

# PRECIPITAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE EM ZIRCALOY-4

TC  
Moraes  
V12

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRESTIMO

Raquel de Moraes Lobo<sup>(1)</sup>  
Arnaldo Homobono Paes de Andrade<sup>(2)</sup>  
Hidetosh Takiishi<sup>(3)</sup>  
Nildemar Ferreira<sup>(4)</sup>

## Resumo

O zircônio é um material que apresenta uma alta resistência à corrosão da maioria dos ácidos minerais e ácidos orgânicos, como também das substâncias alcalinas. Possui uma alta resistência a formas localizadas de corrosão como pites, corrosão por fresta e trincamento devido a corrosão sob tensão. Além de alta permeabilidade à neutrons térmicos. Essas características fazem do zircônio o material mais indicado para encamisante do elemento combustível e componentes de estrutura de reatores nucleares.

Em temperatura ambiente o zircônio apresenta uma estrutura hc (fase  $\alpha$ ) até 865°C, quando sofre uma transformação alotrópica e passa a ter uma estrutura ccc (fase  $\beta$ ). O zircaloy-4, uma importante liga de zircônio, contém estanho, ferro e cromo como principais elementos de liga e, embora não ultrapassem 2% em peso são responsáveis pelo seu melhor desempenho.

O objetivo deste trabalho é investigar a precipitação de partículas que ocorrem durante tratamentos termo-mecânicos: TT1(1000°C / 1h + têmpera em água), TT2 (TT1 + 750°C / 8h + têmpera em água), TT3 (TT1 + 40% laminação à frio +750°C / 3h + têmpera em água). Essas observações são realizadas utilizando microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difração eletrônica de área selecionada.

Palavras-chave: transformação de fase; zircaloy; precipitados

55° Congresso Anual da ABM  
24 à 28 de Julho, Rio de Janeiro

[1]

[2] Doutor em Engenharia de Materiais; Professor da Pós-Graduação IPEN/USP; Pesquisador do IPEN; Membro da ABM.

[3]

[4]

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN

7480

55° Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 24-28/8 julho, 2000, Rio de Janeiro, RJ. (ABM, SJ)

## Introdução:

O zircônio é um material que se apresenta resistente à corrosão da maioria dos ácidos minerais e ácidos orgânicos, e totalmente resistente às substâncias alcalinas. Além disso possui uma alta resistência a formas localizadas de corrosão como pites, corrosão por fresta e trincamento devido a corrosão sob tensão.

Embora tenha sido descoberto, por acaso, em 1789 pelo químico alemão Kaplot, durante análise de pedras preciosas, e ocupe hoje o 11º lugar em abundância da crosta terrestre<sup>[1]</sup>, o interesse por este material só ocorreu em meados de 1948, época em que a indústria nuclear se interessou por ele, não somente por sua boa resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas como também por sua alta permeabilidade a neutrons térmicos. Essas características fazem do zircônio o material mais indicado para encamisante do elemento combustível e componentes de estrutura em reatores nucleares do tipo LWR (Ligth Water Reactor), onde a economia de neutrons térmicos é fundamental para o seu bom desempenho.

A maior preocupação do setor nuclear está relacionado a segurança de operação de um reator. Portanto, a escolha de materiais pertinentes a este tipo de ambiente devem oferecer um alto grau de confiabilidade durante operação, onde qualquer falha pode tomar proporções de um grave acidente. Dessa forma, as especificações para novas ligas de zircônio acabam por se tornar bastante restritivas devido a vasta quantidade de informações que deve ser obtida para a verificação de seu comportamento seguro. As especificações das ligas atualmente utilizadas são suficientes para otimização das propriedades dentro de intervalos específicos de composição e a microestrutura pode variar significativamente devido a transformação de fase do zircônio e a diferença de solubilidade dos elementos de liga em fases diferentes.

## Ligas de zircônio

Em temperatura ambiente o zircônio apresenta uma estrutura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) até 865°C, quando sofre uma transformação alotrópica e passa a ter uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ). Essa transformação é martensítica ou bainítica dependendo da taxa de resfriamento.

Algumas ligas de zircônio foram desenvolvidas para melhorar as propriedades deste material. Uma delas, denominada por zircaloy-1 foi descoberta através de uma contaminação acidental de zircônio com 2.5% de estanho que resultou em um material com boa resistência à corrosão. O zircaloy-2 originou-se de uma pequena variação na composição em relação a primeira e apresenta o ferro, cromo e níquel como elementos de liga (1.5%Sn, 0.15%Fe, 0.1%Cr e 0.05%Ni). Com uma porcentagem muito baixa de estanho (0.25 – 0.5%) a variante zircaloy-3 nunca foi produzida comercialmente, sendo rapidamente abandonada em favor de uma outra, o zircaloy-4 (1.5%Sn, 0.2%Fe, 0.1%Cr e menos que 0.007%Ni), uma liga livre de níquel, que apresentava uma melhor resistência a corrosão que o zircaloy-2<sup>[2]</sup>.

Os principais elementos de liga do zircaloy-4 (Sn, Fe, Cr), embora não ultrapassem 2% em peso da liga, são os responsáveis pelo bom desempenho do

material, principalmente sua resistência à corrosão. De acordo com os diagramas de fase Zr-Cr e Zr-Fe (figura 1), o cromo e o ferro presentes em zircaloy-4 podem estar em solução sólida no zircônio em temperaturas elevadas. Entretanto a solubilidade do ferro e do cromo no zircônio é muito menor em temperatura ambiente, assim, ferro e cromo formam compostos intermetálicos com o zircônio, que se precipitam na matriz Zr- $\alpha$  quando a liga é resfriada abaixo de 835°C.

O estanho é tido como um estabilizador da fase  $\alpha$  ( $\alpha$ -gênico) e forma nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  uma solução sólida substitucional. Em concentrações entre 1.2 e 1.8% o estanho é usado para aumentar a resistência a corrosão, especialmente por abrandar os efeitos deletérios do nitrogênio, na deterioração deste comportamento. Atualmente, através da melhoria dos parâmetros de processamento e do teor de nitrogênio, a utilização do estanho tende a ser menor. Entretanto, ele também tem um impacto limitado nas propriedades mecânicas, pelo aumento do limite de escoamento em tração, dessa forma, sua composição não pode ser excessivamente reduzida.

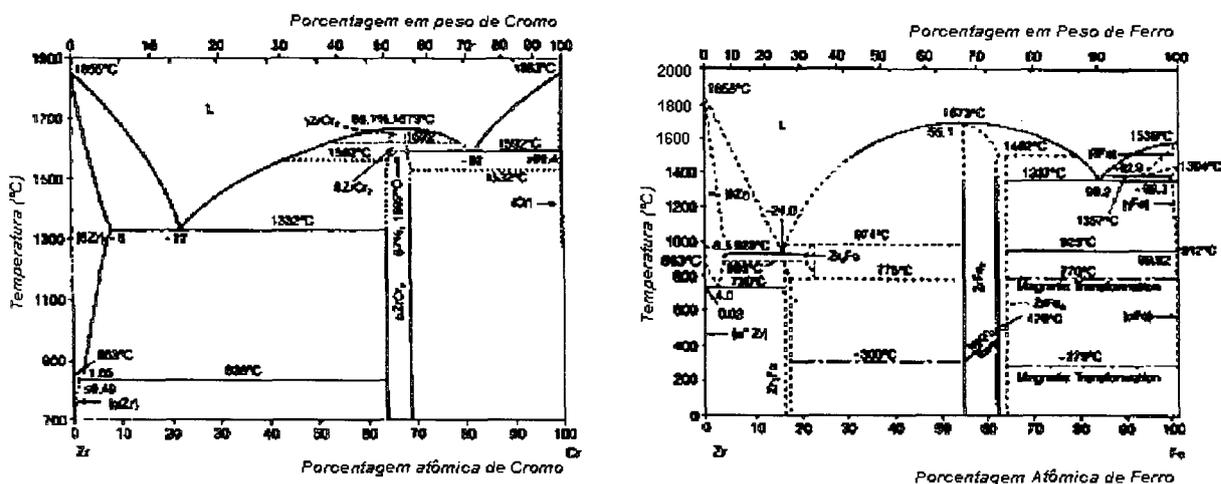


Figura 1: Diagramas de fase: Zr - Cr e Zr - Fe [2]

O ferro, cromo e níquel são considerados elementos  $\beta$ -gênicos. Se apresentarem em solução sólida na fase  $\beta$ , e formam precipitados na fase  $\alpha$ . Em concentrações comuns são totalmente solúveis na fase  $\beta$ , com temperatura de dissolução entre 835-845°C. Esses elementos possuem uma solubilidade muito baixa na fase  $\alpha$ , ficando em 120 ppm para o ferro e 200 ppm para o cromo na temperatura de máxima solubilidade.

### Precipitados

Dos diferentes compostos de zircônio e elementos de liga que se precipitam durante tratamentos térmicos, já foram identificados o Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> hexagonal, do tipo fase de Laves C14, em zircaloy-2 e zircaloy-4, o Zr<sub>2</sub>(Fe, Ni) tetragonal em zircaloy-2 e o Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> cúbico, fase de Laves tipo C15<sup>[3]</sup>. De acordo com Meng et al.<sup>[4]</sup> a fase intermetálica ZrCr<sub>2</sub> possui tanto a estrutura fase de Laves tipo C14 (hexagonal) quanto a fase de Laves tipo C15 (cúbica), e que, numa temperatura entre 900-994°C

ocorre uma transição da fase C14 para uma estrutura C15. Pelo diagrama de equilíbrio Zr -Cr, o protótipo C15  $ZrCr_2$  (cfc) é uma modificação a baixa temperatura, e  $ZrC_2$  C14 (hexagonal) é a fase em alta temperatura. Embora a estrutura C14 não seja a fase mais estável em baixas temperaturas, ela é retida em temperatura ambiente devido ao fato da transformação para a estrutura C15 ser muito lenta.

Ao analisar precipitados em zircaloy-2, Chemelle et al.<sup>[5]</sup> elaboraram um esquema onde classificam as partículas intermetálicas Zr-Ni-Fe e Zr-Cr-Fe de acordo com a morfologia e tamanho (figura 2). As partículas relacionadas como sendo do tipo 1, 2 e 3, se referem aos precipitados que possuem Ni em sua composição, o que não é o caso das partículas intermetálicas de zircaloy-4 pois este não possui Ni. Portanto, segundo o esquema, as partículas de tipo 4, 5, 6 e 7 são as que podem ser correlacionadas com as precipitações do zircaloy-4.

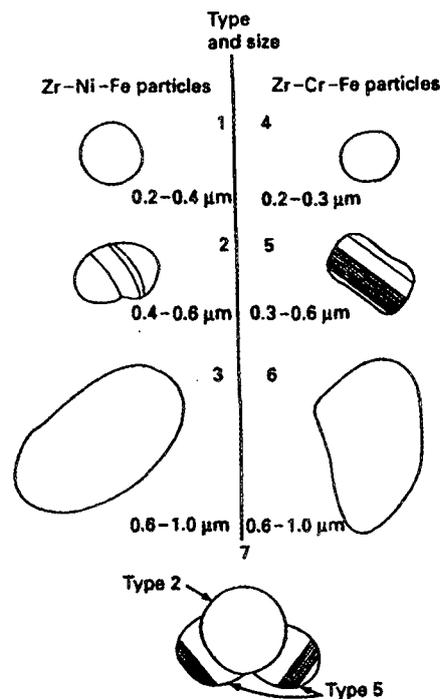


Figura 2: Esquema proposto para classificar partículas intermetálicas em zircaloy-2 (Chemelle et al,1981)<sup>[5]</sup>

As partículas do tipo 4 possuem forma esférica e tamanho entre 0.2-0.3 μm. Algumas delas apresentam contornos encurvados e aparecem como monocristais. Geralmente as partículas do tipo 5 ocorrem em contornos de grão, possuem uma forma mais ovóide, com tamanho entre 0.4-0.6 μm e exibem uma estrutura com maclas e falhas de empilhamento. As partículas maiores ovaladas, com tamanho médio entre 0.6-1 μm são denominadas como partículas do tipo 6, e algumas vezes apresentam formas levemente angulares. Aglomerados de partículas com dois diferentes tipos também são encontrados.

A finalidade deste trabalho é relatar a precipitação de partículas de segunda fase em zircaloy-4, observando as mudanças microestruturais que ocorrem quando o material passa por diferentes tratamentos termo-mecânicos. As observações

foram realizadas através de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), nos laboratórios de

### Materiais e Procedimentos Experimentais

Para a realização desse trabalho foram extraídas amostras transversais de um tarugo de zircaloy-4, classificadas de acordo com o tipo de tratamento pelos quais passaram: CR ( amostra como recebida), TT1 (1000°C / 1h + têmpera em água, em temperatura ambiente), TT2 (TT1 + recozimento à 750°C / 8h + têmpera em água, em temperatura ambiente) e TT3 (TT1 + laminação à frio 45% + recozimento 750°C / 3h + têmpera em água, em temperatura ambiente).

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno de indução, com atmosfera de argônio controlada enquanto que o processo de laminação foi feito em um pequeno laminador , em diversas etapas, resultando uma redução total de 40% da altura da amostra. Em cada etapa dos tratamentos foram retiradas amostras para serem analisadas. Antes das observações em MO, as amostras foram anodizadas para se tornar possível a visualização da microestrutura.

### Resultados e Discussão

As micrografias, tanto de MO quanto de MEV, da amostra CR (figura 3), apresentam um material altamente deformado, provavelmente decorrente da extrusão por ele sofrida durante sua conformação. A maioria dos precipitados são encontrados nos contornos, mas alguns podem ser observados no interior dos grãos.

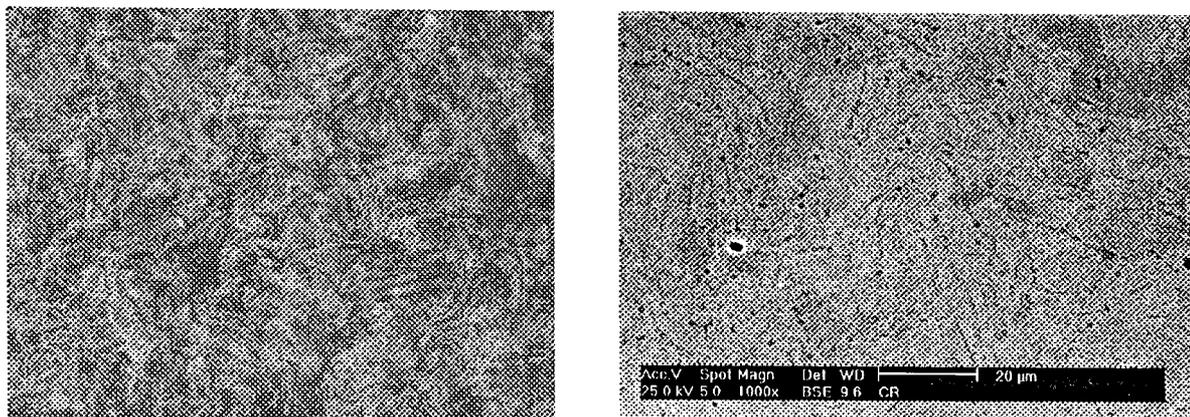


Figura 3: micrografias da amostra CR – a) MO, aumento 575x; b) MEV – aumento 700x

O tamanho dos precipitados encontrados variou entre 0.33 – 0.68  $\mu\text{m}$ . Na figura 4, é mostrado um precipitado com tamanho de aproximadamente 0.59  $\mu\text{m}$ , que apresenta regiões com falhas de empilhamento, correspondendo as partículas do tipo 5 definidas pelo esquema de Chemelle. Através da análise do diagrama de difração de área selecionada do precipitado (MET) foi possível identifica-lo como tendo uma estrutura hexagonal compacta, cujos parâmetros de rede determinados possuíam os seguintes valores:  $a \cong 3.64 \text{ \AA}$  e  $c \cong 7.07 \text{ \AA}$ .



Figura 4: micrografias MET da amostra CR: a) aumento 5315x; b) aumento 16724x; c) padrão de difração de área selecionada do precipitado maior em b).

A amostra TT1 apresenta o material solubilizado, com uma baixa densidade de precipitados e em suas micrografias (figura 5) é possível observar a presença de alguns contornos de grão. A característica mais marcante deste tratamento é a presença de agulhas de Widmanstätten, que mostram a precipitação da fase  $\alpha$  sob os antigos grãos  $\beta$ . As micrografias mostram os aspectos das agulhas e a região onde elas se precipitam. O diagrama de difração da área selecionada confirma a estrutura hexagonal compacta das agulhas, que apresentam como parâmetro de rede os valores  $a \cong 2.94 \text{ \AA}$  e  $c \cong 5.42 \text{ \AA}$ .

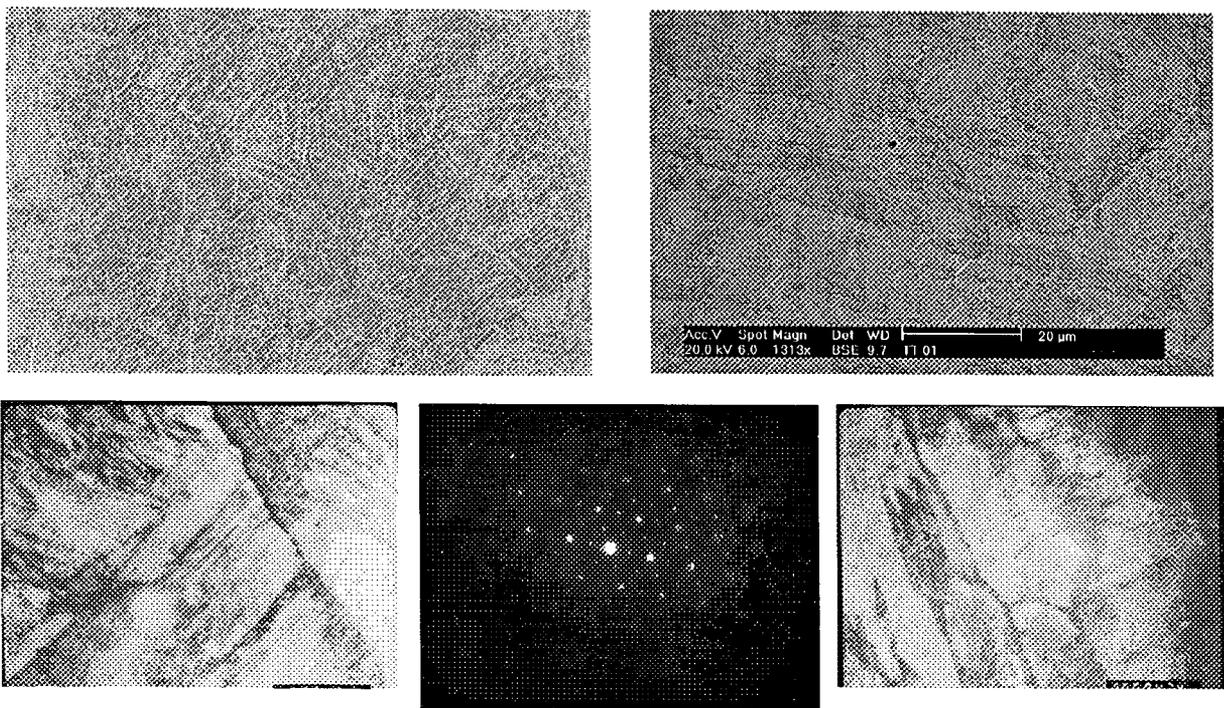


Figura 5: Micrografias da amostra TT1 – a) MO, aumento de 115x; b) MEV, aumento de 925x; c) MET, aumento 5315x; d) padrão de difração referente a figura anterior; e) aumento=3834x

A amostra TT2 apresenta uma maior quantidade de precipitados que a amostra TT1 (figura 6). Sua microestrutura apresenta ripas paralelas, embora ainda conserve um pouco das agulhas do tratamento anterior. A interface entre os

contornos das ripas é a região mais abundante em precipitados. O tamanho dos precipitados encontrados variam entre 0.5 – 0.8  $\mu\text{m}$ . Através do diagrama de difração foi possível identificá-los como tendo estrutura cfc. Aglomerados entre partículas de tipos 5 e 6 foram observadas.

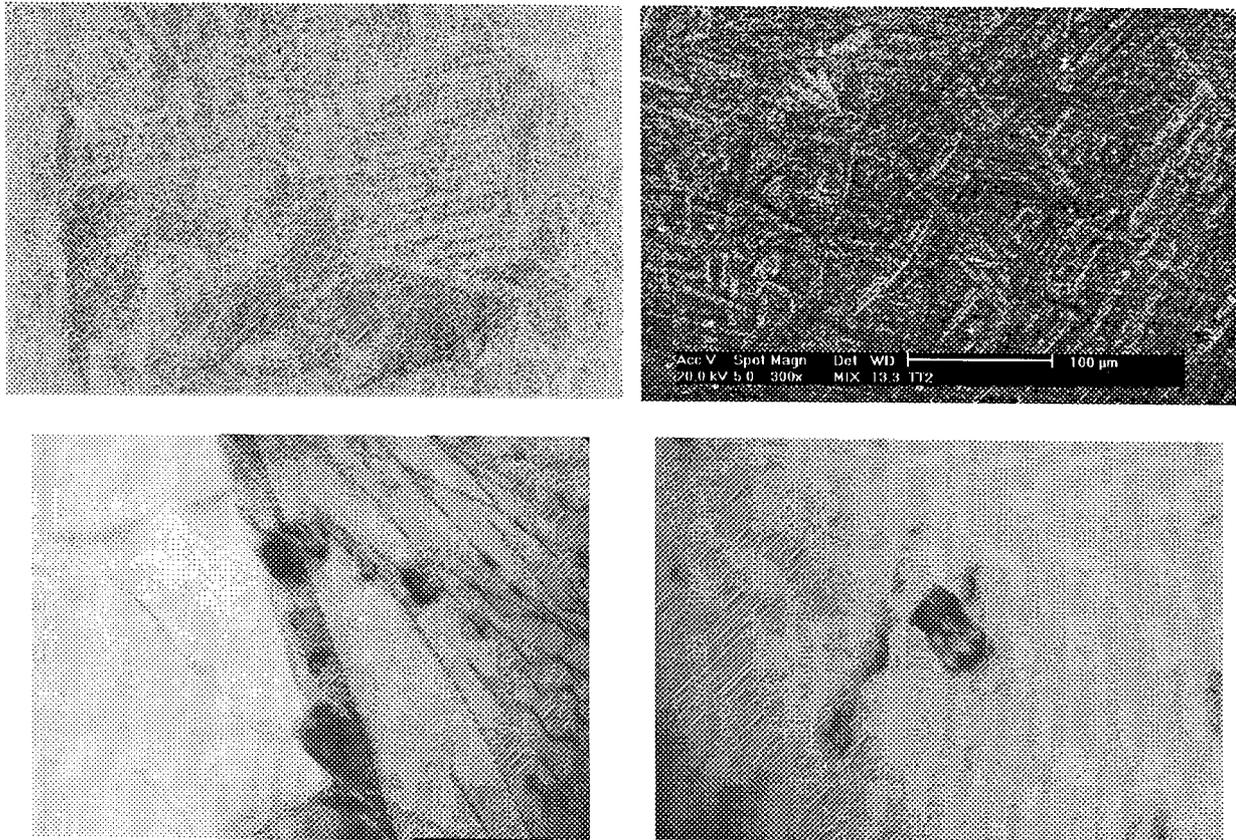


Figura 6: Micrografias da amostra TT2: a)MO, aumento 575x; b)MEV, aumento 210x; c) e d) MET, aumento 16724x

O tratamento termo-mecânico TT3 foi o que resultou na precipitação mais intensa, apresentando uma microestrutura de grãos equiaxiais. Foi possível identificar todos os tipos de partículas relacionadas no esquema de Chemelle (figuras 7 e 8). Elas foram encontradas tanto intergranularmente quanto intragranularmente. Pelos padrões de difração foi possível determinar precipitados do tipo hexagonal e cfc.

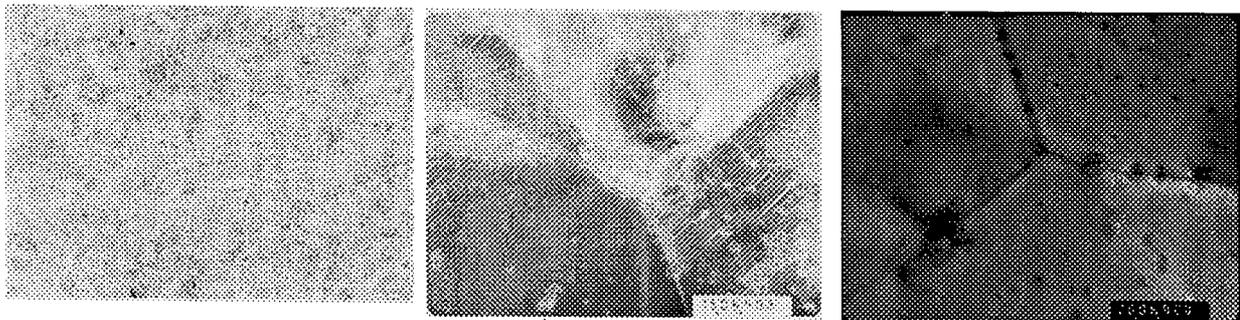


Figura 7: Micrografias da amostra TT3: a) MO, aumento 230x; b)MET, aumento 13417x; c)MET, aumento 16724x

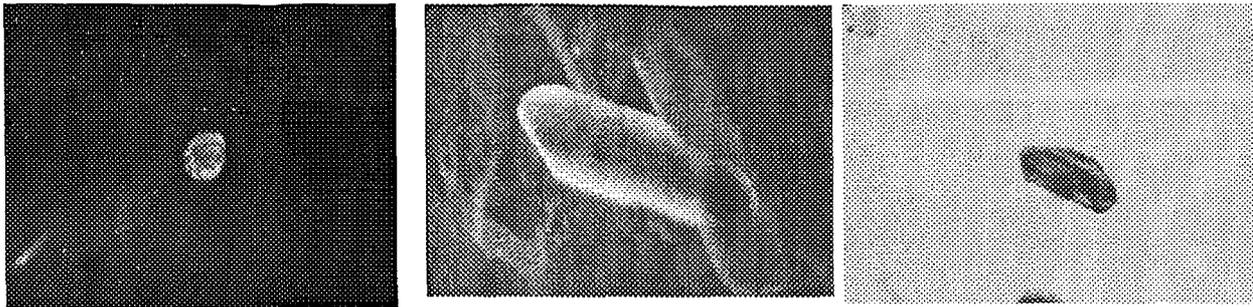


Figura 8: micrografias da amostra TT3: a) MET, aumento 16724x; b) e c) MET réplicas, aumento 32315x

### Conclusão

Os resultados obtidos com as observações de amostras de zircaloy-4, que passaram por vários tratamentos termo-mecânicos, mostram que existe uma certa correspondência entre a classificação feita por Chemelle para partículas de segunda fase, compostas por Zr-Cr-Fe, em zircaloy-2. Apenas os aglomerados encontrados é que divergem um pouco dessa classificação, pois em zircaloy-2 elas ocorrem entre partículas de tamanho médio, sendo uma composta por Zr-Cr-Fe e outra por Zr-Cr-Ni. Pelo fato do zircaloy-4 não possuir Ni, os aglomerados encontrados contêm partículas do mesmo tipo ou não, mas sempre são compostas por intermetálicos dos tipos 5 ou 6.

### Bibliografia

- [1] Bird, K. W.; Richardson, K. Zirconium for superior corrosion resistance. **Advanced Materials & Processes** 3/97.
- [2] Lemaignan, C.; Motta, A. T. Materials Science and Technology, chapter 7 – **Zirconium Alloys in Nuclear Applications**, volume 10B.
- [3] Arias, D.; Palacios, T.; Turrillo. Composition of precipitates present in zircaloy-2 and zircaloy-4. **Journal of Nuclear Materials** 148 (1987) 227-229.
- [4] Meng, X. Y.; Northwood, D. O. Intermetallic precipitates in zircaloy-4. **Journal of Nuclear Materials** 132 (1985) 80-87.
- [5] Crépin, J.; Bretheau, T.; Caldemaison, D.; Barbu, A.; Jazkierowicz, G. Microestrutural study of  $\beta$  treated grade 702 zirconium. Scanning electron microscopy, complementarity of two observation scales. **Journal of Materials Science** 32 (1997) 4841-4846.

# SECOND PHASE PARTICLES PRECIPITATION IN ZIRCALOY-4

Raquel de Moraes Lobo<sup>(1)</sup>  
Arnaldo Homobono Paes de Andrade<sup>(2)</sup>  
Hidetosh Takiishi<sup>(3)</sup>  
Nildemar Ferreira<sup>(4)</sup>

## Abstract

Zirconium is exceptionally resistant to corrosion by many common acids, organic acids and alkalis. It has a high resistance to localized forms of corrosion, such as pitting, crevice corrosion and stress corrosion cracking, besides relative transparency to thermal neutrons. Zirconium and zirconium alloying are used as cladding and structural materials in light water reactors.

At room temperature zirconium has a hcp structure ( $\alpha$  phase) until 865°C when undergoes an allotropic transformation to bcc ( $\beta$  phase). Zircaloy-4 is an important zirconium alloy. Tin, iron and chromium are the main alloying elements and although the total concentration is less than two percent in weight, they are responsible for its best performance.

The aim of this work is to relate investigations of the second phase particles precipitation in zircaloy-4 that happens during thermo-mechanical treatments: TT1(1000°C / 1h + water quench), TT2(TT1 + 750°C / 8h + w.q.) and TT3(TT1 + 40% cold rolling + 750°C / 3h + w. q.). The observations are done by optical microscopy, scan electron microscopy, transmission electron microscopy and selected area diffraction.

**Keywords:** phase transformation; zircaloy; precipitates