



INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A OXIDAÇÃO DO ZIRCALOY-4 E Zr-2,5% Nb

ISOLDA COSTA & LALGUDI V. RAMANATHAN
 Depto. Metalurgia Nuclear - IPEN/CNEN - SP



SUMÁRIO

Este trabalho estuda a influência do tratamento térmico sobre o comportamento de oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb em oxigênio, no intervalo de temperatura de 350 a 700°C, através de análise termogravimétrica. Verificou-se que os tratamentos térmicos na região de fase α produziram os melhores resultados quanto a resistência à oxidação, por sua vez os tratamentos térmicos na região de fase β resultaram em maior oxidação.

INTRODUÇÃO

As ligas de zircônio são utilizadas intensivamente na área nuclear, como revestimento do combustível e como material estrutural, por suas propriedades de baixa seção de choque para absorção de neutrons térmicos, boa resistência mecânica, e resistência à corrosão. Entretanto a resistência à corrosão dos zircalloys e da liga Zr-2,5% Nb em meios gasosos e aquosos é sensível, entre outros fatores, à microestrutura que por sua vez é influenciada pelo tratamento térmico.

Vários pesquisadores têm investigado a influência dos tratamentos térmicos sobre a corrosão das ligas de zircônio.

Klepfer(1), e Ells e co-autores(2) observaram que o recozimento de ligas zircônio-nióbio nas regiões de fase β e ($\alpha+\beta$), produzia resistência à corrosão bem inferior à do recozimento na região de fase α .

Dalgaard(3) observou que a liga Zr-2,5% Nb aquecida a 960°C e temperada em água, quando exposta posteriormente à água a 316°C, apresentava uma velocidade de oxidação dez vezes maior que a da mesma liga após recozimento a 650 ou 700°C.

O recozimento do zircaloy-4 na região de fase β (1010°C) e o posterior resfriamento na velocidade de resfriamento do forno, segundo Chirigos(4) produz um ganho de peso de quase três vezes o ganho de peso da mesma liga recozida na região de fase α (788°C). Por outro lado Parfenov(5) determinou experimentalmente que a velocidade de resfriamento acima de 50°C/min, após recozimento na fase β aumenta a resistência à corrosão do zircaloy-2.

Neste trabalho apresenta-se a influência de diferentes tratamentos térmicos sobre o comportamento de oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, com o objetivo de esclarecer qual o efeito da temperatura de tratamento e da velocidade de resfriamento.

EXPERIMENTAL

Amostras retangulares com dimensões de 3 mm x 2 mm x 0,6 mm, de zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, cujas composições nominais são apresentadas na tabela 1, foram desengraxadas, encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo de 10^{-5} Torr, e em seguida submetidas a tratamentos térmicos conforme indica a tabela 2. Após as amostras serem tratadas termicamente, estas foram decaídas, para uniformização de suas superfícies em soluções contendo HNO₃-HF-H₂O para zircaloy-4, e HNO₃-HF-H₂SO₄-H₂O para Zr-2,5% Nb(6). As microestruturas produzidas pelos diversos tratamentos térmicos foram observadas através de microscopia óptica e eletrônica. O comportamento de oxidação foi estudado isotermicamente na faixa de 350 a 700°C, utilizando-se um analisador termogravimétrico por tempos de aproximada-

mente 400 minutos sob fluxo constante de oxigênio.

Tabela 1. Composição nominal do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb

ELEMENTO DE LIGA	PORCENTAGEM EM PESO	
	Zircaloy-4	Zr-2,5% Nb
Estanho	1,20 a 1,70	-
Ferro	0,18 a 0,24	-
Níquel	0,07 a 0,14	-
Cromo	0,07 a 0,17	-
Nióbio	-	2,40 a 2,80
Oxigênio	0,10 a 0,14	0,09 a 0,13
Zircônio	balanço	balanço

Tabela 2. Tratamentos térmicos realizados no zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb

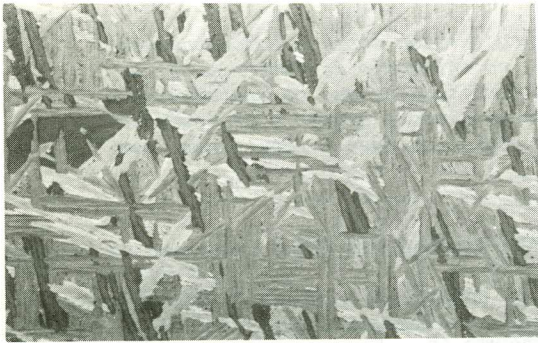
TRATAMENTO TÉRMICO	MATERIAL	
	Zircaloy-4	Zr-2,5% Nb
Recozimento	750°C 1 hora	500°C 1 hora
Têmpera em água	1100°C por 1 hora seguido por resfriamento rápido em água	1100°C por 1 hora seguido por resfriamento rápido em água.
Resfriamento lento no forno	1100°C por 1 hora em seguida forno foi desligado	1100°C por 1 hora em seguida forno foi desligado
Revenimento	-	Após têmpera, recozimento a 500°C por 4 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

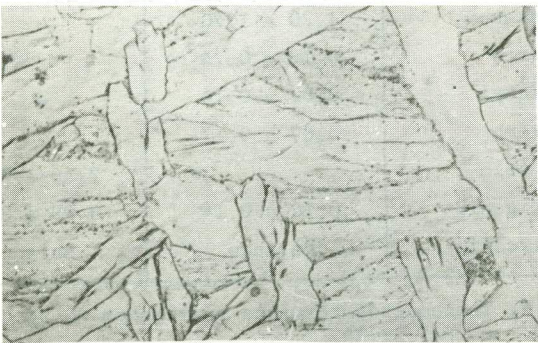
As microestruturas produzidas pelos tratamentos térmicos descritos na tabela 2, no zircaloy-4, são mostradas na figura 1.



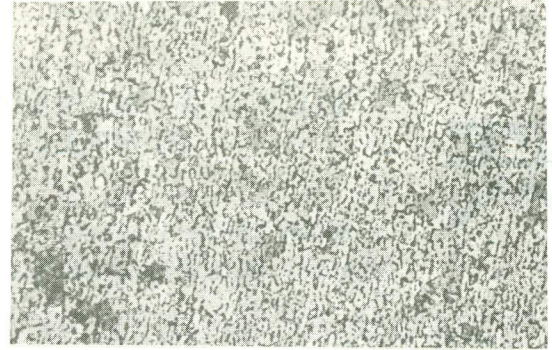
(a)



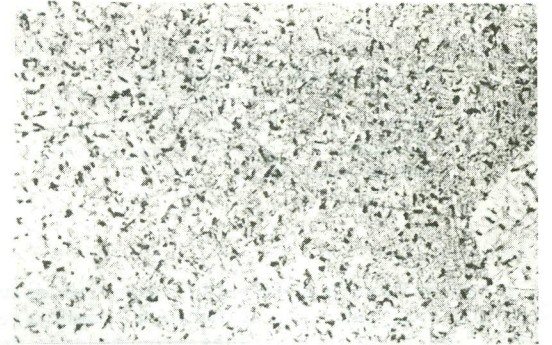
(b)



(c)



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1. Microestrutura do zircaloy-4
 (a) recozido. Ampliação: 200x
 (b) temperado. Ampliação: 200x
 (c) resfriado lentamente. Ampliação: 200x

Observa-se que a microestrutura do zircaloy-4 recozido na região de fase α apresenta grãos α equiaxiais. Entretanto para as amostras temperadas ou resfriadas lentamente foram observadas duas morfologias "Widmanstätten", em zircaloy-4 (figuras 1b e 1c), isto se devendo provavelmente a diferenças no mecanismo de nucleação. Este tipo de estrutura é obtido provavelmente pela precipitação de placas α sobre partículas de segunda fase aleatórias, que são insolúveis em zircônio β até aproximadamente 1100°C (7). Na ausência ou relativa escassez dessas partículas, uma morfologia de "placas paralelas" pode ser obtida através da nucleação de placas α sobre o mesmo plano habitual, em torno dos contornos de grãos β . Este tipo de microestrutura pode ser observada na figura 1b para o zircaloy-4 temperado da fase β . Quando o zircaloy-4 é resfriado lentamente da fase β através da região de fases ($\alpha+\beta$), α nucleia nos contornos de grãos β e cresce para formar uma estrutura Widmanstätten tipo "entrelaçada" (basketweave), como é mostrada na figura 1c. (8)

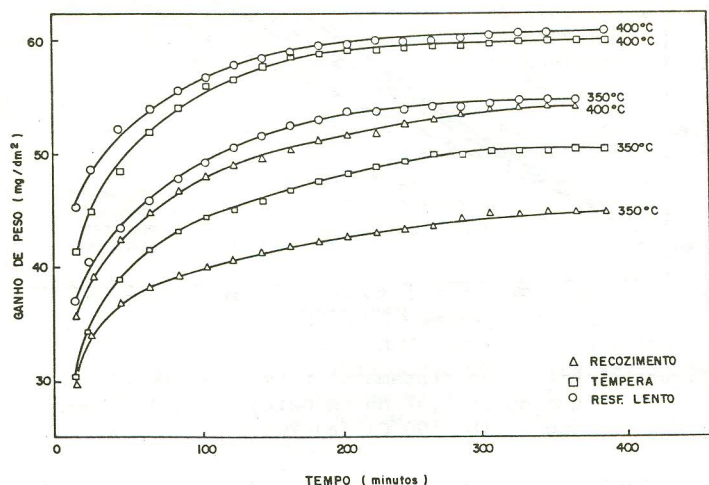
As microestruturas produzidas pelos tratamentos térmicos na liga Zr-2,5% Nb são mostradas na figura 2.

Figura 2. Microestrutura do Zr-2,5% Nb
 (a) recozido. Ampliação: 300x
 (b) temperado. Ampliação: 300x
 (c) resfriado lentamente. Ampliação: 600x
 (d) revenido. Ampliação: 600x

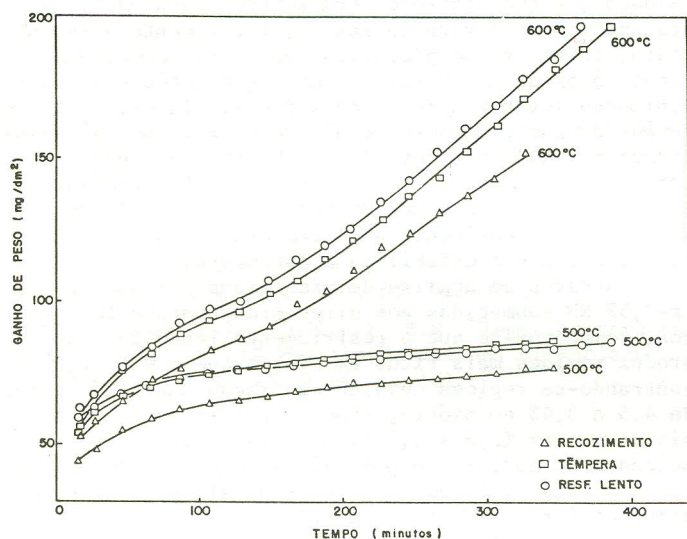
Quando a liga Zr-2,5% Nb é temperada em água, da região de fase β , β transforma-se para α' que tem uma estrutura martensítica como mostra a figura 2b. O limite de solubilidade sólida do Nb em Zr é cerca de 0,6% em peso, e portanto α' é supersaturada com nióbio. Sob aquecimento abaixo da temperatura monotetóide (610°C), β_{Nb} cúbico precipita dentro das agulhas α' e nos contornos de macla, e α' transforma-se para α de equilíbrio (8). O Zr-2,5% Nb resfriado lentamente apresenta uma morfologia Widmanstätten tipo "entrelaçada" si

milar à do zircaloy-4, que pode ser vista na figura 2c.

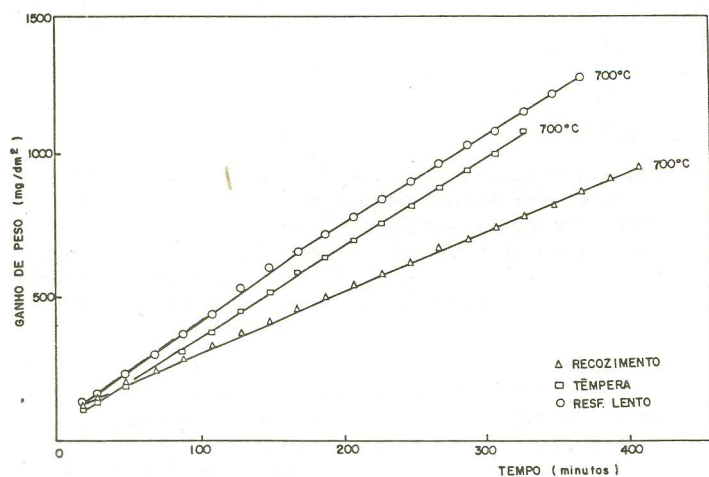
A figura 3 mostra o efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do zircaloy-4 na faixa de temperatura de 350 a 700°C em oxigênio.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do zircaloy-4 em oxigênio a (a) 350, 400°C; (b) 500, 600°C; (c) 700°C.

Nota-se que o recozimento na região de fase α produziu menores ganhos de peso durante oxidação, observando-se que a microestrutura produzida por tal tratamento apresenta precipitados relativamente pequenos e homogeneamente distribuídos no grão, como mostra a figura 4. Este tipo de microestrutura está relacionado com boa resistência à oxidação. A têmpera resultou em uma microestrutura com uma alta densidade de discordâncias, mostrando uns poucos e pequenos precipitados interagindo com as mesmas, como é mostrado na figura 5. Uma alta velocidade de resfriamento após recozimento na fase β , dá origem a tensões residuais consideráveis e formação de uma estrutura metaestável a qual sofre transformações durante aquecimento posterior no meio corrosivo. Variações na estrutura do metal base durante os testes de corrosão podem influenciar a ligação com a camada de óxido alterando suas propriedades e integridade. O resfriamento lento levou à maiores ganhos de peso entre os tratamentos térmicos realizados, e a microestrutura produzida por este tratamento apresentou precipitados grandes, alguns localizados no contorno de grão, como mostra a figura 6. Essa microestrutura é associada com baixa resistência à oxidação.

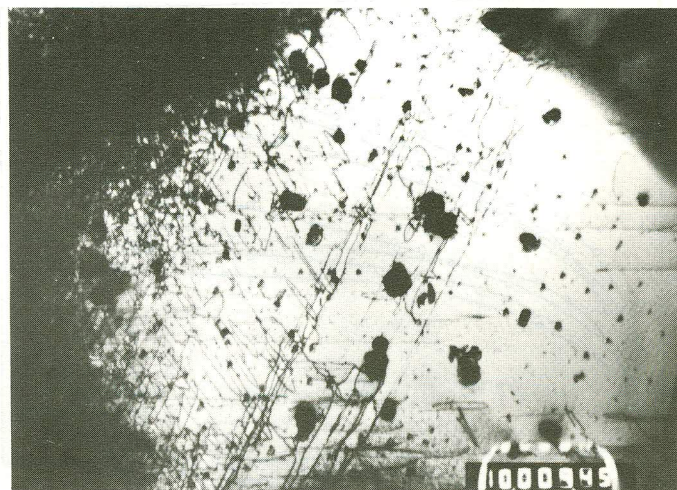


Figura 4. Microestrutura do zircaloy-4 recozido. Ampliação: 1000x

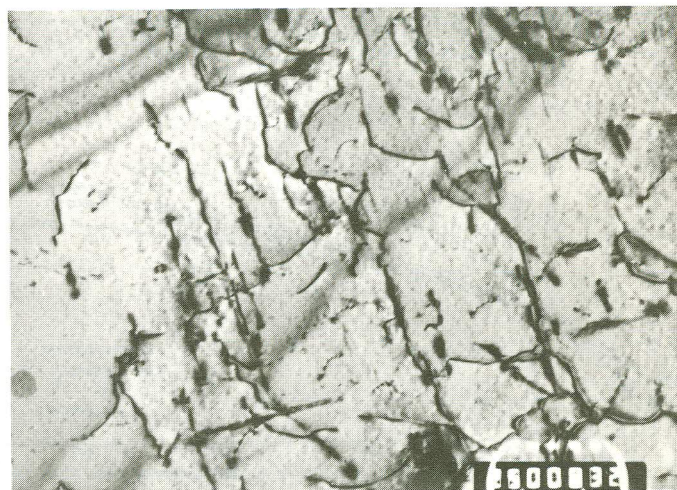
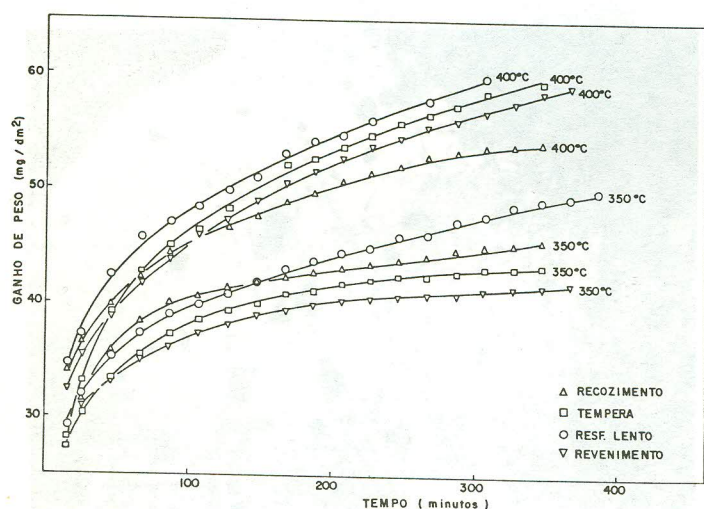


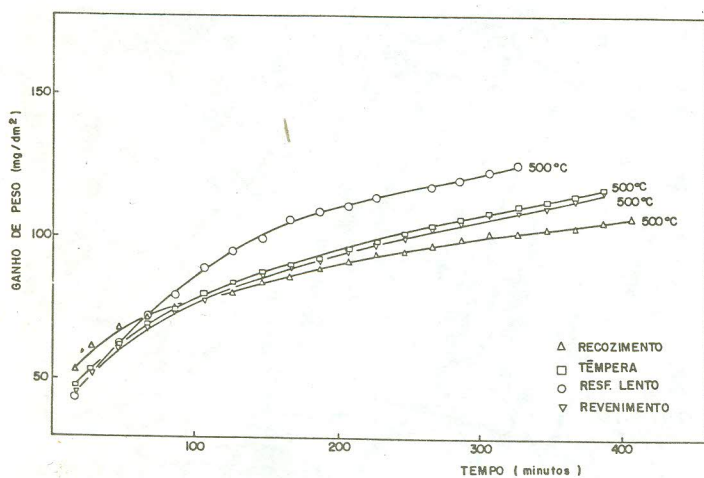
Figura 5. Microestrutura do zircaloy-4 temperado apresentando discordâncias e pequenos precipitados. Ampliação: 25000x



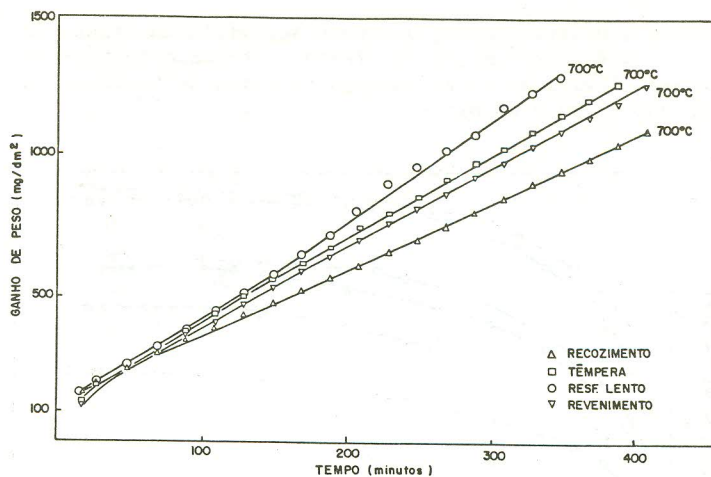
Figura 6. Microestrutura do zircaloy-4 resfriado lentamente. Ampliação: 15000x



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do Zr-2,5% Nb em oxigênio a, (a) 350, 400°C; (b) 500°C; (c) 700°C.

Pode-se observar que similarmente ao zircaloy-4, as amostras de Zr-2,5% Nb resfriadas lentamente da fase β , foram as que apresentaram menor resistência à oxidação, e que dentre os tratamentos estudados, os tratamentos na região de fase α , recozimento e revenimento, foram os que produziram melhores comportamentos frente à oxidação. Nota-se também que a têmpera e o revenimento levaram a resultados bem similares, tanto em termos de ganho de peso total, como em termos de velocidade de oxidação, devendo-se observar que estes dois tratamentos produziram microestruturas bem similares. O revenimento leva a uma diminuição na velocidade de oxidação. O recozimento após têmpera, alivia as tensões residuais e estabiliza a estrutura.

Através de análise de microsonda em amostras de Zr-2,5% Nb submetidas aos diferentes tratamentos térmicos, comprovou-se que o resfriamento lento da fase β produz regiões mais ricas em nióbio que a matriz, encontrando-se regiões cuja concentração analisada foi de 4,5 a 3,4% em nióbio, sendo a concentração em nióbio da matriz ($2,6 \pm 0,2$)%. A presença de não homogeneidades no material é prejudicial quanto a resistência à oxidação, levando às vezes à óxidos diferentes daqueles formados sobre a matriz.

O recozimento na região de fase α , geralmente influencia de maneira benéfica a resistência à corrosão, aliviando tensões residuais, e consequentemente estabilizando a velocidade de oxidação em diferentes áreas da superfície⁽⁷⁾. Recozimento a altas temperaturas na região de fase β produz composição química uniforme, mas também coalescimento e crescimento dos compostos intermetálicos⁽⁵⁾.

CONCLUSÕES

1. Uma distribuição uniforme de precipitados intermetálicos relativamente pequenos é necessária para se obter uma boa resistência à corrosão do zircaloy-4. Esta microestrutura foi produzida no zircaloy-4 pelo recozimento na região de fase α , e este tratamento foi o que levou ao melhor comportamento frente à oxidação entre os estudados.
2. Altas velocidades de resfriamento (caso da têmpera), dão origem a tensões residuais consideráveis e estruturas metaestáveis que sofrem transformações indesejáveis durante aquecimento posterior no meio oxidante, podendo alterar as propriedades do óxido e sua ligação com o material base.
3. Tratamento térmico de resfriamento lento da fase β produz uma microestrutura com precipitados grandes, alguns localizados em contornos de grãos e esse tipo de microestrutura está relacionado com baixa resistência à oxidação, como foi verificado.

4. Recozimentos após t \hat{e} mpera (revenimento), s \hat{a} o recomendados e geralmente levam a uma diminui \hat{c} o na oxida \hat{c} o. O efeito do recozimento \hat{e} o de al \hat{v} io de tens \hat{o} es residuais produzidas durante a t \hat{e} mpera

REFERÊNCIAS

- [1] Klepfer, H.H., "Zirconium-niobium binary alloys for boiling water reactor service part I - Corrosion resistance", Journal of Nuclear Materials V. 9 (1), 1963, pp. 65-76.
- [2] Ells, C.E.; Dalgaard, S.B.; Evans, W.; Thomas, W.R. "Development of zirconium-niobium alloys" Peaceful uses of atomic energy proceedings of the 3rd conference on ... held in Geneva 21, Aug-9 Sept; 1964 V. 9. Reactor Materials New York, 1965, pp. 91-99
- [3] Dalgaard, S.B., "Corrosion and hydriding behaviour of some 2,5 wt% alloys in water, steam and various gases at high temperature" International Atomic Energy Conference. Corrosion of reactor materials proceedings of a conference held in Europahaus, Salzburg, Austria, 4-8 June, 1962. Viena, V.2, 1962, pp. 159-185.
- [4] Chirigos, J.N.; Kass, S., Kirk, W.W., Salvaggio, G.J. "Fuel element fabrication with special emphasis on cladding materials" Pittsburg, Bettis Atomic Power Lab. 1960 (WAPD-T-1188)
- [5] Parfenov, B.G., Gerasimov, V.V., Venediktova, G.I. "Corrosion of zirconium and zirconium alloys" Moskva, Atomizdat, 1967, pp. 34-41.
- [6] Costa, I., Ramanathan, L.V., "Influ \hat{e} ncia do tratamento superficial sobre o comportamento de oxida \hat{c} o do zirc \hat{o} nio e zircaloy-4", Anais do 13 \hat{o} ABRACO, 1986, Rio de Janeiro, pp. 219-227.
- [7] Holt, R.A. "The beta to alpha phase transformation in zircaloy-4" Journal of Nuclear Materials, V. 35, 1970, pp. 322-334.
- [8] Williams, C.D. & Gilbert, R.W. "Tempered structures of a Zr-2,5 wt% Nb alloy", Journal of Nuclear Materials, V. 18, 1966, p. 161.

SUMMARY

This paper presents the influence of heat treatment on the oxidation behavior of zircaloy-4 and Zr-2,5% Nb in oxygen, in the temperature range 350-700 $^{\circ}$ C, as determined by thermogravimetric analysis. It was found that alloys heat treated in the α -phase region had higher resistance to oxidation where as heat treatment in the β phase region resulted in higher oxidation.