

TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS NO ZIRCALOY-4

Raquel M. Lobo e Arnaldo H. P. Andrade

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN/CNEN
Caixa Postal 11049
05422-970. São Paulo. Brasil

RESUMO

As transformações microestruturais sofridas pelo zircaloy-4 durante a laminação simulando os processos que são utilizados na fabricação de tubos encamisantes do combustível em reatores nucleares do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), são avaliadas por intermédio de micrografias ótica, eletrônicas de varredura e de transmissão, após serem submetidas a diferentes tratamentos termo-mecânico.

Palavras – chave: zircaloy-4, revestimento do combustível nuclear, precipitados

I. INTRODUÇÃO

O zircônio é considerado um material nuclear por excelência, não somente pelas suas boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão, mas principalmente por sua alta permeabilidade a neutrons térmicos. Essas características fazem do zircônio o material mais apropriado para revestimento do elemento combustível ou para fins estruturais em reatores nucleares do tipo LWR (Light Water Reactor), e em reatores que utilizem o urânio natural como elemento combustível, onde a economia de neutrons é fundamental para o seu bom desempenho.

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 que, através de um erro na impressão de uma tabela de valores de seção eficaz, julgava ser este, um material altamente absorvedor de neutrons. Este equívoco é desfeito ao se reconhecer o fato de que o zircônio é encontrado na natureza sempre associado ao háfnio, que por sua vez é um elemento altamente absorvedor de neutrons. O estudo para a separação de háfnio do zircônio foi realizado pelo Battelle Memorial Intitute, e permitiu comprovar que na realidade o zircônio possui uma alta permeabilidade a neutrons térmicos, determinando com precisão o valor de sua seção transversal de absorção: $0,18 \pm 0,02$ barn [1]. Dessa forma, em 1949, o zircônio é escolhido como o material que será utilizado como encamisante do elemento combustível, do reator projetado para o programa do submarino nuclear “Nautilus”, da Marinha norte-americana.

O zircônio, ocupa o 9º lugar em abundância na crosta terrestre [2], estando presente em maior quantidade que o zinco, chumbo, níquel e cobre. Embora sua maior utilização esteja concentrada dentro da indústria nuclear,

ele também é utilizado na indústria cerâmica, química, têxtil e em instrumentos e acessórios cirúrgicos.

Ligas de Zircônio. O desenvolvimento de novas ligas a base de zircônio ocorreu após a segunda guerra, com a finalidade de se melhorar a permeabilidade a neutrons do zircônio. Durante esses estudos, uma contaminação acidental de zircônio com 2,5% de estanho resultou em uma liga que apresentava um bom comportamento à corrosão, que foi denominada por zircaloy-1. Algumas variações na composição desta primeira liga deram origem ao zircaloy-2, que contém ferro, cromo e níquel como elementos de liga. Uma liga produzida com uma concentração baixa de estanho, denominada por zircaloy-3, não chegou a ser produzida industrialmente, em detrimento de outra liga, livre de níquel, que apresentava um melhor desempenho, quanto a resistência à corrosão, o zircaloy-4.

O zircaloy-2 é o material 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). No elemento combustível, as varetas de revestimento (encamisantes) são fabricadas de zircaloy-2 ou zircaloy-4, e são expostas a produtos de fissão na sua parte interna, em temperaturas próximas a 400°C. Do lado externo, estão em contato com a água leve em temperaturas refrigerantes de 280 a 350°C. Além disso recebem um fluxo típico de calor através da parede do tubo da ordem de $30-50 \text{ W.cm}^{-2}$ [3].

A maior preocupação do setor nuclear é, sem dúvida alguma, a segurança durante a operação de um reator. Os materiais que atuam dentro deste ambiente são escolhidos de forma a oferecer um alto grau de confiabilidade durante operação, pois qualquer falha pode tomar proporções de um grave acidente. Dessa forma, as especificações para novas ligas de zircônio são bastante

restringentes, dentro de intervalos específicos de composição, pois devem possibilitar a otimização de suas propriedades, resultando num comportamento seguro. A melhoria das propriedades é conseguida através das mudanças microestruturais, que podem variar significativamente com a transformação de fase do zircônio, e da diferença de solubilidade dos elementos de liga nas diferentes fases.

Na temperatura ambiente, o zircônio possui uma estrutura hexagonal compacta (fase α) até 865°C, quando sofre uma transformação alotrópica e passa a ter uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).

A composição das ligas zircaloy-2 e zircaloy-4 são apresentadas na Tab. 1. A diferença entre elas é que no zircaloy-4, o conteúdo de níquel foi reduzido à níveis de impureza, enquanto que o teor de ferro foi aumentado para compensar as possíveis perda quanto a resistência à corrosão. Portanto, qualquer diferença existente entre estas duas ligas, quanto a respostas microestruturais à fabricação ou comportamento mecânico e de corrosão, devem ser vistos como efeito de pequenas variações na composição e distribuição de partículas de segunda fase.

TABELA 1. Elementos de liga em % de peso

	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	0,18-1,24	0,07-0,13	--

Os elementos de liga do zircaloy-4 (Sn, Fe e Cr), embora não perfaçam 2% em peso da liga, são os responsáveis pela otimização das propriedades do material, principalmente sua resistência à corrosão. O cromo e o ferro presentes no zircaloy-4 podem estar em solução sólida no zircônio, em temperaturas elevadas. Entretanto, a solubilidade desses elementos de liga é muito menor em temperatura ambiente, o que permite que ferro e cromo formem compostos intermetálicos com o zircônio, que se precipitam na matriz de Zr- α quando a liga é resfriada abaixo de 835°C.

O estanho é um elemento estabilizador da fase α , que forma uma solução sólida substitucional nas fases α e β [4]. Se utilizado nas concentrações como as do zircaloy-4, aumenta a resistência à corrosão, especialmente por abrandar os efeitos deletérios do nitrogênio. O ferro, cromo e níquel são considerados estabilizadores da fase β . Eles se apresentam em solução sólida nessa fase e formam precipitados na fase α . A solubilidade desses elementos é muito baixa na fase α , correspondendo a 120 ppm para o ferro e 200 ppm para o cromo, em temperatura de máxima solubilidade.

Diferentes compostos de zircônio e elementos de liga se precipitam durante tratamentos térmicos, sendo $Zr_2(Ni,Fe)$ e $Zr(Cr,Fe)_2$, as fórmulas gerais para esses compostos intermetálicos. O tamanho desses precipitados influencia as propriedades das ligas, principalmente a resistência à corrosão. Em zircaloy usados nos reatores PWR, obtém-se uma melhor resistência à corrosão uniforme na presença de precipitados maiores. Nos reatores tipo BWR, uma melhor resistência às formas localizadas de corrosão é alcançada na presença de precipitados pequenos, muito bem distribuídos.

Vários autores relatam a observação de partículas de segunda fase em zircaloy-2 e zircaloy-4. Os precipitados já identificados são: o hexagonal $Zr(Cr,Fe)_2$, do tipo fase de Laves C14, em zircaloy-2 e zircaloy-4; o tetragonal $Zr_2(Fe,Ni)$ em zircaloy-2 e o cúbico $Zr(Cr,Fe)_2$, fase de Laves do tipo C15 [5]. Segundo Meng [6], o intermetálico $ZrCr_2$ pode possuir dois tipos de estrutura: a fase de Laves do tipo C14 (hexagonal) e a fase de Laves do tipo C15 (cúbica). Embora a estrutura C14 não seja a fase mais estável em baixas temperaturas, ela é retida em temperatura ambiente pois a transformação de uma estrutura em outra, que ocorre entre 900-994°C, é muito lenta.

O equilíbrio entre essas duas estruturas depende da razão $X = Fe/Cr$, que segundo uma regra empírica proposta por Shaltiel, em 1976 [7], determina que a fase será hexagonal se $0,1 < X < 0,9$; e será cúbica para $X < 0,1$ ou para $X > 0,9$. Dessa forma, tanto a estrutura hexagonal quanto a cúbica podem ser encontradas, em temperatura ambiente, em zircaloy-4.

Durante o processo de produção dos componentes que irão atuar dentro do ambiente de um reator nuclear, o zircônio e suas ligas passam por vários processos termo-mecânicos, durante as quais ocorrem transformações microestruturais, que irão influenciar o comportamento e nas características desse material. O objetivo deste trabalho é estudar as transformações microestruturais, especialmente a precipitação das partículas de segunda fase presentes no zircaloy-4, submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos e considerar suas influências nas propriedades mecânicas do material.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Um tarugo de zircaloy-4 foi utilizado como material base, de onde foram retiradas várias amostras, que passaram por diferentes tratamentos termo-mecânicos. Para os tratamentos térmicos foi utilizado um forno de resistência, com atmosfera estanque de argônio, e pressão de 0,1 MPa. Essas amostras foram denominadas de acordo com o tratamento recebido:

CR (amostra como recebida): material inicial, que passará por processos diferentes, e será utilizado como padrão de referência para as modificações de microestruturas decorrentes dos tratamentos posteriores;

TT1 (1000°C / 1h + têmpera): as amostras foram aquecidas a 1000°C (fase β) por 1h e em seguida resfriadas rapidamente em água, em temperatura ambiente;

TT2 (TT1 + 750°C / 8h + têmpera): a primeira parte é idêntica ao tratamento TT1, passando por um recozimento a 750°C / 8h e resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente;

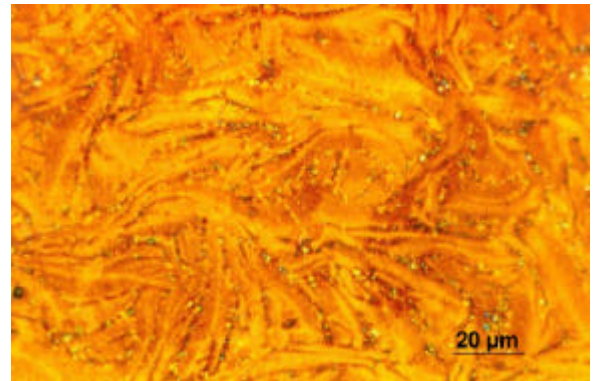
TT3 (TT1 + laminação a frio 65,5% + 750°C / 3h + têmpera): após o aquecimento a 1000°C / 1h, seguido por têmpera em água, em temperatura ambiente, a amostra passou por uma laminação a frio de 65,5%. Foi recozida a 750°C / 3h, sendo temperada em água, em temperatura ambiente.

Ao término de cada processo, foram retiradas amostras para análise em microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

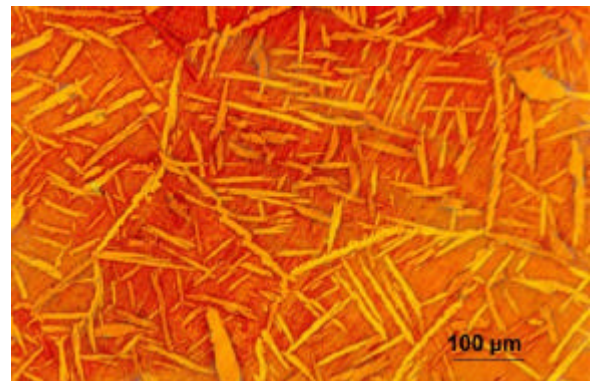
As amostras para MO e MEV foram embutidas em baquelite, lixadas em lixas d'água de SiC (granulações: 220, 320, 400 e 600). Foram polidas com pasta de diamante com granulações de 6 µm, 3µm e 1µm e atacadas por uma solução com 45% de H₂O, 45% de HNO₃ e 10% de HF, de forma intercalada com os polimentos. Passaram por um ataque-polimento realizado com alumina de granulação 0,3 µm e 0,05 µm, cuja solução abrasiva era composta por 250 ml de H₂O, 22 ml de HNO₃ e 3ml de HF. Para revelar a microestrutura do material foi realizada uma anodização: aplicação de uma tensão de 20V por 15 s entre a superfície da amostra e um bequer de aço inox, imersos em uma solução anodizante composta por 35 ml de água, 30ml de álcool etílico, 20 ml de glicerina, 10 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido fosfórico e 2 g de ácido cítrico. Durante o processo de anodização ocorre o crescimento de uma fina camada de óxido metálico que depende da orientação dos planos cristalográficos, sendo mais rápido para os planos prismáticos e mais lenta para os planos basais. A diferenciação de espessura da camada, gera um mosaico de cores entre diferentes grãos, o que torna possível sua visualização, ao serem observadas sob luz polarizada.

As amostras para serem observadas em MET são primeiramente cortadas em lâminas finas, com espessura aproximada de 100 – 200 µm. Nessas lâminas são estampados discos com 3 mm de diâmetro, que passam por um afinamento com duplo jato eletrolítico, com solução de 10% de ácido perclórico e 90% de etanol. As réplicas de extração são obtidas com amostras polidas e atacadas com uma solução de 5% de HF, 40% de HNO₃ e 55% de H₂O. Essas amostras são recobertas com carbono e novamente atacadas. O ataque ocorre preferencialmente na matriz, o que facilita a remoção dos precipitados que se prendem ao filme de carbono. Essas réplicas de extração podem ser observadas em MET e permitem a identificação da estrutura dos precipitados através de SAD (selected area diffraction) sem a interferência do padrão de difração da matriz.

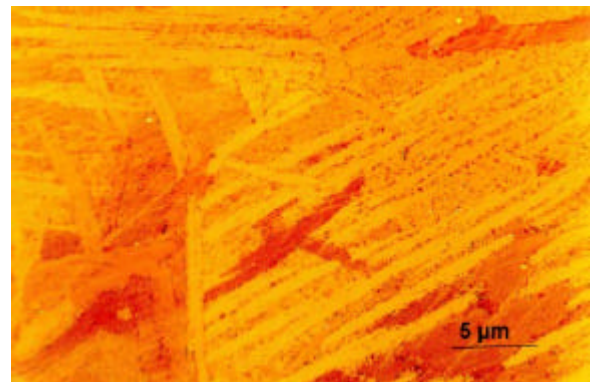
Medidas de microdureza Vickers das amostras, também foram realizadas após cada tratamento termomecânico.



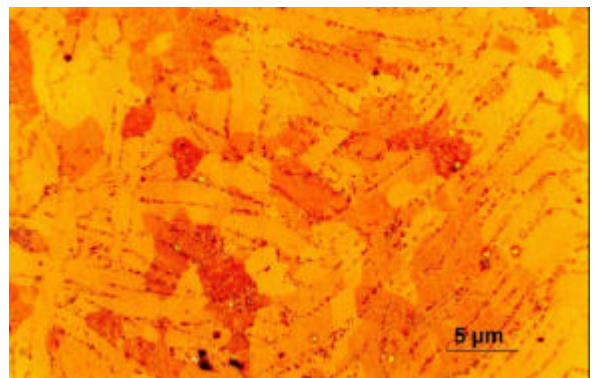
CR



TT1



TT2



TT3

Figura 1. Micrografias MO das amostra CR, TT1, TT2 e TT3.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias apresentadas na Fig. 1, mostram as características microestruturais de cada tratamento. As amostras CR se apresentam como um material bastante deformado, provavelmente devido a extrusão sofrida durante sua conformação. As amostras TT1, ao serem aquecidas acima de 865°C, deixam o material na fase β antes do resfriamento rápido. Durante a têmpera ocorre a precipitação da fase α sobre os antigos grãos β , que é caracterizada pela presença de agulhas de Widmanstätten, com espessura central entre 0,16-0,75 μm . Através de SAD foi possível confirmar a estrutura hexagonal compacta (fase α) das agulhas e determinar o valor dos parâmetros de rede dessas agulhas: $a \cong 2,94 \text{ \AA}$ e $c \cong 5,42 \text{ \AA}$.

A microestrutura das amostras TT2 apresentam lamelas paralelas, sendo ainda possível identificar algumas agulhas, restantes do tratamento anterior. A interface entre os contornos das lamelas, é a região de maior concentração de precipitados. As amostras TT3 apresentam uma microestrutura de grãos equiaxiais e dentre todos os tratamentos realizados é o que se mostrou mais eficaz quanto a precipitação de partículas de segunda fase.

A maioria dos precipitados das amostras CR são encontrados nos contornos de grão e apresentam tamanhos que variam entre 0,54 – 0,72 μm . O primeiro tratamento resulta em um material bastante solubilizado, com baixa densidade de precipitados.

A quantidade de precipitados das amostras TT2 embora seja baixa, é maior que a da amostra TT1. A maioria deles é encontrada nos contornos das lamelas e seu tamanho se distribui entre 0,5 e 0,8 μm . As partículas das amostras TT3 se precipitam tanto intergranular quanto intragranularmente. Podem ser classificadas em três categorias:

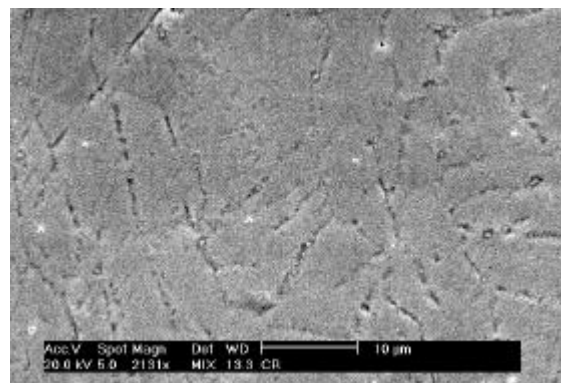
a) precipitados pequenos, com forma esférica e tamanho entre 0,15 e 0,36 μm ;

b) precipitados médios, com formas retangulares, que geralmente apresentam estruturas de linhas finas na superfície que podem ser interpretados como maclas ou falhas de empilhamento. O tamanho das partículas varia entre 0,33-0,7 μm ;

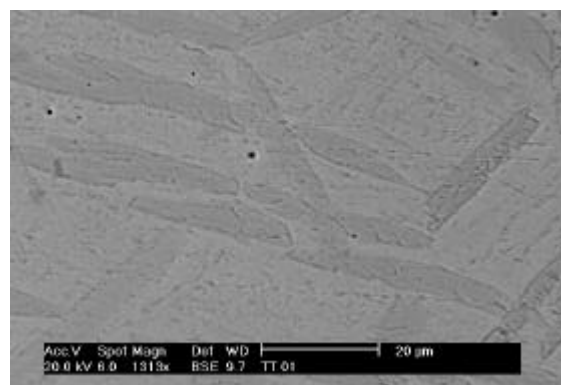
c) precipitados grandes, de formas angulares com tamanho entre 0,62 e 2,0 μm .

Alguns desses precipitados, que foram identificados através de SAD possuem uma estrutura hexagonal compacta (hc), enquanto outras partículas apresentam uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc). A Fig. 2. mostra micrografias de precipitação em todos os tratamentos, sendo que para as amostras CR e TT1, uma melhor visualização da distribuição dessas partículas é apresentada através de micrografias MEV, e para as amostras TT2 e TT3, são apresentadas micrografias MET.

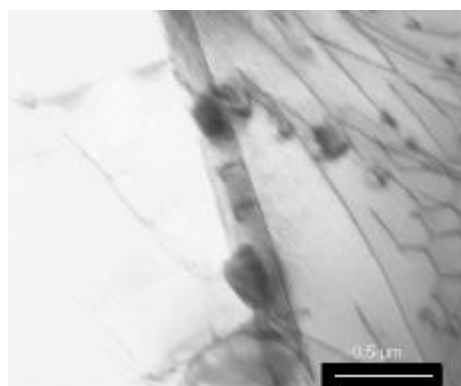
As medidas de microdureza Vickers realizadas nas amostras, ao término de cada tratamento, são apresentadas na tabela 2.



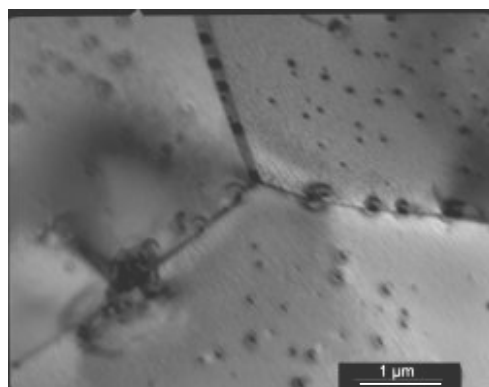
CR



TT1



TT2



TT3

Figura 2. Micrografias MEV das amostras CR e TT1 e micrografias MET das amostras TT2 e TT3.

TABELA 2. Microdureza Vickers

	CR	TT1	TT2	TT3
HV	174	235	173	198

Os resultados de microdureza revelam que o material CR se encontrava numa condição recozida embora tivesse sido previamente submetido a um grau elevado de deformação durante o seu processamento mecânico. A têmpera a partir da solubilização efetuada a 1000°C, a que o material foi submetido no TT1, elevou a sua dureza devido ao surgimento da estrutura de Widmanstätten. O recozimento posterior a 750°C efetuado em TT2 reduziu este nível de dureza para valores próximos ao do material CR. Finalmente o material na condição TT3, em virtude do trabalho a frio recebido que propiciou uma maior precipitação no recozimento posterior, teve sua dureza novamente aumentada devido a presença destes precipitados.

AGRADECIMENTOS

Ao M.Sc. Hidetoshi Takeiishi, pela ajuda nos tratamentos térmicos e a Nildemar Ferreira pela ajuda na microscopia eletrônica.

REFERÊNCIAS

- [1] Herenguel, J., **Metalurgia Especial, Tomo III: El Circonio y sus Aleaciones**, Urmo, S. A. de Ediciones, Bilbao, España, 1976.
- [2] Bird, K. W.; Richardson, K., **Zirconium for superior corrosion resistance**, Advanced Materials & Process, Março 1997.
- [3] Lemaignan, C.; Motta, A. T., **Zirconium alloys in nuclear applications**, Materials Science and Technology, vol. 10B, 1995.
- [4] Crépin, J.; Bretheau, T.; Caldemaision, D.; Barbu, A.; Jazkierowicz, G., **Microstructural study of b treated grade 702 zirconium. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, complementarity of two observational scales**, Journal of Materials Science, vol. 32, p 4841-4846, 1997.
- [5] Meng, X. Y.; Northwood, D. O., **A TEM study of the C15 type Zr(Cr, Fe)₂ Laves phase in zircaloy-4**, Journal of Nuclear Materials, vol 136, p 83-90, 1985.
- [6] Meng, X. Y.; Northwood, D. O., **A study of the structure of Zr(Cr, Fe)₂ Laves phase precipitates in a**

Zr-Cr-Fe alloy, Journal of Nuclear Materials, vol 137, p 217-226, 1986.

[7] Shaltiel, D.; Jacob, I.; Davidov, D., **Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-phase pseudobinary compounds**, Journal of Less-Common Metals, vol 53, p 117-131, 1977.

ABSTRACT

Microstructural transformations experienced by zircaloy-4 during cold-rolling, to simulate the processes used in the fabrication of PWR nuclear fuel cladding tubes, are evaluated by optical, scanning and transmission electron microscopies, after being subjected to different thermo-mechanical treatments.