

RESISTIVIDADE ELÉTRICA DAS LIGAS Nb - 2,5%Zr EM  
ATMOSFERA DE He COM E SEM IRRADIAÇÃO NEUTRÔNICA.

Mauro Pereira Otero  
Georgi Lucki

RESUMO:

Partindo de Nb (99,9%) e Zr (99,9%), fabricou-se a liga Nb-2,5%Zr com o auxílio de um forno de indução (100z) em cadinhos refrigerados a água e em atmosfera controlada. As amostras fundidas em Argônio tornam-se frágeis, sendo impossível sua trefilação, enquanto que aquelas fundidas em vácuo podem ser facilmente trefiladas.

O fato da ocorrência da fragilização sugere que há uma difusão do gás na liga. Esta difusão do gás na liga é observada pelo seu efeito na resistividade elétrica. Em atmosfera de He e a alta temperatura (temperatura T do recozimento isotérmico), a resistividade cresce com o tempo de recozimento, atingindo uma saturação quando feito sem irradiação a  $T = 602^{\circ}\text{C}$  após um recozimento de 3h30min e quando feito durante irradiação neutrônica ( $E \geq 1 \text{ MeV}$ ) a  $T = 606^{\circ}\text{C}$  após um recozimento de 2h20 min. Vê-se, portanto, uma aceleração do processo de difusão pela irradiação. Dos recozimentos realizados com e sem irradiação em atmosfera de He e  $T = 486^{\circ}\text{C}$  até  $T = 542^{\circ}\text{C}$  não se observou nenhuma saturação. Neste trabalho tenta-se explicar os mecanismos da ocorrência dessa difusão, bem como determinar a temperatura em que o processo de saturação tem seu início.

CONGRESSO S.B.F. : MATÉRIA EM ESTADO CONDENSADO.  
CAMBUQUIRA - 4 a 8 JUNHO 1980



I.P.E.N.

## 1. INTRODUÇÃO.

Dentre os muitos materiais de interesse em tecnologia nuclear, destacam-se as ligas Nb-Zr, principalmente como componentes do encamisamento de combustíveis (Zr-2,5%Nb), devido essencialmente à baixa secção de choque para absorção de nêutrons de ambos Zr e Nb e também como um revestimento interno das paredes do vaso do reator devido à resistividade dessas ligas à corrosão (1).

A aplicação dessas ligas estende-se também aos futuros reatores de fusão termonuclear controlada (CTR), principalmente, como componentes da primeira parede.

Em ambientes nucleares, e principalmente, no caroço do reator, a reação nuclear  $(n, \alpha)$  produz átomos de He que podem causar sérios problemas aos componentes do reator, tais como: fragilização (que ocorre nos contornos de grão) e uma contribuição substancial ao inchaço. O inchaço origina-se essencialmente de uma supersaturação lacunar (2), (3), (4), aliada à precipitação de He em bolhas, devido a sua mobilidade ser desprezível (5), (6). Para o caso dos reatores de fusão, prevê-se uma fluência total de nêutrons entre  $10^{22}$  e  $10^{23}$  n/cm<sup>2</sup>/ano resultando uma produção de He através da reação  $(n, \alpha)$  a taxas que variam de 10 ppm at./ano a 200 ppm at./ano (7). O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito do He nas ligas Nb-2,5%Zr.

## 2. MÉTODOS DE ESTUDO

Tudo o que foi dito acima constitui-se uma parte do que é comumente denominado de Danos de Radiação. Estes Danos de Radiação podem ser estudados por vários métodos, dentre os quais se destacam as propriedades elétricas (resistividade elétrica) (8), propriedades magnéticas (EMP-efeito magnético posterior) (9), propriedades mecânicas (microdureza, fluência, etc.) e propriedades ópticas (microscopia em geral).

Praticamente todos os estudos do efeito do gás He em Nb e Nb-Zr, são aqueles que consideram a precipitação desse gás em bolhas, devido a tratamentos térmicos de amostras previamente irradiadas nos cíclotrons com partículas, já que para se obter fluências acima descritas, num reator seria necessário um tempo de irradiação muito grande (10), (11), (12). Tais experiências podem simular as condições existentes nos futuros reatores HTGR (High Temperature Gas Cooled Reactor), por exemplo, onde o ambiente é de alta temperatura e a refrigeração a He. Embora a solubilidade do He em metais seja extremamente pequena, Rimmer & Cottrell (5) mostraram que o He pode ser dis-

solvido substitucionalmente quando há lacunas disponíveis, e como se sabe, à alta temperatura tem-se uma grande concentração de lacunas em equilíbrio térmico à disposição dos átomos de He.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho refere-se ao estudo das propriedades elétricas da liga Nb-2,5%Zr, em ambientes que simulem os de reatores de potência, nomeadamente os HTGR; ambientes esses caracterizados pela alta temperatura e atmosfera de gás He.

As amostras de Nb-2,5%Zr, foram produzidas no IPEN com a utilização do forno de indução de 1 MHz e potência de 25 KVA. Para se atingir temperaturas superiores a de fusão do Nb ( $2.468^{\circ}\text{C}$ ), foi necessário construir cadinhos e bobinas de cobre refrigerados a água, superdimensionados.

Para as medidas da resistividade, utilizou-se do método de 4 fios e do multímetro digital DANA-5800A de 5 1/2 dígitos. As medidas foram feitas com e sem irradiação neutrônica.

### 4. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

#### a) Recozimentos isotérmicos sem irradiação

A figura 1 mostra uma série de recozimentos obtidos com amostras de Nb-2,5%Zr produzidas e, atmosfera corrente de Argônio. As curvas a temperaturas de  $555^{\circ}\text{C}$ , amostra 3;  $511^{\circ}\text{C}$ , amostra 1 e  $555^{\circ}\text{C}$  amostra 2 obtidas durante recozimentos isotérmicos em atmosfera de He, revelam um crescimento de  $\rho$  com o tempo  $t$  de recozimento. A curva referente a amostra 4 foi obtida para um recozimento a  $555^{\circ}\text{C}$  e em vácuo  $10^{-4}$  torr. Uma análise preliminar sugere que há uma dissolução do He na amostra, quando se tem medidas feitas com a amostra nesse gás, e, no caso da amostra 4 pode-se sugerir que há despreendimento do gás argônio incorporado na liga por ocasião da fusão. Devido a este fato, e também a ocorrência da fragilização das amostras durante a trefilação (fato que sugere um estudo de microdureza), foi necessário produzir amostras em vácuo. As figuras 2 e 3 ilustram as medidas obtidas respectivamente em vácuo ( $10^{-2}$  torr) a  $500^{\circ}\text{C}$ , e a  $600^{\circ}\text{C}$  ( $10^{-4}$  torr) em atmosfera de He a  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $602^{\circ}\text{C}$  e a  $508^{\circ}\text{C}$ . No caso da amostra 5, figura 2, não houve variação de  $\rho$  o que era de se esperar, supondo inexistentes outros processos, tais como: ordenação, precipitação de fases, etc., ou se existentes, de contribuição desprezível para  $\rho$ . E dessa forma, pode-se escrever  $d\rho/dt = 0$ . Para as amostras

7 e 8, figura 2, por outro lado, tem-se um crescimento de  $\rho$  que pode ser devido a uma dissolução gradativa de He na amostra, e neste caso observa-se que  $d\rho/dt > 0$ ; o mesmo raciocínio aplicando-se à figura 3. A diferença existente entre os comportamentos de  $\rho$  nas figuras 2 e 3; pode ser atribuída ao que já foi citado acima, ou seja, que a dissolução do He facilitada quando se tem uma grande concentração de lacunas devida a agitação térmica e também porque a amostra inicialmente desgaseificada, encontra-se sob pressão absoluta entre 1 a 2 kgf/cm<sup>2</sup>, e neste caso tem-se:

$$C_L(600^\circ\text{C}) > C_L(500^\circ\text{C}) \quad (1)$$

onde:  $C_L(T)$  = concentração de lacunas em equilíbrio termodinâmico à temperatura T.

Dessa forma observa-se que  $d\rho/dt$  decresce com o tempo de recozimento a 600°C, tornando-se  $d\rho/dt \approx 0$ , após 4 horas de recozimento.

#### b) Recozimentos isotérmicos durante irradiação

Há um interesse especial em saber o comportamento dessas ligas em ambientes nucleares, e para tanto, foram realizadas medidas durante irradiação. A figura 4 ilustra o que foi feito, e como era de se esperar, devido a difusão acelerada provocada pela irradiação neutrônica e também a uma concentração de He produzida pela reação  $(n, \alpha)$ , há uma saturação mais rápida da resistividade devida às impurezas de He em recozimentos com  $T = 600^\circ\text{C}$ , pois,

$$C_L(608^\circ\text{C})_{\text{irr.}} > C_L(602^\circ\text{C})_{\text{term.}} \quad (2)$$

onde:  $C_L(608^\circ\text{C})_{\text{irr}}$  = concentração de lacunas em equilíbrio termodinâmico a 608°C e durante irradiação,

$C_L(602^\circ\text{C})_{\text{term.}}$  = concentração de lacunas em equilíbrio termodinâmico a 602°C sem irradiação.

Observa-se que durante irradiação  $d\rho/dt$  decresce mais rapidamente com o tempo de recozimento. A figura 5 resume os dados preliminares obtidos fornecendo também uma comparação entre aqueles obtidos sem irradiação e aqueles

obtidos durante irradiação.

Outras informações podem ser obtidas desses dados, tais como: coeficientes de difusão, tempos de relaxação e energia de ativação para os processos predominantes naquelas temperaturas influenciadas pela dissolução do He no material. Para tanto foram feitos gráficos de  $\rho_0/\rho$  em função do tempo  $t$  do recozimento. As figuras 6 e 7 ilustram o que foi feito. Em seguida com a aplicação do método de Nagy<sup>(13)</sup> obteve-se curvas de

$$F(t) = \ln\{-(\rho_0/\rho(t) - \rho_0/\rho(t+\Delta t))\} \quad (3)$$

para  $\Delta t = 10$  e  $15$  minutos ( $\Delta t$  pequenos comparados com o tempo de recozimento). A figura 8 exemplifica o procedimento. Seja:

$$\rho_0/\rho(t) = n(t) \quad (4)$$

a representação das curvas das figuras 6 e 7. Pode-se escrever tais curvas como:

$$n(t) = n_e + (n_0 - n_e)e^{-t/\tau} \quad (5)$$

onde  $n_e = n(t)$  para  $t \rightarrow \infty$ , isto é, no equilíbrio, quando  $dn/dt \rightarrow 0$ . As curvas descritas pela equação (5) descrevem essencialmente a variação da resistividade devido a dissolução gradativa de impureza. Associamos dessa forma um tempo de relaxação  $\tau$  a tais variações da resistividade, e, com as curvas do tipo da figura 8, pode-se determinar esses tempos de relaxação. Supondo-se uma relação do tipo de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E^a/kT) \quad (6)$$

determina-se as energias de ativação, conforme o gráfico da figura 9.

Para a determinação dos coeficientes de difusão, utiliza-se a relação<sup>(14)</sup>

$$D = (a^2/24) \cdot 1/\tau \quad (7)$$

onde:  $a = 3,29A$  = parâmetro da rede ccc para o Nb. A tabela I resume todos os valores obtidos.

TABELA I

Condições Experimentais	Temperatura T (°C)	Tempo de relaxação (min)	Coef. Difusão D (10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup> /s)	Energia de ativ. E <sup>a</sup> (eV)
Sem Irradiação	508	312	2,4	1,16 ± 0,10
	600	60	12,6	
	602	42	17,9	
Durante Irradiação	488	272	2,8	0,93 ± 0,09
	542	247	3,1	
	608	40	18,8	

Rimmer<sup>(5)</sup> avaliou uma energia de ativação para dissolução do He em cobre como sendo 2,5 eV quando a dissolução é feita intersticialmente e 1,0 eV quando substitucionalmente. Ullmaier<sup>(6)</sup> cita trabalhos de cálculos computacionais em que a energia de formação para o He em posições intersticiais é muito alta (=4eV) comparada com aquela necessária para localizá-lo em lacunas (1eV) e que a energia de migração do He intersticial é muito pequena (=0,2eV), resultando daí, que todos os átomos de He ocupam lacunas, isto, é, as posições substitucionais. Experiências de "Helium release" (saída de He da amostra) em aços asuteníticos<sup>(15), (16)</sup> levaram à determinação da energia de ativação para migração do He como sendo da ordem de 1eV entre 500 e 600°C. A difusão do He em materiais é acompanhada por uma interação efetiva dos átomos de He com outros defeitos, principalmente lacunas e suas aglomerações. Para se obter a energia de ativação de migração do He na amostra de Nb-2,5% Zr, serão necessárias experiências com e sem irradiação em vácuo e em atmosfera de He, evidentemente com amostras produzidas e recozidas em vácuo.

Como a concentração de lacunas é inversamente proporcional ao tempo de relaxação ( $C_L \propto 1/\tau$ ), define-se como supersaturação de lacunas a relação:

$$S = \tau_a / \tau_d \propto C_d / C_a \quad (8)$$

A supersaturação de lacunas S expressa de modo quantitativo quantas vezes a concentração de lacunas presente durante irradiação é maior que aquela presente sem irradiação. Ela é uma condição necessária para a formação de cavidades que por sua vez resulta no inchaço do material.

Na figura 10 tem-se as curvas de supersaturação de lacunas para as ligas FeNi e FeNi com impurezas. Nota-se que a introdução de uma pequena quantidade de Cr (0,1% at.) na liga FeNi, melhora as características do material

quando utilizado em ambientes nucleares. Na figura 11 tem-se a curva de su persaturação de lacunas para a liga Nb - 2,5% Zr. Comparada com aquelas da figura 10, conclui-se que é o material mais indicado para ambientes de reatores de potência.

A tabela II compara os valores de S obtidos por G. Lucki et Al. para as ligas FeNi e FeNi com impurezas, pelo EMP com os valores obtidos aqui para Nb - 2,5% Zr, por meio da resistividade.

TABELA II

LIGA	T (°C)	S
FeNi (50-50 at. %)	490	39,9
FeNiMo (50-50 at.% + 50 ppm)	480	162,12
FeNiCr (49,95-49,95-0,1% at )	490	51
Nb-2,5% Zr	500±10	1,15

## 5. CONCLUSÕES

Em recozimentos isotérmicos realizados em atmosfera de He com e sem irradiação com amostras de Nb - 2,5% Zr, há uma dissolução do He que pode ser detetada por meio da resistividade elétrica  $\rho$ . A temperaturas de 600 °C, a resistividade cresce até atingir uma saturação, sendo que durante irradiação neutrônica essa saturação é atingida com mais rapidez. Determinou-se os tempos de relaxação ( $\tau$ ), coeficientes de difusão (D) e energias de ativação ( $E^a$ ) para os defeitos da estrutura cristalina da liga dopada com He, mormente as lacunas. Pode-se também estimar o valor da supersaturação lacunar, sendo  $S = 1,15$  muito próximo de  $S = 1$ , o que é desejável para as ligas de aplicação em tecnologia nuclear.

Esse valor de S, muito menor que aqueles para as ligas de FeNi puro e FeNi com impurezas de Cr, Si e Mo, pode ser explicado devido às diferenças nas secções de choque para observação de nêutrons rápidos. Na tabala III são dadas as secções de choque  $\tau$  para os elementos que constituem as ligas citadas.

TABELA III

Elemento	Nb	Zr	Fe	Ni	Cr	Si	Mo
Secção de choque $\tau$ (b)	1,15	0,185	2,55	4,43	3,1	0,16	2,65

Conclui-se que as ligas de Nb - Zr, são mais "transparentes" aos nêutrons rápidos do que as demais ligas e uma consequência disso é que a concentração de lacunas durante irradiação difere muito pouco daquela sem irradiação. Isto permite indicar a liga Nb - 2,5 % Zr como um material para aplicação nuclear, mormente nos revestimentos das paredes internas do reator. O extremo oposto Zr - 2,5% Nb se aplica como componentes do encamisamento de combustíveis nucleares, onde se teria muito pouca absorção de nêutrons rápidos.

## BIBLIOGRAFIA

- ✓(1) Bölsing, R. & Dressler, G. The Metallography of Zr and Nb Alloys. Practical Metallography, 6: 706 - 10, 1967.
- (2) Sciani, V. & Lucki, G. Estudos de Danos de Irradiação nas propriedades magnéticas de Ligas FeNi. Anais do 3º CBECIMAT - pp. D11.1-D11.11, 1978
- (3) Camargo, M. U. C. Estudo de Danos de Radiação em um Aço Inoxidável Austenítico tp AISI 321 com adição de Nb, submetido a tratamentos térmicos, mecânicos e Irradiações com nêutrons rápidos. São Paulo, 1979 (IPEN - Dissertação de Mestrado)
- (4) Lucki, G.; Veissid, N; Sciani, V.; Otero, M. P. Supersaturação lacunar em ligas Metálicas durante irradiação neutrônica, como método de seleção de materiais nucleares. XXXI - Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte, 1976.
- ✓(5) Rimmer, D. E. & Cottrell, A. H. The Solution of inert gas atoms in metals phil. Mag. 2: 1345 - 52, 1957 ✓
- (6) Ullmaier, H. & Schilling, W. Radiation Damage in Metallic Reactor Materials. Série de Seminários apresentados no IPEN, 1979.
- (7) Wiffen, W.F., Private Communication. In: Saguês & Auer, ver (12).
- (8) Otero, M. P. & Lucki, G. Estudo e caracterização das Propriedades elétricas da liga NiCr (80-20% em peso) com e sem irradiação. Anais do 3º C.B. E.C.I.M.A.T - pp. D10.1 - D10.11, 1978.

- (9) Lucki, G. Influência da Irradiação com Nêutrons Rápidos sobre as propriedades magnéticas da Liga FeNi pura e com impurezas de Si e Mo. São Paulo, 1971 (Tese de Doutorado)
- ✓(10) Tyler, S. K. & Goodhew, P. J. Irregular Helium Bubbles in Niobium Alloys J. of Microscopy, 116 (1): 55-63, 1978. ✓
- ✓(11) Tyler, S. K. & Goodhew, P. J. The Growth of He Bubbles in Nb and Nb-1% Zr, J. Nucl. Mat., 74: 27-33, 1978. ✓
- (12) Saguês, A. A. & Auer, J. Mechanical Behavior of Nb-1% Zr implanted with He at various temperatures. International Conference on "Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors", Gatlinburg, Tenn, USA, 1975
- ✓(13) Nagy, E. J. Phys. Chem. Solids. 23: 1605, 1962. ✓
- ✓(14) Wert, C. & Zener, C. Phys. Rev. 76 (8): 1169-75, 1949. ✓
- ✓(15) Kislik, V. S. J. Nucl. Mat. , 75: 201-8, 1978. ✓
- ✓(16) Karasev, V. S.; Kislik, V. S.; Shved, G. F.; Grebennikov, R. V. Soviet Atomic Energy , 34 (4): 321-4, 1973. ✓

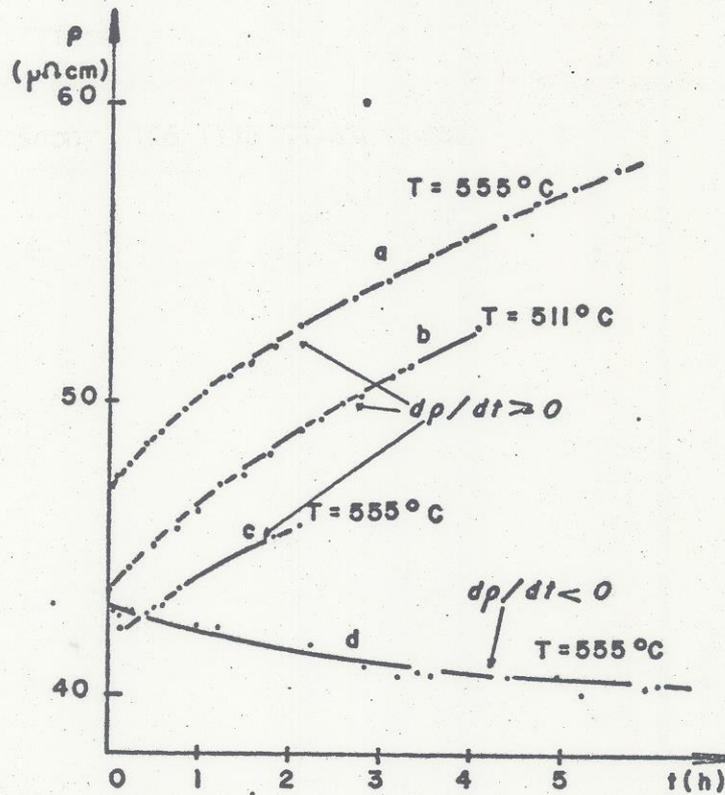


Fig.1 - Recozimentos Isotérmicos sem irradiação.

- a - amostra nº 2 encruada, T = 555 °C, Atm.He.
- b - amostra nº 1 encruada, T = 511 °C, atm. He.
- c - amostra nº 3 com tratamento térmico - T = 555 °C atm. He.
- d - amostra nº 4 com tratamento térmico - T = 555 °C em vácuo.

Todas as amostras foram fundidas em atmosfera corrente de argônio.

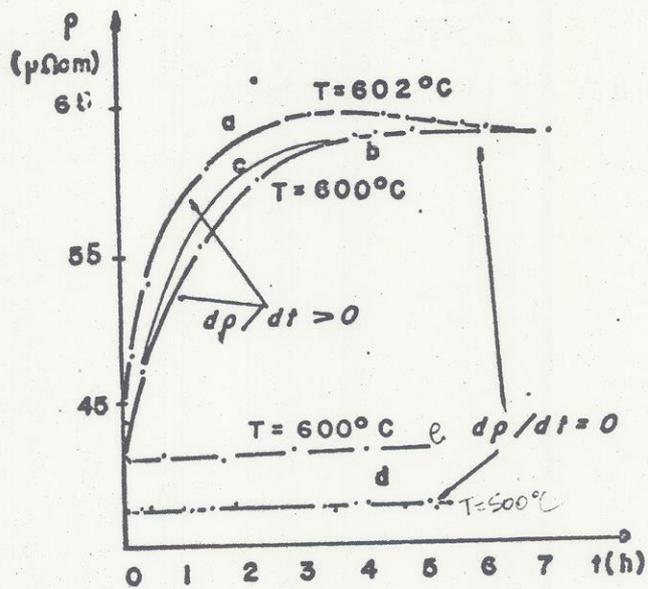


Fig.2 - Recozimentos isotérmicos sem irradiação, em atm. de He.  
 a - amostra nº 7, T = 602 °C , b - amostra nº 8, T = 600°C  
 c - curva calculada pela equação:  

$$\rho(t) = \rho_s + (\rho_0 - \rho_s)\exp(-t/\tau).$$
  
 d - amostra nº 5, T = 500 °C, vácuo  $\sim 10^{-2}$  torr.  
 e - amostra 5a, rec. a 600°C em vácuo  $\sim 10^{-4}$  torr.  
 Todas as amostras foram fundidas em vácuo  $\sim 10^{-4}$  torr.

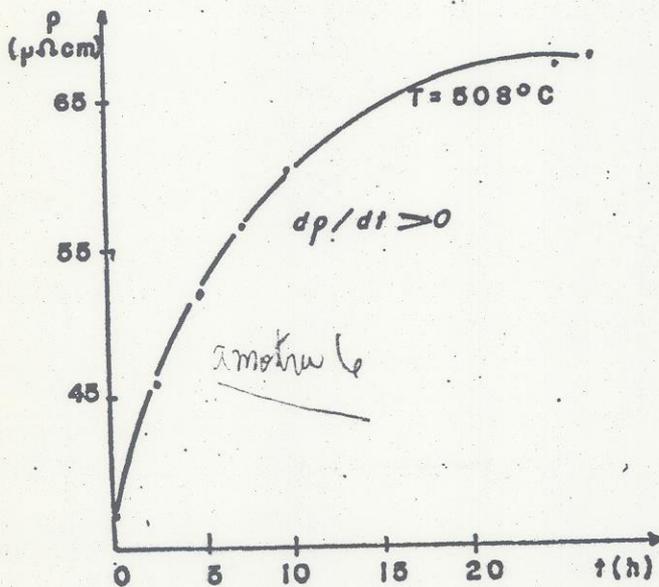


Fig.3 - Recozimento isotérmico sem irradiação, em atm. de He.

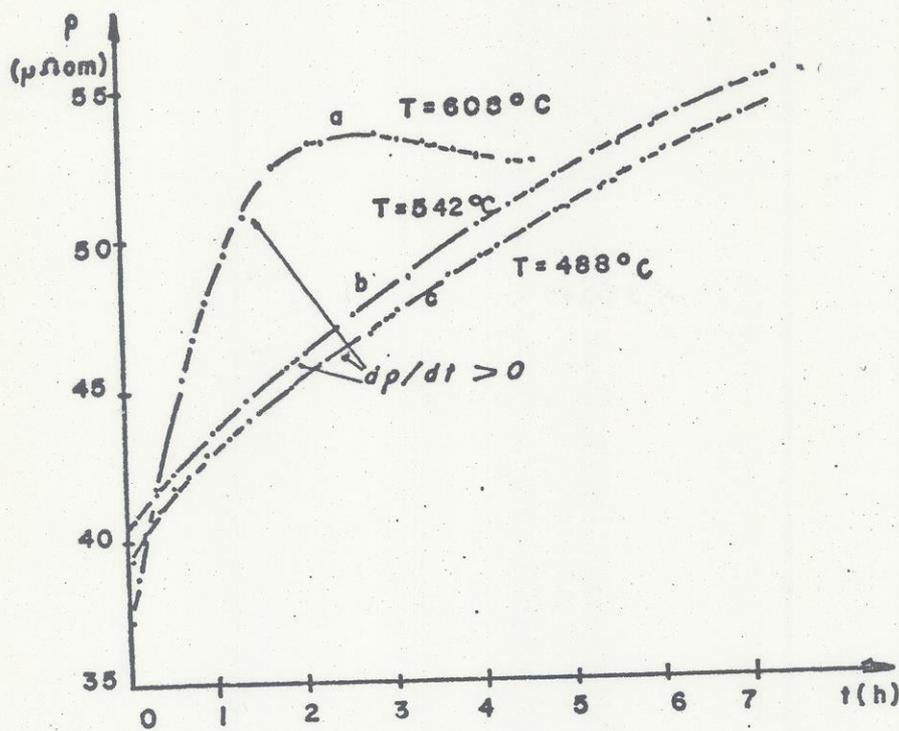


Fig.4 - Recozimentos isotérmicos durante irradiação e atm. de He.

- a - amostra nº 11 -  $T = 608^\circ\text{C}$
- b - amostra nº 10 -  $T = 542^\circ\text{C}$
- c - amostra nº 9 -  $T = 488^\circ\text{C}$

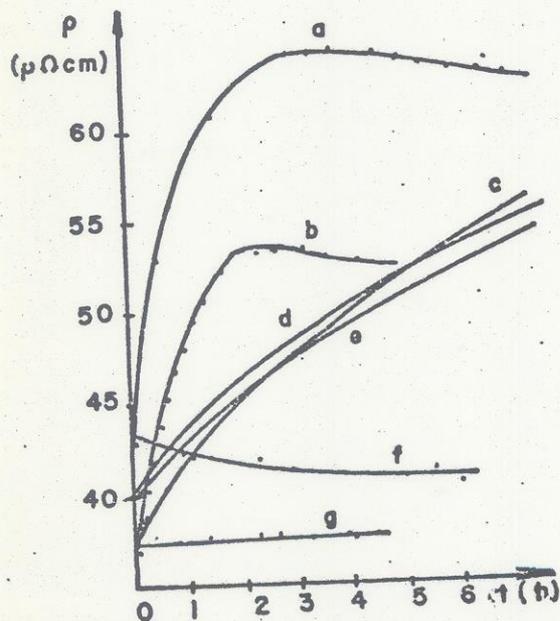


Fig.5.- Comparação entre os recozimentos com e sem irradiação.

- Atm. de He - a, c, d - s/irradiação.
- b, e - c/irradiação.
- Em vácuo - f, g - s/irradiação.

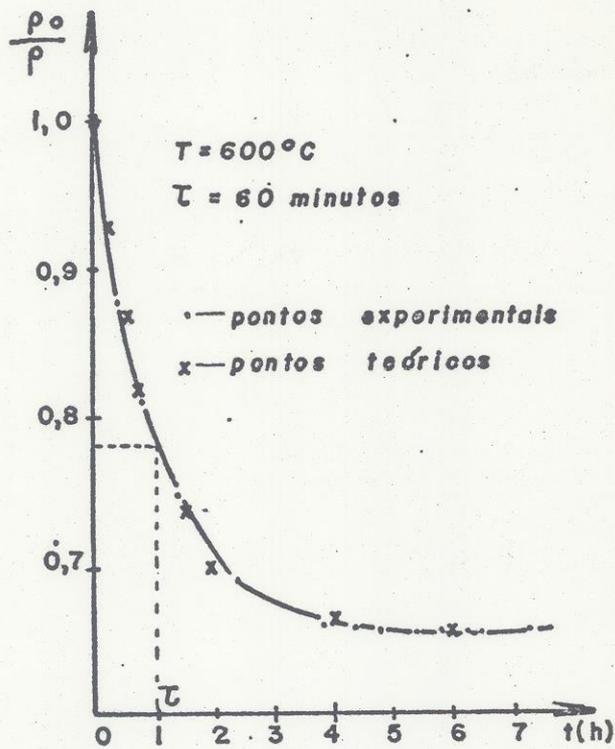


Fig.6 - Gráfico de  $\rho_0/\rho$  x t.  $T = 600^\circ\text{C}$  sem irradiação.

(.) - curva experimental

(x) - Curva calculada por:

$$n(t) = 0,655 + 0,34\exp(-t/60)$$

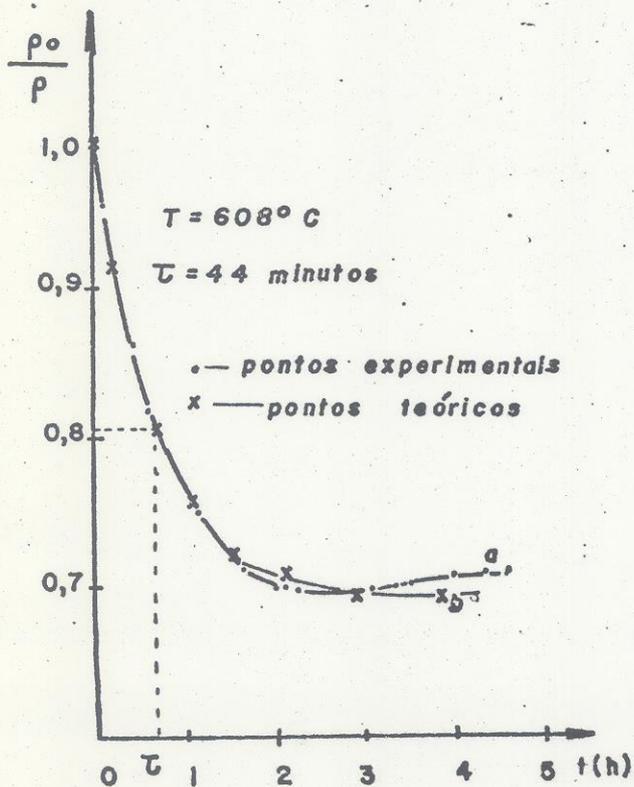


Fig.7 - Gráfico de  $\rho_0/\rho$  x t.  $T = 608^\circ\text{C}$  durante irradiação.

a - curva experimental

b - curva calculada por:

$$n(t) = 0,693 + 0,307\exp(-t/44)$$

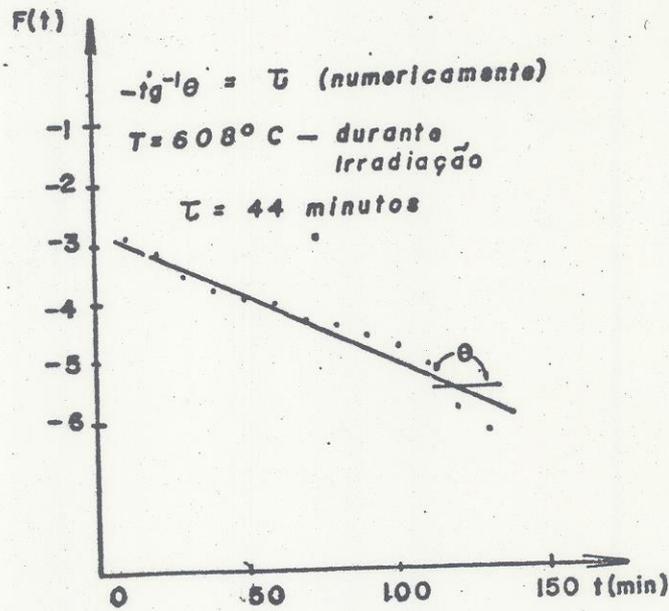


Fig.8 - Determinação dos tempos de relaxação pelo método de Nagy.

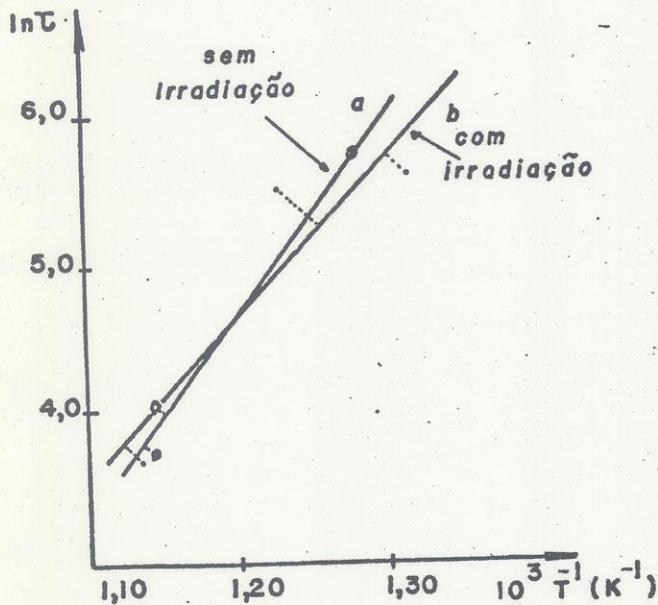
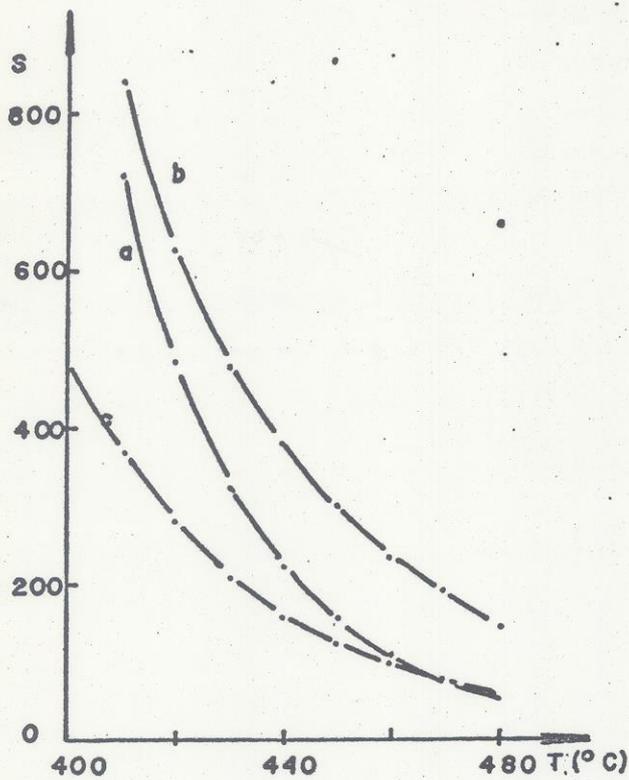


Fig.9 - Determinação das energias de ativação.

a -  $E_a^a = 1,16 \pm 0,10$  eV

b -  $E_d^a = 0,93 \pm 0,09$  eV



- a) FeNi (50-50 % at.)
- b) FeNiMo (50-50 %at.+50ppm)
- c) FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.)

Fig.10 - Curvas de supersaturação de lacunas em função da temperatura.

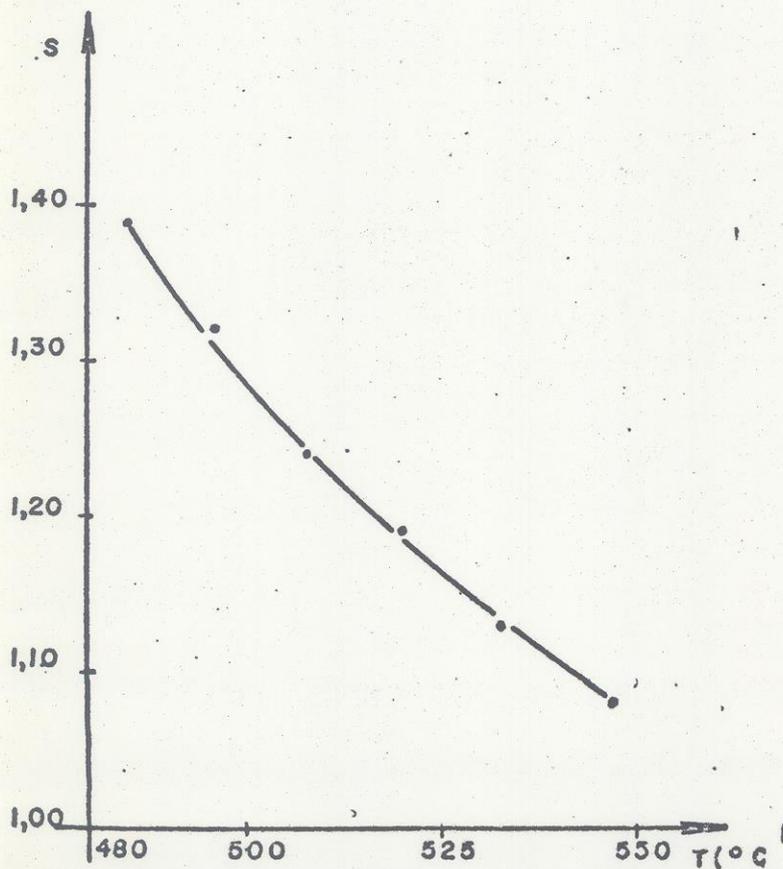


Fig.11 -  
Curva de supersaturação de lacunas para a liga Nb-2,5%Zr em peso.

## ABSTRACT

By means of electrical resistivity measurements the solution of He in the Nb-2,5% Zr alloys was studied with and without neutron irradiation. The resistivity increases with the He diffusion in the alloys during isothermal annealings. The variation of the electrical resistivity  $\rho$  with the time  $t$ , at a given temperature  $T$  and controlled atmosphere, allowed the determination of relaxation times  $\tau$ , diffusion coefficients ( $\approx 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>/s), activation energies (1,16 eV without irradiation and 0,93 eV during irradiation) and vacancies supersaturation  $S$  (1,15). The purpose of this work is to give a contribution to materials technology of power reactions.