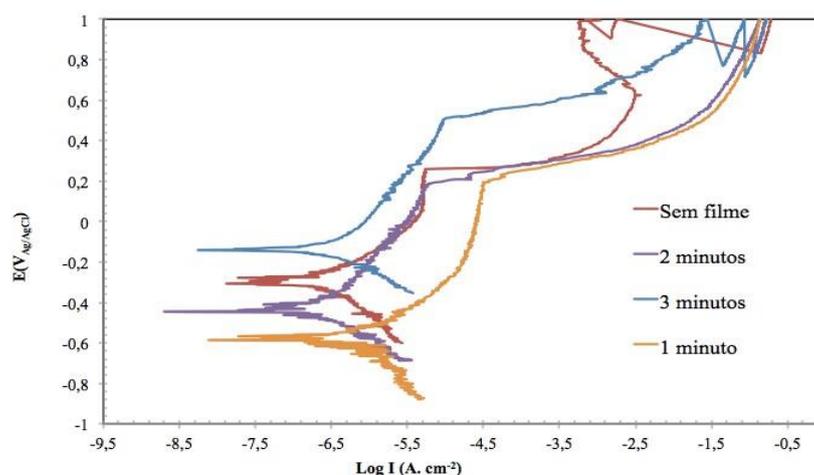


Figura 47 Curvas de polarização anódica após 1 hora de imersão em solução de NaCl 3,5%p para o zircaloy-4 sem e com anodização de amostras representativas em cada condição.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) foram determinados a partir do método da extrapolação de Tafel, considerando apenas o ramo catódico e são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Parâmetros eletroquímicos para o zircaloy-4 em imersão por 1 h.

Condição	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Sem anodização	-300	0,25
1 minuto	-590	1,00
2 minutos	-440	0,63
3 minutos	-150	0,32

b) 7 dias em imersão de NaCl 3,5%p.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e Nyquist obtidos o zircaloy-4 na condição como recebida e anodizado por diferentes períodos de tempo são mostrados nas

Figuras 48, 49 e 50. Os dados foram obtidos após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostrados na Figura 48Figura , indicam que os filmes formados por anodização sobre o zircaloy-4 por 1 minuto apresentam comportamento mais capacitivo em baixas frequências do que o material sem tratamento, 2 minutos e 3 minutos de anodização. A condição sem filme tem um platô extenso que vai de 0,1 Hz a 1000Hz. Para a condição de 1 minuto esse platô se aproxima de um comportamento capacitivo, já que o platô a baixas frequências (0,3 Hz a 20 Hz) tem ângulo de fase próximo a -90° . No entanto, para o substrato sem tratamento, a curva de fase é caracterizada pelo platô próximo a -70° e é menor do que o platô observado na curva de amostra anodizada por

1 minuto. Segundo Liu et al.(2003), o ângulo de fase de -90° é o esperado para uma resposta de um capacitor puro. Quanto mais o ângulo de fase varia desse valor, mais imperfeito é o comportamento capacitivo da superfície do eletrodo. Queda no ângulo de fase em baixas frequências está associada à diminuição da resistência à corrosão.

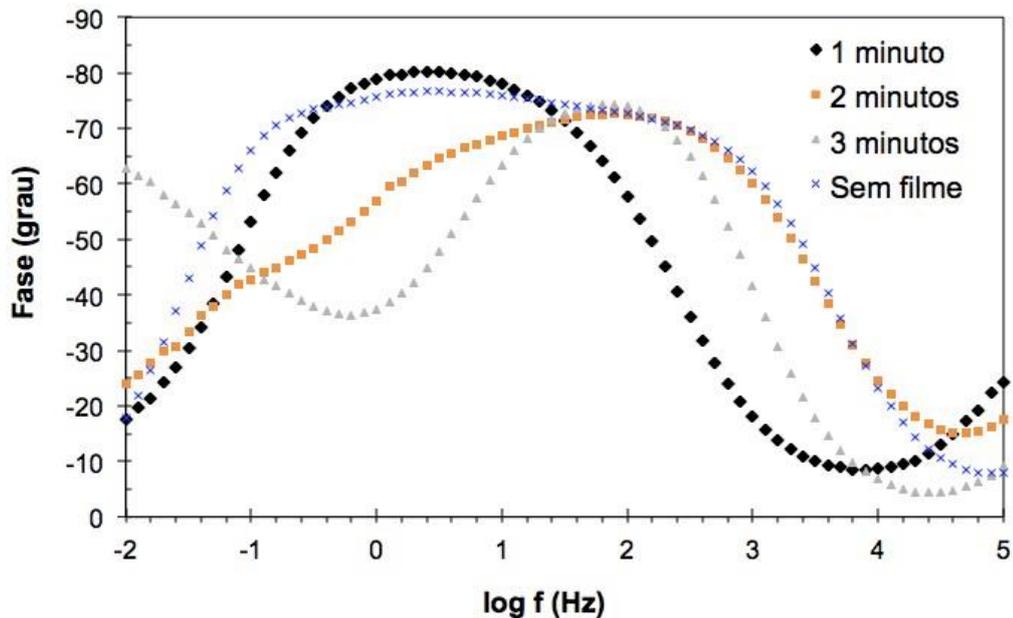


Figura 48 Diagramas de Bode (Ângulo de fase) em solução NaCl 3,5%p para condições sem e com anodização para amostras em 7 dias em imersão.

O comportamento capacitivo expresso pelos valores absolutos de Z em função da frequência é mostrado pelo diagrama de Bode (módulo de Z), na Figura 49. Em baixas frequências a condição sem filme apresentou maior estabilidade, o qual apresenta o valor mais alto de impedância em baixas frequências.

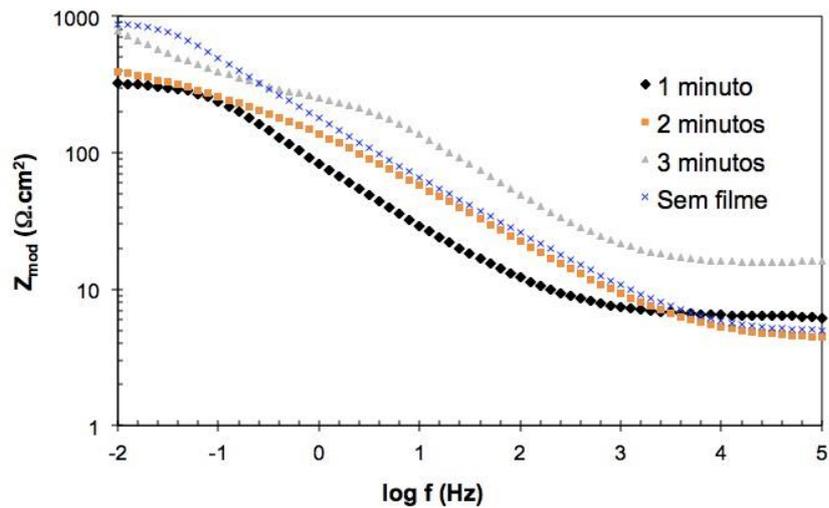


Figura 49 Diagramas de Bode (Módulo de Z) em solução NaCl 3,5%p para condições sem e com anodização para amostras em 7 dias em imersão.

A Figura 50, referente ao diagrama de Nyquist, sugere qualitativamente uma maior resistência à polarização da condição sem anodização. As curvas são caracterizadas por um arco capacitivo, independente da condição. O raio do arco capacitivo é muito maior para a amostra sem filme do que para o substrato sem tratamento. Superfícies resistentes à corrosão estão associadas com altos valores de impedância a baixas frequências que corresponde a curvas capacitivas menos achatadas com raios maiores (Chan Lee, 2012). O arco capacitivo de menor raio para as condições de 2 e 3 minutos de anodização correspondem a menor resistência à corrosão quando comparado com amostras sem filme e 1 minuto de anodização.

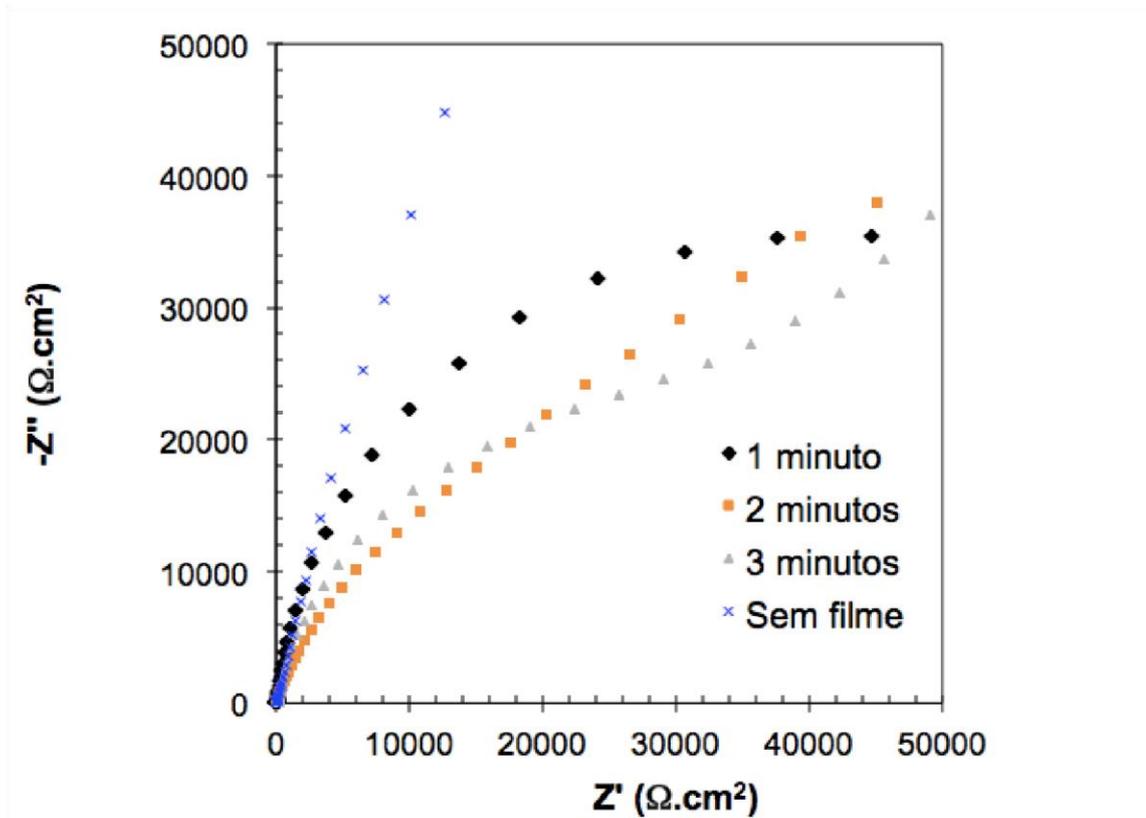


Figura 50 Diagramas de Nyquist em solução NaCl 3,5%p para condições sem e com anodização para amostras em 7 dias em imersão.

Curvas de polarização potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico do zircaloy-4 sem tratamento e com tratamento de anodização foi avaliado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica. Os resultados são apresentados na Figura 51. Os valores de E_{corr} e I_{corr} são apresentados na Tabela 12. A partir da Figura 51 a condição de 3 minutos de anodização e sem filme são as condições que apresentaram melhor resistência à corrosão eletroquímica do zircaloy-4. O I_{corr} do zircaloy-4 como recebida foi por volta de $0,22 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ enquanto que o filme anódico na condição de 3 minutos foi reduzido a $0,07 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Resultados similares foram obtidos por Li et al.

(2006).

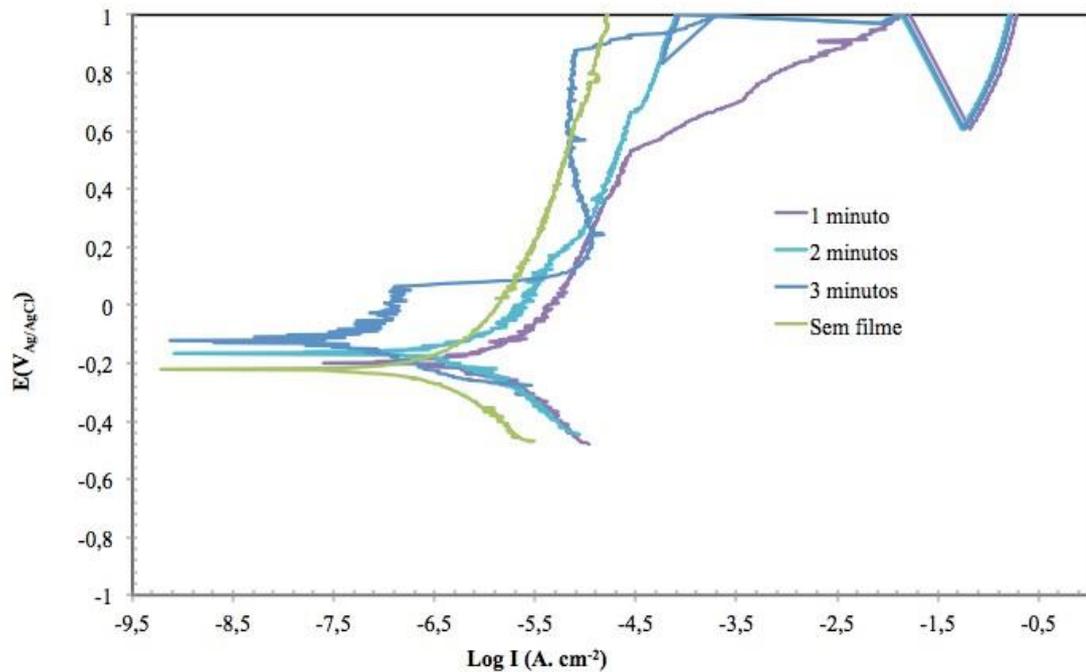


Figura 51 Curvas de polarização anódica após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p para o zircaloy-4 sem e com anodização de amostras representativas em cada condição.

Tabela 12 Parâmetros eletroquímicos para o zircaloy-4 em imersão por 7 dias.

Condição	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} (μ A.cm ⁻²)
Sem anodização	-225	0,22
1 minuto	-200	0,89
2 minutos	-160	0,25
3 minutos	-125	0,07

Essa aparente discrepância entre os dados de EIE e polarização quanto ao comportamento de resistência à corrosão acontece pois quando fazemos análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), estamos avaliando o comportamento de corrosão mais uniforme. Quando polarizamos o comportamento de corrosão localizada fica mais evidente; então, pode haver uma diferença entre a resistência à corrosão por pite e a avaliação qualitativa que é feita com os dados de impedância.

6. Conclusões

O efeito do tempo de anodização na morfologia da superfície, espessura, composição química e resistência à corrosão de amostras de zircaloy-4 foi avaliado. Camadas anodizadas apresentaram morfologia na superfície com muitas fissuras, devido à dissolução química do óxido formado durante o processo. Diversas fissuras foram formadas para anodização por 2 e 3 minutos enquanto que o tratamento de 1 minuto apresentou a camada anodizada mais compacta e homogênea. A espessura do filme de óxido aumentou com o tempo de tratamento de anodização, passando de 6,63 μm na condição de 1 minuto de anodização para 94,45 μm na condição de 3 minutos. A composição química da superfície foi alterada pela anodização. Íons de flúor foram incorporados no filme anódico. Em análise de espectro de XPS de alta resolução os principais níveis de Zr3d foram deconvoluídos em ZrO_2 e Zr metálico, resultando em energia de ligação entre 184,38-186,58 eV. O ZrO_2 é produto de oxidação majoritário entre todas as condições de anodização. Foi relacionada a porcentagem atômica de ZrO_2 para cada condição e essa porcentagem aumenta de acordo com o aumento do tempo de anodização. Enriquecimento de íons de zircônio também foi observado. O centro do pico F1s está posicionado entre 686,49 - 687,18 eV. O posicionamento do pico O1s depende do componente óxido, O^{2-} , a 530,1 - 530,3 eV e componente hidróxido, OH^- a 531,4 - 531,6 eV. A condição de imersão em solução de NaCl a 1 h se mostrou mais resistente à corrosão do que a condição após 7 dias de imersão. Na condição de 1 h de imersão e 1 minuto de anodização apresentou o melhor comportamento de resistência à corrosão. Esse efeito provavelmente é devido ao filme compacto e homogêneo formado nessa condição de 1 minuto. Para 7 dias de imersão a condição de 3 minutos apresentou a melhor estabilidade e resistência à corrosão. Algumas condições apresentaram passivação durante a polarização.

7. Bibliografia

- ALI, G. et al. Formation of hexagonally-ordered zircaloy oxide nanostructures with different morphologies using two step anodization. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 640, p. 205-209, 2015.
- ALI, G. et al. Formation of self-organized Zircaloy-4 oxide nanotubes in organic viscous electrolyte via anodization. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 553, 2014.
- CHARQUET, D. et al. Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium. Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in Zr-Sn-Fe-Cr alloys. ASTM International, p. 405-422, 1989.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Ministério da ciência, tecnologia, inovações e comunicação. 2017. Disponível em <http://www.cnen.gov.br/acnen>. Acesso em Maio, 2017.
- COX, B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 336, p. 331-368, 2005.
- ELETROBRAS. Panorama da Energia Nuclear. São Paulo, 2016.
- FONTANA, G. **Corrosion Engineering**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3d. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.
- INSTITUTE OF CORROSION. Estimated spending on corrosion in developed countries. 2013. Disponível em <https://www.icorr.org>. Acesso em Maio 2017.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Nuclear Power reactors in the world**. Vienna. 2015.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Review of fuel in water cooled reactors**. Vienna, 2010.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants**. Vienna, 1998.
- KANG, Y.; JUNG, H., Investigation of NH₄OH on Zircaloy-4 surfaces using electron emission spectroscopy. **Korean Chemical Society**. v. 28, No. 10., p. 1751-1755, 2007.
- LEE, C. et al. Micro/nanostructure evolution of zircaloy surface using anodization technique: Application to nuclear fuel cladding modification. **Applied Surface Science**. v. 258, p. 8724–873, 2012.
- LEE, W.; SMYRL, W. H. Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application. **Current Applied Physics**, v. 8, p. 818-821, 2008. LI, J. et al. Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 7436-7441, 2006.

- LIU, B. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5NaCl aqueous solution: part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1257-1273, 2003.
- LIU, B. Structure and corrosion properties of PVS CrN coatings. **Journal Vacuum Science Technologie**. A 20, p. 772-780, 2002.
- LOBO, R. **Análise microestrutural do zircaloy-4 submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos**. 2002. 120 f.. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Sao Paulo, 2002.
- MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC. Disponível em http://www.usp.br/nanobiodev/wpcontent/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em maio 2017.
- MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. USA: Springer, 2010. 575 p.
- MILOSEV, I., et al. Electrochemical properties, chemical compositions and thickness of passive film formed on novel Ti-20Nb-10Zr-5Ta alloy. **Electrochimica Acta**. v. 99, p. 176189, 2013.
- MILOSEV, I.; KAPUN, B.; SELIH, V. The effect of fluoride ions on the corrosion behaviour of Ti metal, and Ti-6Al-4V alloys in artificial saliva. **Acta Chimica Slovenica**. v. 60, p. 543-555, 2013.
- MILOSEV, I.; METIKOS-HUKOVIC, M.; PETROVIC, Z. Influence of preparation methods on the properties of self-assembled films by ocytadecylphosphonate on Nitinol: XPS and EIS studies. **Materials Science & Engineering**, C 32, p. 2604-2616, 2012.
- MOTTA, A.; COUET, A.; COMSTOCK, R. Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding. *Annual Review of Materials Research*. v. 45, p. 311-343, 2015.
- PADILHA, Angelo; AMBROZIO FILHO, Francisco. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 1985, 190p.
- PEREIRA, P. A. **Estudo preliminar da aplicação da técnica de correntes parasitas visando a inspeção submersa de elementos combustíveis**. 2007. 91f.. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ROMONTI, D. et al. Effect of anodization on the surface characteristics and electrochemical behavior of zirconium in artificial saliva. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 458-466, 2016.
- SANCHEZ, A. et al. Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 6397-6405, 2011.
- SATPATI, A.; PHADNIS, S.; SUNDARESAN, R. Electrochemical and XPS studies and the potential scan rate dependent pitting corrosion behavior of Zircaloy-2 in 5% NaCl solution.

Corrosion Science, v. 47, p. 1445-1458, 2004.

WAGNER, D et. al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Disponível em <https://srdata.nist.gov/xps/>. Acesso em Março 2017.

WANG, L. L. Enhancing the bioactivity of zirconium with the coating of anodized zirconium for biomedical applications. **Applied Surface Science**, p. 6397-6405, 2010.

WATTS, J.; WOLSTENHOLME, J., **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. England: Wiley, 2003.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. **World Nuclear Performance Report 2016**. Wales: World Nuclear Association, 2016.

XU, J. et al. Corrosion behavior of a ZrCN coated Ti alloy with potential application as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 718-730, 2016.