

COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO ZR E SUAS LIGAS

ISOLDA COSTA
LALGUDI V. RAMANATHAN
IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Estudou-se a influência do meio, composição do material, tratamento térmico e tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do Zr, Zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, no intervalo de temperatura 400-900°C, através de termogravimetria.

O ar apresentou-se como um meio mais oxidante que o oxigênio, provavelmente devido à presença de nitrogênio (N_2), dissolvido no óxido. Entre os três materiais, o Zr apresentou menor intensidade de oxidação e o Zr-2,5%Nb foi o que oxidou mais. Os tratamentos térmicos na fase α , aumentam a resistência à oxidação do Zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb e os tratamentos na fase β , resultam em maior oxidação. Os tratamentos superficiais que deixam fluoretos sobre a superfície, acentuam a oxidação.

INTRODUÇÃO

Componentes feitos de ligas à base de zircônio tais como Zr-Sn (também chamados zircalloys) e Zr-Nb são utilizados em reatores nucleares de água leve, devido à combinação de propriedades como baixa seção de choque para absorção de neutrons térmicos e resistência à corrosão aceitável. Entretanto o comportamento de corrosão/oxidação destas ligas é influenciado por pequenas variações em fatores relacionados tanto com o metal como com o meio. Entre os fatores que influenciam o comportamento de corrosão, o tratamento térmico e subsequente preparação da superfície têm um papel importante.

Parfenov [1] observou que o recozimento de ligas de zircônio na região de fase α produzia uma influência positiva sobre sua resistência à corrosão, enquanto que o recozimento de Zircaloy-4 na região de fase ($\alpha+\beta$) e o resfriamento lento de Zircaloy-2 e Zircaloy-4 da região de fase β resultaram em diminuição na resistência à corrosão [2]. Zr-2,5%Nb temperado da região de fase ($\alpha+\beta$) apresentou uma elevada resistência à corrosão, enquanto que o recozimento na região de fase β ou ($\alpha+\beta$) mostrou baixa resistência à corrosão [3,4].

Preparação da superfície de ligas de zircônio, normalmente envolve tratamento químico em soluções contendo íons fluoreto. Efeitos prejudiciais do flúor residual foram observados nos estágios iniciais da oxidação por Sietniks e Östberg [5]. Observou-se também que a influência do flúor sobre a oxidação em amostras eletrolíticas foi menor do que em amostras decapadas.

Neste trabalho, a influência de diferentes tratamentos térmicos e a presença de flúor residual na superfície, sobre o comportamento de oxidação do zircônio,

Zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, em atmosferas de ar ou oxigênio, é apresentada e discutida com objetivo de acrescentar mais informações sobre a influência de pré-tratamentos nas ligas à base de zircônio sobre seu comportamento de oxidação.

EXPERIMENTAL

Amostras retangulares de aproximadamente 3 mm x 4 mm e espessuras de 1,12 mm, 0,62 mm e 0,66 mm para o Zr, Zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb respectivamente, cujas composições nominais são apresentadas na tabela 1, foram desengraxadas, encapsuladas em tubos de quartzo sob condições de vácuo dinâmico (10^{-5} torr), e em seguida submetidas a tratamentos térmicos e superficiais como indicado nas tabelas 2 e 3.

Tabela 1. Composição nominal do Zr e suas ligas

ELEMENTO (%) EM PESO	MATERIAL		
	Zr	Zircaloy-4	Zr-2,5%Nb
Sn		1,20 - 1,70	
Fe		0,18 - 0,24	
Ni		0,07 - 0,14	
Cr		0,007 Máx.	< 0,007
Nb			2,5
O		0,10 - 0,14	0,09 - 0,12
Zr	99,3	balanço	balanço
Obs.		Fe+Cr+Ni > 0,28	

Estudos de oxidação foram realizados com o auxílio de um analisador termogravimétrico onde as diferentes amostras de zircônio e ligas de zircônio, foram oxidadas isotermicamente a diferentes temperaturas na faixa de 400-900°C, sob um fluxo de oxigênio ou ar mantido constante. O ganho de peso foi medido continuamente durante 400 minutos, com uma precisão de $\pm 5 \mu\text{g}$. As amostras oxidadas foram posteriormente estudadas por meio de microscopia ótica e eletrônica.

Tabela 2. Tratamentos térmicos do Zr e suas ligas

TRATAMENTO TÉRMICO	MATERIAL		
	Zr	Zircaloy-4	Zr-2,5ZrNb
Recozimento	750°C 1 hora	750°C 1 hora	500°C 1 hora
Têmpera em água	-	1100°C após 1 hora	1100°C após 1 hora
Resfriamento lento no forno	-	1100°C, após 1 hora, o forno foi desligado	1100°C, após 1 hora, o forno foi desligado
Revenimento	-	-	Após têmpera, 500°C por 4 horas

Tabela 3. Tratamentos superficiais do Zr e suas ligas

TRATAMENTO SUPERFICIAL	MATERIAL		
	Zr	Zircaloy-4	Zr-2,5ZrNb
Decapagem (%) em volume	40% HF, 3% HF, lance deionizada	40% HNO ₃ , 3% HF, lance H ₂ O deionizada	30% HNO ₃ , 25% H ₂ SO ₄ , 10% HF, lance H ₂ O deionizada
Polimento químico (%) em volume	45% HF, 10% HF, lance deionizada	45% HNO ₃ , 10% HF, lance H ₂ O deionizada	-

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento de oxidação do Zr e suas ligas, pode ser representado por 3 regiões correspondentes a A, B e C numa curva de ganho de peso contra tempo (vide Figura 1). A região A corresponde aos instantes iniciais de oxidação, onde o metal está em contacto praticamente direto com o meio oxidante, e a velocidade de oxidação é elevada. À medida que o óxido vai se tornando mais espesso, ele passa a funcionar como uma barreira ao contacto entre o metal e o meio, e entra-se na região B, onde a velocidade de oxidação, entre parabólica e cúbica, diminui com o tempo até tornar-se praticamente constante. Esta região é chamada de região pré-transição, e nela o óxido é preto, aderente, protetor e subestequiométrico. Uma transição na cinética de oxidação, é característica das ligas de Zr, e esta transição é dependente do tempo, temperatura, meio, composição do material e variáveis metalúrgicas. Durante a transição tem início a região C, chamada de região pós-transição, onde a cinética é linear e o óxido é branco/cinza, não protetor, não aderente e estequiométrico.

Influência do meio e da composição do material.
A figura 2 apresenta o efeito do meio oxidante, sobre a oxidação do Zr recozido e polido quimicamente, na faixa de temperatura de 400-900°C. A baixas temperaturas (400-600°C), a diferença de oxidação nos dois meios é insignificante e a transição na cinética de oxidação não foi observada para o tempo de experiência (400 minutos). Em temperaturas mais elevadas, a oxidação do Zr

foi mais intensa em presença de ar do que oxigênio. Resultados similares foram observados por Cox [6]. O aumento da oxidação do Zr em ar pode ser explicado pela formação de vacâncias adicionais de oxigênio no ZrO_{2-x} devido à dissolução do N³⁻ [7].

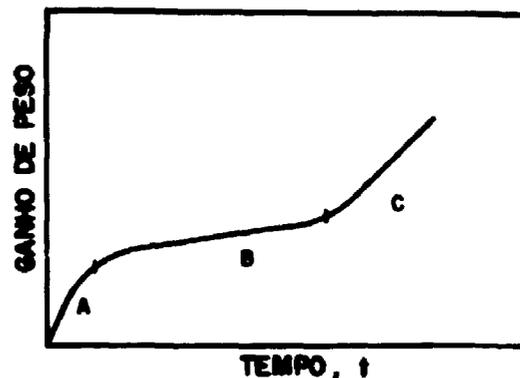


Figura 1. Curva característica do ganho de peso do Zr e suas ligas

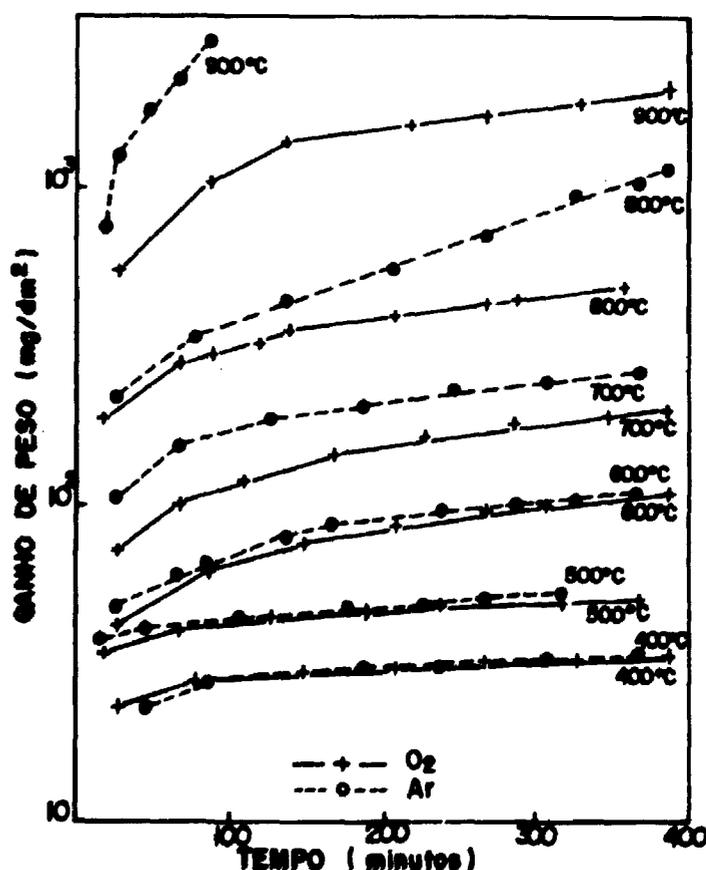


Figura 2. Efeito do meio oxidante sobre a oxidação do Zr recozido e polido quimicamente

O efeito da composição do material sobre a oxidação é mostrado na figura 3, sendo comparados o Zr, o Zircaloy-4 e o Zr-2,5ZrNb. Entre os três materiais, o Zr apresentou menor oxidação que o Zircaloy-4 e este, menor que o Zr-2,5ZrNb. O comportamento de oxidação do Zircaloy-4 em relação ao Zr, pode ser explicado pela presença de partículas intermetálicas (Zr-Fe-Cr), fornecendo o caminho para a condução eletrônica durante a oxidação. A liga Zr-2,5ZrNb possui baixa resistência à

oxidação em presença de oxigênio, devido à partículas de 2ª fase ricas em Nb. O óxido formado acima destas partículas sofre transformações estequiométricas, provocando uma intensificação na oxidação desta liga [8].

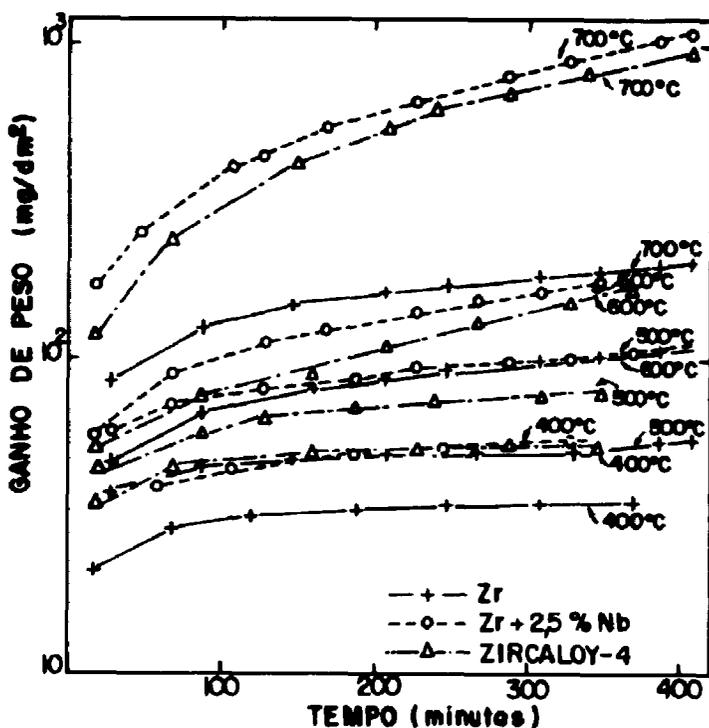


Figura 3. Efeito da composição do material sobre a oxidação

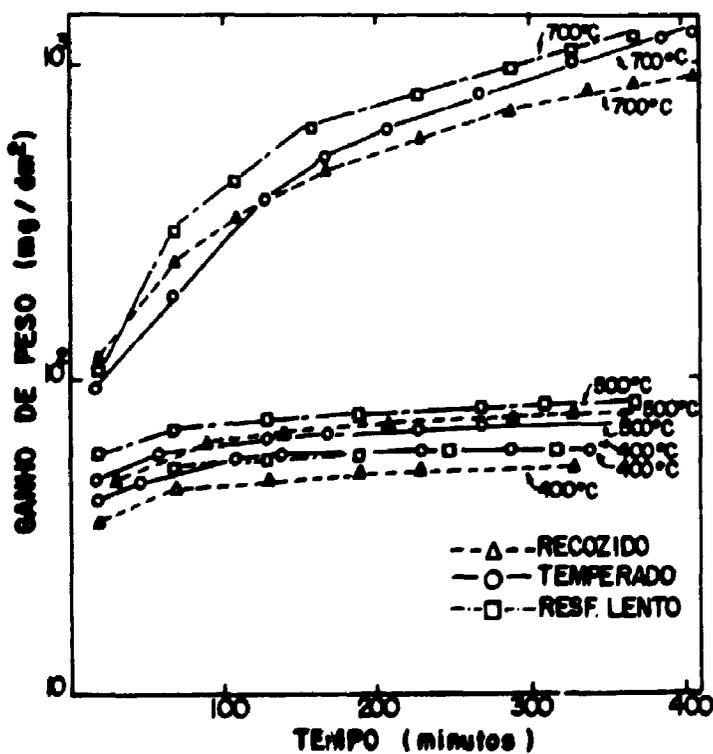


Figura 4. Influência do tratamento térmico sobre a oxidação do Zircaloy-4



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Microestruturas do Zircaloy-4 após diferentes tratamentos térmicos (a) recozimento (b) tempera em água (c) resfriamento lento no forno

Efeito do tratamento térmico. As figuras 4 e 6 indicam o efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do Zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb. Para o Zircaloy-4, figura 4, os tratamentos térmicos de recozimento, tempera em água, e resfriamento lento, produziram microestruturas correspondentes às figuras 5a, 5b e 5c, respectivamente. A 400 e 500°C, as velocidades de oxidação inicial foram bem próximas, para os três tratamentos térmicos, sendo que as amostras recozidas foram as que mostraram menor intensidade de oxidação, e as amostras resfriadas lentamente, as que oxidaram mais. À temperatura de 700°C, observou-se a transição na cinética de oxidação para todos os tratamentos térmicos, passando

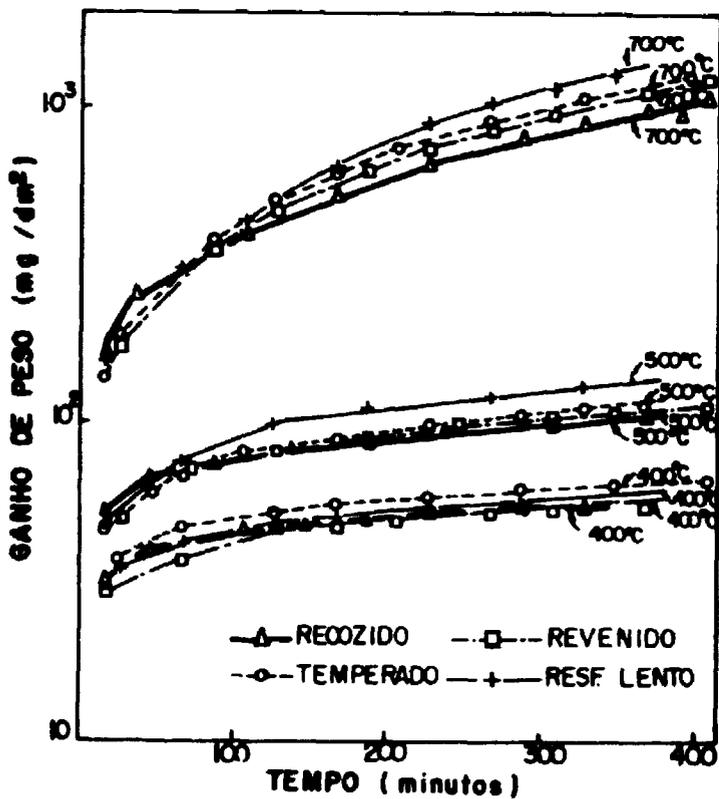


Figura 6. Influência do tratamento térmico sobre a oxidação do Zr-2,5%Nb

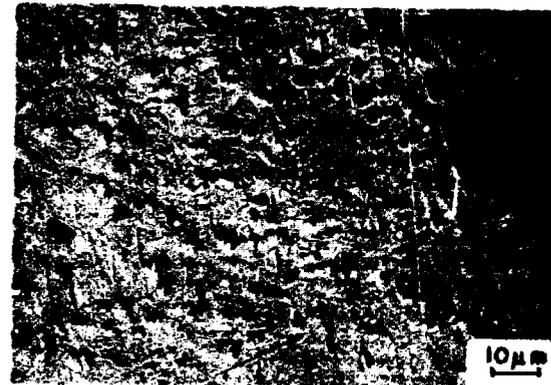
esta de parabólica ou cúbica, para linear. Nesta temperatura (700°C) também, as amostras resfriadas lentamente apresentaram uma oxidação total mais acentuada, e as amostras recozidas foram as que tiveram menor oxidação. Nos instantes iniciais, entretanto, o ganho de peso das amostras temperadas foi menor que o das amostras recozidas, esta situação se invertendo após aproximadamente 120 minutos devido à diferenças na velocidade de oxidação. O ganho de peso mais elevado do Zircaloy-4 recozido em relação ao do Zircaloy-4 temperado em tempos curtos e a inversão após tempos prolongados, pode ser atribuído a (a) diferença nas composições das partículas de 2ª fase e (b) transformação das partículas metaestáveis que provavelmente oxidam mais rapidamente e influenciam as ligações óxido/metal, aumentando a tendência para formação de trincas no óxido.

O efeito do tratamento térmico na liga Zr-2,5%Nb, indicado na figura 6, revela que nas temperaturas de 400 , 500 e 700°C , os tratamentos de recozimento e revenimento, cujas microestruturas correspondentes são apresentadas nas figuras 7a, 7d, foram os que produziram menor oxidação. As maiores intensidades de oxidação foram observadas para os tratamentos de tempera de fase β e resfriamento lento da fase β , cujas microestruturas são apresentadas nas figuras 7c e 7b respectivamente. Efeitos similares foram observados por Klepfer [9].

Recozimento na região de fase α , em geral tem uma influência benéfica sobre a resistência a oxidação das ligas de Zr. As fases α e β das ligas mostram diferentes potenciais de solução com relação aos diferentes elementos de liga e impurezas [1]. Se ligas são aquecidas até a região de fase β , as diferenças entre as concentrações dos elementos de liga ou impurezas em grãos individuais, será considerável e a oxidação dos grãos, diferente. Alguns grãos oxidam como Zr impuro, e outros como materiais altamente ligados, supersaturados com



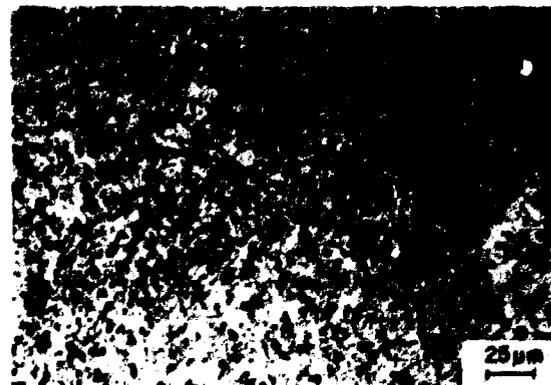
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7. Microestruturas do Zr-2,5%Nb após diferentes tratamentos térmicos (a) recozimento (b) tempera em água (c) resfriamento lento (d) revenimento

compostos intermetálicos. Recozimento prolongado de materiais altamente ligados na região β (correspondente ao resfriamento da fase β), ou recozimento a altas temperaturas, pode levar a coagulação de precipitados intermetálicos, provocando assim um aumento na velocidade de oxidação do metal altamente heterogêneo.

Efeito da preparação da superfície. A figura 8, mostra o efeito da composição da solução de tratamento superficial sobre a oxidação do Zircaloy-4, a 500, 600 e 700°C. A oxidação foi mais acentuada para as amostras polidas quimicamente, onde a concentração de HF e consequentemente íons fluoreto na solução era maior. Esta mesma observação foi feita nas três temperaturas e contradiz as observações de Shirvington e Cox [10], os quais mostraram que aumentando-se a contaminação com flúor de amostras de Zircaloy-2 eletropolidas, a velocidade de oxidação não aumentou. Entretanto, as soluções de polimento químico ou decapagem dos Zircaloys, podem levar frequentemente a um aumento na velocidade de oxidação, sendo assumido que isto ocorre devido à deposição de íons fluoreto sobre a superfície do metal, e subsequente incorporação do fluoreto no filme óxido. Soluções portanto, com maior concentração de HF, teriam um efeito mais pronunciado sobre a oxidação. Fluoreto residual de um tratamento superficial, pode produzir um aumento de até 3 vezes na espessura do óxido [11].

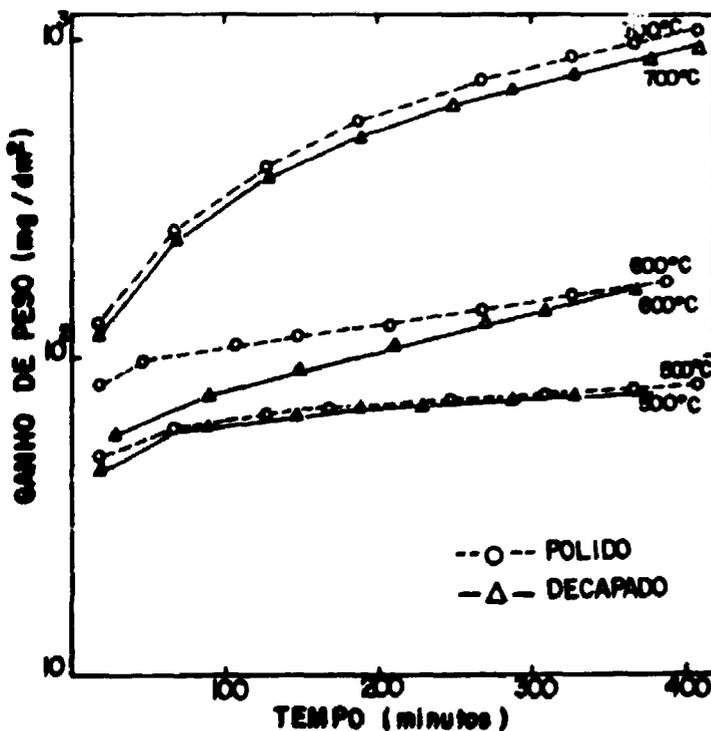


Figura 8. Efeito da preparação da superfície do Zircaloy-4 sobre a oxidação.

CONCLUSÕES

1. A 700°C, observa-se uma transição na cinética de oxidação para o tempo de duração do ensaio (400 minutos), passando esta de entre parabólica e cúbica, para linear. Esta transição não foi observada a baixas temperaturas (< 600°C).

2. O ar apresentou-se como meio mais oxidante do que o oxigênio, devido provavelmente à presença de nitrogênio, aumentando a concentração de vacâncias no óxido de ZrO_{2-x} .

3. O Zr-2,5%Nb mostrou maior intensidade de oxidação que o Zircaloy-4, e este, maior que o Zr, em presença do oxigênio.

4. Os tratamentos térmicos na fase α aumentam a resistência à oxidação do Zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb. Em contrapartida, os tratamentos térmicos na fase β , e principalmente o resfriamento lento da fase β , diminuem a resistência à oxidação.

5. Os tratamentos superficiais que deixam íons fluoreto sobre a superfície do Zr e suas ligas, diminuem a resistência à oxidação e aceleram a transição na cinética de oxidação. Este efeito é mais intenso quanto maior for a concentração de íons fluoreto depositados.

REFERÊNCIAS

- [1] Parfenov, B.G., Gerasimov, V.V. and Venediktova, G.I., Corrosion of Zirconium alloys, Atomizdat Moskva, 1967, pp. 34-40.
- [2] Rubenstein, L.S., Goodwin, J.G. and Shubert, F.L. "Effect of five impurities on the high temperature water and steam corrosion resistance of Zircaloy-2", *Corrosion*, vol. 18, nº 2, 1962, 45t-54t.
- [3] Goodwin, J.G., Rubenstein, L.S. and Shubert, F.L. "Effects of heat treatments on the tensile and corrosion properties of zircaloy-2", ASTM Special Technical Publication nº 272 Philadelphia, 1960, pp. 124-143.
- [4] Dalgaard, S.B., "Corrosion and hydriding behavior of some Zr-2,5%Nb alloys in water, steam and various gases at high temperature", *Corrosion of reactor materials*, Vol.2, IAEA, Vienna, 1962, pp. 159-191.
- [5] Sietniks, A. and Östbert G., "Influence of surface preparation and fluoride contamination on the corrosion of Zircaloy-2 in water and steam", *British Corrosion Journal*, Vol.3, 1968, pp.7-11.
- [6] Cox, B., "Oxidation of zirconium and its alloys", *Advances in corrosion science and technology*, Vol.5, 1976, pp. 173-214.
- [7] Rosa, C.J. and Read, J.A., "The oxidation of zirconium in oxygen-nitrogen atmospheres". *Z. Metallkunde*, Vol. 71, 1980, pp. 470-474.
- [8] Cox, B. and Read, J.A., "Oxidation of Zr-2,5%Nb alloy in steam and air", Report UK AERE-R4459, 1963.
- [9] Klepfer, H.H., "Zirconium-niobium binary alloys for boiling water reactor service part I - Corrosion resistance", *Journal of nuclear materials*, Vol.9, nº 1, 1963, pp. 63-76.
- [10] Shirvington, P.J. and Cox, B., "A study of charge transport processes during the oxidation of zirconium alloys", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 35, 1970, pp. 211.
- [11] Bentley, M.J. and Mowat, J.A.S., "Oxidation of Zircaloy-2 under simulated loss of coolant accident conditions and its effects on room-temperature ductility of SGHR cladding, Proceedings British Nuclear Energy Soc. Conf. Nuclear Fuel Performance, London, 1976, Paper 82.