



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO ZIRCALOY-4
SUBMETIDO A DIFERENTES TRATAMENTOS
TERMO-MECÂNICOS**

RAQUEL DE MORAES LOBO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Arnaldo H.P. Andrade

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

***Análise Microestrutural do Zircaloy-4 Submetido a
Diferentes Tratamentos Termo - mecânicos***

Raquel de Moraes Lobo



*Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.*

Orientador: Dr. Arnaldo H. P. Andrade

São Paulo
2002

*Aos meus pais
por me ensinarem que cultura e conhecimento são
os bens mais preciosos da vida.*

*...e a minha doce Bianca
cuja existência, singelamente insiste em
me provar o contrário*

Agradecimentos

Assim como o zircônio, agradeço às adversidades da vida pelo meu destino: estar trabalhando no IPEN, no CCTM, antiga e sempre controversa Metalurgia. Muitos foram os caminhos que me trouxeram aqui, melhores ainda os motivos. Mudei de área (Ciência Espacial), de ares (São José dos Campos) e um novo desafio se impunha a minha frente: recomeçar! Da mesma forma que essa tarefa se apresentava plena em dificuldades, era prisioneira de um charme irresistível. Nada foi tranqüilo, mas pela ajuda que tive, agradeço a generosidade e boa vontade dessas pessoas.

Convivências muito boas aconteceram durante esta incrível fase. Impossível agradecer a todos. Mas agradeço com ternura todos que fazem da Metalurgia o melhor lugar do mundo, onde viver é reconhecidamente uma aventura, por vezes festiva, risonha e amável e em certas horas amarga, difícil e constrangedora. Uma pequena comunidade, nanometricamente reproduzindo o mundo lá fora, assim como as coisas são, do mesmo jeito que a vida é. Agradeço a felicidade de também poder fazer parte desta exuberante e desvairada confraria.

Bendigo o dia em que me senti obrigada a fazer meu primeiro curso em microscopia eletrônica, onde conheci o Dr. Waldemar Monteiro, meu primeiro e eterno professor nessa área, a quem agradeço imensamente a paciência e dedicação, ao ensinar e preparar a iniciação de tão incauto aluno. Hoje, indo mais além, posso agradecer pelo carinho e amizade que nos une.

Apesar do mau humor, que lhe é peculiar, mas que no fundo escondem a candura e a benevolência de uma grande mulher da ciência, agradeço à Dra. Ana Helena Bressiani pela ajuda na compreensão de técnicas de análise microestrutural, um começo difícil para quem sempre lidou com tamanhos astronômicos.

Os intermináveis tratamentos térmicos não teriam sido realizados sem a preciosa ajuda do Dr. Hidetoshi Takiishi, na montagem e disponibilidade de equipamentos.

Um agradecimento todo especial para Luis Gallego Martinez, a quem alimento a esperança de devolver um dia todos os livros emprestados, sem os quais jamais poderia dirimir dúvidas e fixar conceitos. Caro colega, divulgar ciência é um gesto nobre, de raras e nobres pessoas.

Como se não bastassem todos os elogios sinceros, as palavras de carinho e o tratamento especial, pequenas delicadezas que esbanjam bons fluídos, agradeço a Gilberto Marcondes, pela pronta disponibilidade quanto a utilização do analisador de imagens e, claro, pela sua presença marcante.

O que seria vencer obstáculos do dia a dia sem a ajuda inestimável de Valter Ussui, especialmente na parte de informática e de Dolores Lazar, cuja organização impressionante, não admite que pequenos empecilhos prejudiquem o nosso desenvolvimento.

Ao Kiko, vulgo Francisco José Breda, pelo fato inexorável de ser o amigo certo das horas incertas. Enfim, um maluco beleza, de bem com a vida, cuja existência, sem mais palavras, eu agradeço eternamente. E, a Marlene Marcelino, que me ajudou muito desde os primeiros dias de Metalurgia, dispensando carinho especial pela minha pessoa, agradeço a presença amiga.

Aos técnicos Nildemar Ferreira, por todo suporte dispensado para a preparação de amostras e utilização do MET, Celso V. Moraes e Rene R. Oliveira, pelo treinamento e ajuda no MEV. A Olandir V. Correa, pelo auxílio na preparação de verdadeiras poções mágicas e utilização do laminador. A Glauson e Dileusa, pelo apoio na metalografia.

Finalmente, aquele a quem desejo retribuir em sinceras palavras, toda gratidão que tenho por ser o responsável direto por tudo que aconteceu: meu grande orientador e amigo Arnaldo Andrade, a quem devo um agradecimento exageradamente especial. Um pequeno grande homem, com quem pude questionar abertamente inúmeras dúvidas, e possivelmente discutir absurdos inerentes a quem começa, sem receio de errar, aprendendo sempre, brigando muito, mas me sentindo bem à vontade, por poder confiar em alguém com muita bagagem e capacidade de doação, que com doses de infinita paciência, me apontava o caminho. Dizem que a função de um orientador é indicar uma direção, mostrar um norte e, de certa forma, tendenciosamente me apontando o Pará, tenho que reconhecer que sua missão foi brilhantemente cumprida.

Agradeço profundamente os conhecimentos recebidos. Sei que tergiversar faz parte do processo, e agradeço também porque nem tudo foi concórdia, afinal crescer é aprender a escolher. Obrigado porque nem sempre fizemos as mesmas escolhas. Espero jamais esquecer o bem que você me fez, e que a gente possa contar com essa nossa inefável e saborosa amizade ad eternum, amém.

***Análise Microestrutural do Zircaloy-4 Submetido a
Diferentes Tratamentos Termo-mecânicos***

Raquel de Moraes Lobo

Resumo

O zircônio ocupa a nona posição em abundância na crosta terrestre, estando em maior quantidade que o cobre, o chumbo e o zinco. Uma de suas ligas, o zircaloy-4, é um material muito usado na indústria nuclear, devido as boas propriedades mecânicas, excelente resistência a corrosão e alta permeabilidade a neutrons térmicos. Os principais elementos de liga do zircaloy-4 (Sn, Fe e Cr), embora não ultrapassem 2% em peso da liga, são os responsáveis pela otimização das propriedades do material, principalmente sua resistência à corrosão.

O zircaloy-4 foi submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos com a finalidade de observar as variações microestruturais e analisar a influência desses tratamentos no tamanho de grão e tamanho de precipitados. A análise do comportamento mecânico, foi realizada através de medidas de dureza Vickers. O tamanho das partículas de segunda fase encontrado é maior que as do zircaloy-2, mas uma boa correlação com a forma pode ser mantida com essa liga. Enquanto no zircaloy-2 os aglomerados são formados por uma partícula central do tipo Zr-Ni-Fe, circundadas por outras do tipo Zr-Cr-Fe com tamanhos na faixa de 0,3 a 0,6 μm , no zircaloy-4 eles são constituídos por partículas do tipo Zr-Cr-Fe, com tamanhos e formas diversas.

Os tratamentos termo-mecânicos exercem grande influência no tamanho de grão e tamanho de precipitados, o que pode ser comprovado pelos resultados obtidos por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e análise de imagens digitais.

***Microstructural Analysis of Zircaloy-4 Submitted to
Different Thermomechanical Treatments***

Raquel de Moraes Lobo

Summary

Zirconium occupies the ninth position in abundance in the terrestrial crust, being in larger amount than copper, lead and zinc. One of its alloys, zircaloy-4, is a material very used in the nuclear industry, due its good mechanical properties, excellent resistance to corrosion and high permeability to thermal neutrons. The main alloying elements of zircaloy-4 (Sn, Fe and Cr), although not surpass 2% in weight of the alloy, are accountable to the optimization of the materials properties, mainly its resistance to corrosion.

In the present work zircaloy-4 samples were submitted to different thermomechanical treatments to observe the microstructural variations and to analyze the influence of those treatments in the grain size, size and format of precipitates. The analysis of the mechanical response was accomplished by Vickers hardness measurements.

The maximum size of second phase particles is larger than the one in zircaloy-2, but a good correlation with its shapes can be maintained with that alloy. While agglomerates in zircaloy-2 are composed by a central type Zr-Ni-Fe flanked by type Zr-Cr-Fe particles, with size between 0.3-0.6 μm , in zircaloy-4 they could be composed by particles type Zr-Cr-Fe of different sizes and shapes. Thermomechanical treatments exert great influence in the grain and precipitates sizes, that can be checked by the results obtained by optical microscopy, scanning and transmission electron microscopies and digital image analysis

Glossário de Termos e Símbolos

<i>a, c</i>	<i>parâmetros de rede</i>
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing Materials</i>
<i>BWR</i>	<i>Boiling water reactor</i>
<i>CANDU</i>	<i>Canadian deuterium uranium reactor</i>
<i>CAP</i>	<i>Cumulative Annealing Parameter</i>
<i>ccc</i>	<i>cúbico de corpo centrado</i>
<i>cfc</i>	<i>cúbico de face centrada</i>
<i>CG</i>	<i>Contorno de Grão</i>
<i>CST</i>	<i>Corrosão Sob Tensão</i>
<i>dpa</i>	<i>displacements per atom</i>
<i>dpi</i>	<i>dots per inch</i>
<i>hc</i>	<i>hexagonal compacto</i>
<i>LWR</i>	<i>Light Water Reactor</i>
<i>MET</i>	<i>Microscópio Eletrônico de Transmissão</i>
<i>MEV</i>	<i>Microscópio Eletrônica de Varredura</i>
<i>MO</i>	<i>Microscópio Óptico</i>
<i>n.m⁻²</i>	<i>neutrons por metro quadrado</i>
<i>PWR</i>	<i>Pressurized Water Reactor</i>
<i>SAD</i>	<i>Selected Area Diffraction</i>
<i>SAXS</i>	<i>Small Angle X-ray Scattering</i>
<i>SOCAP</i>	<i>Second Order Cumulative Annealing Parameter</i>
<i>T_f</i>	<i>Temperatura de fusão</i>

Glossário de Termos e Símbolos

<i>a, c</i>	<i>parâmetros de rede</i>
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing Materials</i>
<i>BWR</i>	<i>Boiling water reactor</i>
<i>CANDU</i>	<i>Canadian deuterium uranium reactor</i>
<i>CAP</i>	<i>Cumulative Annealing Parameter</i>
<i>ccc</i>	<i>cúbico de corpo centrado</i>
<i>cfc</i>	<i>cúbico de face centrada</i>
<i>CG</i>	<i>Contorno de Grão</i>
<i>CST</i>	<i>Corrosão Sob Tensão</i>
<i>dpa</i>	<i>displacements per atom</i>
<i>dpi</i>	<i>dots per inch</i>
<i>hc</i>	<i>hexagonal compacto</i>
<i>LWR</i>	<i>Light Water Reactor</i>
<i>MET</i>	<i>Microscópio Eletrônico de Transmissão</i>
<i>MEV</i>	<i>Microscópio Eletrônica de Varredura</i>
<i>MO</i>	<i>Microscópio Óptico</i>
<i>n.m⁻²</i>	<i>neutrons por metro quadrado</i>
<i>PWR</i>	<i>Pressurized Water Reactor</i>
<i>SAD</i>	<i>Selected Area Diffraction</i>
<i>SAXS</i>	<i>Small Angle X-ray Scattering</i>
<i>SOCAP</i>	<i>Second Order Cumulative Annealing Parameter</i>
<i>T_f</i>	<i>Temperatura de fusão</i>

Lista de Figuras

<i>Figura:</i>		<i>Página</i>
1	<i>Diagramas de fases: Zr - Fe e Zr - Cr</i>	8
2	<i>Esquema proposto por Chemelle para classificar partículas de segunda fase em zircaloy-2</i>	17
3	<i>Esquema dos processamentos realizados em cada uma das amostras de zircaloy-4, do grupo I</i>	40
4	<i>Esquema dos tratamentos termo-mecânicos (grupo II) realizados em amostras de zircaloy-4</i>	41
5	<i>Amostras com ataque químico, observadas em MO com aumento inferior a 230x: 57,5x e 115x</i>	47
6	<i>Micrografias MET da chapa fina de zircaloy-4</i>	50
7	<i>Micrografias MET da chapa fina de zircaloy-4</i>	51
8	<i>Micrografias MET da chapa de zircaloy-4</i>	53
9	<i>Micrografias MO da amostra CR, comparando os resultados obtidos através dos dois diferentes métodos de preparação de amostra</i>	55
10	<i>Micrografias MEV após os dois diferentes métodos de preparação de amostras</i>	56
11	<i>Micrografias MET da amostra CR</i>	58
12	<i>Micrografias MET da amostra CR</i>	59
13	<i>Micrografias ópticas da amostra TT1, mostrando aspectos das agulhas de Widmanstätten</i>	61
14	<i>Micrografias MEV da amostra TT1</i>	62
15	<i>Micrografias MET da amostra TT1, mostrando agulhas de Widmanstätten e seus padrões de difração</i>	63
16	<i>Micrografias MET da amostra TT1, mostrando aspectos do crescimento das agulhas</i>	64

17	<i>Micrografias MET mostrando macla, região de crescimento das agulhas e discordâncias em seu interior</i>	65
18	<i>Micrografias MET da amostra TT1, onde se observa a precipitação no interior das agulhas e discordâncias ancoradas em precipitados</i>	67
19	<i>Micrografias ópticas da amostra TT2</i>	68
20	<i>Micrografias ópticas mostrando detalhes de algumas lamelas</i>	69
21	<i>Micrografias MEV da amostra TT2</i>	71
22	<i>Micrografias MET da amostra TT2</i>	72
23	<i>Micrografias MET da amostra TT2, mostrando aspectos da microestrutura interna das lamelas</i>	74
24	<i>Micrografias MO da amostra TT3</i>	75
25	<i>Micrografias MO da amostra TT3, mostrando a diferença entre os resultados de duas técnicas de preparação de amostra</i>	76
26	<i>Micrografias MO da amostra TT3, mostrando precipitação intragranular</i>	77
27	<i>Micrografias MET, mostrando precipitação intergranular e intragranular, na amostra TT3</i>	79
28	<i>Micrografias MET da amostra TT3, onde podem ser observados alguns precipitados</i>	80
29	<i>Micrografias MET, mostrando detalhes microestruturais da amostra TT3</i>	81
30	<i>Réplicas de extração de precipitados da amostra TT3, obtidas por MET em campo claro e campo escuro</i>	82
31	<i>Variação do valor de dureza com a microestrutura resultante dos tratamentos térmicos</i>	84
32	<i>Variação do tamanho de grão com o grau de deformação</i>	86

33	<i>Exemplo de cálculo de tamanho de grão da amostra TT5</i>	87
34	<i>Gráfico da variação de tamanho de grão com o tratamento termo-mecânico realizado</i>	89
35	<i>Micrografias MEV, mostrando precipitados na amostra TT8</i>	91
36	<i>Micrografias MET da amostra TT8</i>	92
37	<i>Micrografias MEV, mostrando precipitados na amostra TT7</i>	93
38	<i>Micrografias MET, mostrando precipitação na amostra TT7</i>	94
39	<i>Micrografias MEV mostrando precipitados na amostra TT6</i>	95
40	<i>Micrografias MET da amostra TT6</i>	97
41	<i>Micrografias MEV mostrando precipitados na amostra TT5</i>	98
42	<i>Micrografias MET da amostra TT5</i>	99
43	<i>Micrografias MEV, mostrando precipitação na amostra TT4</i>	100
44	<i>Micrografias MET, com exemplos de tipos de precipitados da amostra TT4</i>	101
45	<i>Micrografias MET da amostra TT4</i>	102
A1	<i>a) Cesto trançado de bambu denominado Kagomé; b) Rede de Kagomé assim denominada devido a semelhança com o trabalho artesanal</i>	106
A2	<i>Superposição coordenada, preenchendo as redes de Kagomé, como observado em fases de Laves</i>	107
A3	<i>Estruturas de: (a)6H; (b)8H; (c)12H; (d)14H politipos da fase de Laves $ZrCr_2$</i>	108
B1	<i>Histogramas para cálculo de tamanho de grão</i>	115

Índice

I – Introdução	
I.1 – Resenha Histórica.....	1
I.2 – Ligas de Zircônio.....	5
II – Revisão Bibliográfica	
II.1 – Defeitos.....	10
II.2 – Precipitados.....	15
II.3 – Corrosão sob Tensão.....	23
II.4 – Efeitos da Irradiação.....	29
III – Objetivos.....	36
IV – Materiais & Métodos	
IV.1 – Materiais Utilizados.....	37
IV.2 – Tratamentos Térmicos e Mecânicos.....	38
IV.3 – Análise Microestrutural	
IV.3.1 – Microscopia Ótica.....	43
IV.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
IV.3.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	45
IV.3.4 – Análise de Imagens Digitais.....	46
IV.4 – Medidas de Dureza.....	48
V – Resultados & Discussão	
V.1 – Microestrutura dos Materiais de Partida.....	49
V.2 – Influência do Tratamento Térmico na microestrutura.....	57
V.3 – Medidas de Dureza.....	83
V.4 – Influência do Grau de Deformação no Tamanho de Grão.....	85
V.5 – Variação do Tamanho de Precipitados.....	89

VI - Conclusões.....	104
VII - Apêndice A.....	106
VIII - Apêndice B.....	112
IX - Referências.....	115

I - Introdução

I.1 - Resenha Histórica

O zircônio foi descoberto por acaso em 1789, ano historicamente marcado pela revolução francesa, pelo químico alemão Klaproth, ao se deparar com uma substância desconhecida, durante análise de pedras preciosas. Essa descoberta é confirmada por outros químicos, entre eles Vauquelin, que em 1797 realiza investigações quanto a esse novo pó e lhe dá o nome de “zirconia”, além de detalhes de preparação e a determinação de propriedades de alguns de seus compostos ^[1].

A primeira produção de zircônio em escala laboratorial ocorreu em 1824, quando Berzelius conseguiu isolar o metal em forma impura. A análise de suas propriedades revela um material que não apresentava nenhuma característica atrativa para a sua utilização. Essas conclusões errôneas se devem em parte ao não reconhecimento da influência das impurezas presentes no material analisado.

Durante o século seguinte de sua existência, poucos progressos foram realizados no sentido de se obter o metal puro. Em 1910 ^[2], Lesly e Hamburger conseguem preparar pequenas lâminas de material dúctil e em 1925, Marden e Rich obtêm o metal com 95,5% de pureza, mas ainda frágil. Neste mesmo ano van Arkel e de Boer aplicam um método de refino ao zircônio, desenvolvido por eles e que vinha sendo utilizado gradualmente para a obtenção de boro, silício e tungstênio, que era até então, o único método satisfatório de produção de um metal dúctil. Neste processo, o tetraiodeto de zircônio é decomposto na presença de um filamento metálico, em alta temperatura. O zircônio metálico

vai se depositando de forma progressiva no filamento, o que resulta na produção de barras de metal com alto teor de pureza. O metal assim produzido é chamado de cristal iodado ou "crystal bar". Esta foi a primeira vez que se obteve o metal de zircônio com boa ductilidade, em temperatura ambiente, podendo mesmo ser trabalhado a frio.

No ano de 1940, von Zeppelin, consegue obter o zircônio dúctil através da redução do tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$) por magnésio. Este processo, desenvolvido por W. J. Kroll para a produção de titânio, substitui o iodo pelo cloro, cujo preço é mais viável economicamente. Porém, como o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) é muito mais difícil de se decompor que o tetraiodeto de titânio (TiI_4) foi preciso utilizar como agente redutor um metal reativo e que também possuísse um baixo preço, cuja escolha recaiu sobre o magnésio.

Paralelamente a esses acontecimentos, em meados do século XX, a física nuclear produz uma revolução no modo de se pensar em produção de energia, com a descoberta da fissão nuclear, onde um núcleo pesado, após a captura de um neutron, se fragmenta em dois núcleos mais leves, conhecidos como fragmentos de fissão, acompanhado pela emissão de neutrons, raios gama e outros produtos, além de uma grande quantidade de energia. A emissão de outros neutrons possibilita a ocorrência de novas fissões, e pode alimentar uma reação em cadeia, que libera uma energia da ordem de 200 MeV por fissão.

A possibilidade de utilização dessa reação em cadeia para a produção de energia levou à construção de reatores nucleares de pesquisa, geralmente do tipo piscina, cuja finalidade era a de compreender melhor a física dos neutrons e o comportamento dos materiais sob radiação, sem levar em conta a eficiência térmica. A escolha dos materiais de estrutura recaiam sob aqueles que possuíssem baixa seção de absorção de neutrons térmicos. Os neutrons, por não possuírem carga elétrica, não ionizam diretamente as substâncias que atravessam. Por não serem desviados pelos campos elétricos dos núcleos e

elétrons, são capazes em geral, de atravessar grandes espessuras de matéria. A interação entre um neutron e a matéria irá ocorrer quando ele se aproxima de uma distância muito pequena de um núcleo, ao ponto de se poder falar em colisão entre ambos. A probabilidade de que um núcleo seja atingido por um neutron que atravessa o material depende dessa área alvo oferecida pelo núcleo à essa partícula incidente.

Para entender melhor o conceito de área alvo, ou seção eficaz de absorção, podemos considerar o seguinte: seja $n(x)$ o número de neutrons incidentes sobre a superfície de uma amostra, provenientes de um feixe monoenergético n_0 , capaz de atravessar uma área perpendicular ao feixe, sem mudar de direção, por uma espessura x da substância que é constituída por apenas um elemento é dado por : $n(x) = n_0 \exp(- N \sigma x)$, onde N é o número de núcleos por cm^3 da mesma substância atravessada e σ é a chamada seção eficaz total por núcleo, que depende da substância e energia dos neutrons, e representa a superfície eficaz ou efetiva que oferece o núcleo para a absorção do neutron ou o desvio de sua direção incidente. Assim definida, a seção eficaz não coincide, nem se quer aproximadamente da seção geométrica do núcleo em questão, salvo em certas ocasiões. A seção eficaz é expressa em barns, que corresponde a 10^{-28} m^2 .

Paralelamente a esses acontecimentos, a história do zircônio prossegue, coberta de ocorrências ao acaso, onde as felizes coincidências e descobertas inesperadas norteiam o futuro desse material.

No ano de 1948, a industria aeronáutica se interessa pelo zircônio por seu alto ponto de fusão ($T_f = 1850 \pm 10^\circ\text{C}$) e boa resistência a corrosão, para verificar suas propriedades em alta temperatura. Embora vários estudos sobre ligas de zircônio tenham sido realizados pelo Bureau of Mines (EUA), os resultados não foram satisfatórios, pois a resistência ao carregamento mecânico e à oxidação decresciam rapidamente com temperaturas acima de 400°C . Por outro lado, no mesmo ano, um erro na impressão de uma tabela de

seção eficaz dos elementos chama a atenção de A. R. Kaufmann (MIT – Massachusetts Institute of Technology) onde o zircônio aparece com o valor de 0,25 barns, contrariando os dados de antigas tabelas que apresentam para esse material com um valor de 2,5 barns^[3]. Se o menor valor fosse correto, o zircônio poderia ser utilizado em reatores nucleares, pois apresentava uma boa permeabilidade a neutrons térmicos. Este feliz contratempo desperta o interesse em determinar o verdadeiro valor para a seção eficaz do material, pois o zircônio é encontrado na natureza sempre acompanhado de uma porcentagem entre 1 e 3,5% de háfnio que, embora nessa quantidade não possa influenciar suas propriedades físicas, pode alterar o valor de sua seção eficaz, pois se trata de um material absorvedor de neutrons.

A separação de háfnio do zircônio apresentava grandes dificuldades químicas, mas se impunha como um desafio para a utilização desse material na indústria nuclear. Esforços conjuntos envolvendo diversas instituições foram realizados no sentido de solucionar esse problema, cujos resultados favoráveis deram grande impulso às pesquisas, pois o zircônio foi escolhido, em 1949, como metal de estrutura do reator do submarino nuclear “Nautilus”, da Marinha norte-americana. A consequência fundamental de tais esforços foi, após a separação eficaz do háfnio, a determinação precisa da seção transversal de absorção de neutrons térmicos para o zircônio cujo valor de $0,18 \pm 0,02$ barn, confere ao zircônio a propriedade de ser um material altamente permeável a neutrons térmicos.

O elemento combustível dos reatores nucleares é composto por materiais que contém isótopos ditos férteis ou físséis. Os isótopos físséis (U^{235}), que se fissionam naturalmente, são os responsáveis pela reação em cadeia dos neutrons e energia liberada na fissão. Os isótopos férteis (U^{238}) podem se transformar em materiais físséis, através de capturas radioativas. O enriquecimento do urânio, que se resume em uma separação isotópica cujo resultado é um material com grande porcentagem de isótopos físséis, é o processo que mais encarece o produto final gerado dentro de um reator

nuclear. Portanto um reator nuclear que utilize o urânio natural como elemento combustível deve ter uma preocupação maior que a normal com a economia de neutrons. Esses fatos fazem do zircônio o material ideal para ser utilizado como revestimento do elemento combustível (encamisante) e material de estrutura em reatores nucleares que utilizam o urânio natural como elemento combustível.

A eficiência térmica do reator nuclear tornou-se prioritária diante da expectativa de utilizar a fissão nuclear como fonte de energia. A manutenção da reação em cadeia dependeria de materiais que possuíssem alta permeabilidade a neutrons térmicos, além de boa resistência a corrosão a água, em altas temperaturas, para os reatores que utilizam água como líquido refrigerante.

1.2 - Ligas de Zircônio

A maior preocupação do setor nuclear é sem dúvida alguma, a segurança de operação de um reator. Os materiais pertinentes a este tipo de ambiente são escolhidos de forma a oferecer um alto grau de confiabilidade durante operação, onde qualquer falha pode tomar proporções de um grave acidente. As especificações para novas ligas de zircônio são bastante restritivas devido a vasta quantidade de informações necessárias para verificação de seu comportamento seguro. As especificações das ligas atualmente utilizadas, são suficientes para a 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 nas diferentes fases.

Na temperatura ambiente, o zircônio apresenta 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). Os parâmetros de rede para o zircônio puro são $a = 0,323$ nm e $c = 0,515$ nm, apresentando uma leve compressão na direção c , com $c/a = 1,593$ enquanto que o valor ideal é de 1,633.

Durante a análise de ligas binárias e ternárias à base de zircônio, foi descoberta acidentalmente, através da contaminação de zircônio com 2,5 % Sn, uma liga que apresentava um bom comportamento à corrosão, denominada por zircaloy-1. Pequenas modificações na sua composição deram origem ao zircaloy-2, que apresenta ferro, cromo e níquel como elementos de liga. Uma variação com baixo teor de estanho (0,25 – 0,5%), denominada por zircaloy-3, nunca foi produzida comercialmente, sendo logo abandonada em favor de uma liga livre de níquel, o zircaloy-4, desenvolvida para diminuir a captura de hidrogênio, e que apresenta uma melhor resistência à corrosão em relação ao zircaloy-2.

Um outro grupo de ligas foi desenvolvido pela então União Soviética usando o sistema binário Zr-Nb. Estas ligas foram utilizadas posteriormente pelo Canadá, em reatores de urânio natural, e moderador de água pesada – CANDU (Canadian deuterium uranium) e possibilitam a obtenção de uma estrutura fina de duas fases que apresenta uma maior resistência.

Atualmente, uma nova liga denominada por “ZIRLO”, tende a substituir as ligas clássicas da indústria nuclear. Esse novo material passa a considerar o oxigênio não mais como uma impureza e sim como um elemento de liga, com a finalidade de aumentar o limite de elasticidade convencional, por solução de reforço. Basicamente ela é composta por Zr – 1Nb – 1Sn – 0,1O e apresenta precipitados do tipo Zr Nb Fe ^[4]. Porém pouco se conhece ainda sobre a liga ternária Zr-Nb-Sn, base do Zirlo, e as informações sobre temperaturas de transformações ainda são bastante contraditórias.

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

Tabela 1 : Elementos de liga do zircaloy-2 e zircaloy-4, em % de massa ^[5]

	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 – 0,24	0,07 – 0,13	-

Os principais elementos de liga do zircaloy-4 (Sn, Fe e Cr), embora não ultrapassem 2% em peso da liga, são os responsáveis pela otimização das propriedades 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 no 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 de Zr- α quando a liga é resfriada abaixo de 835°C.

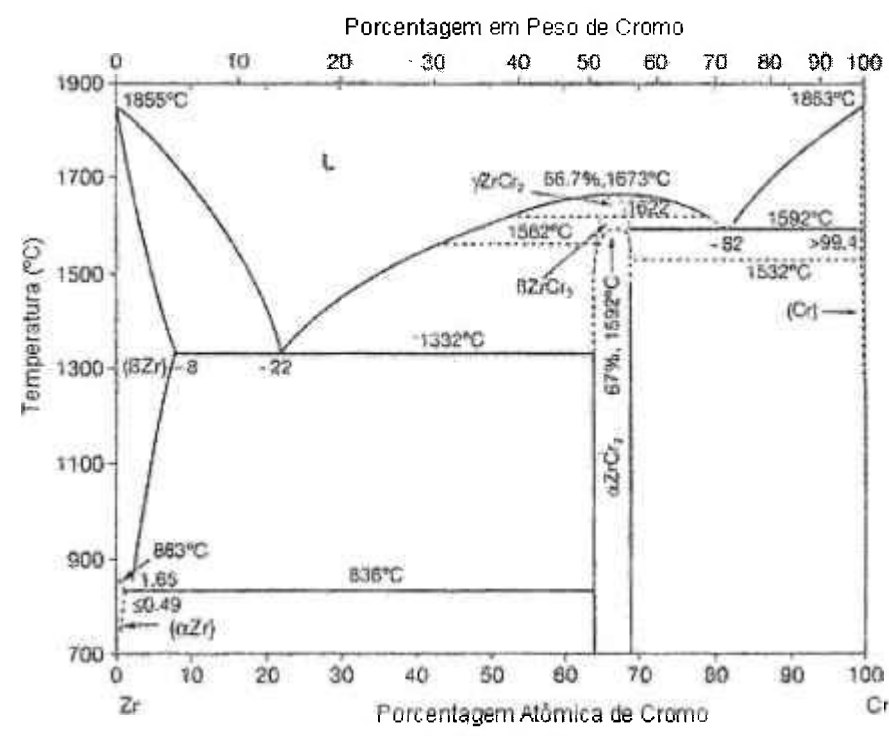
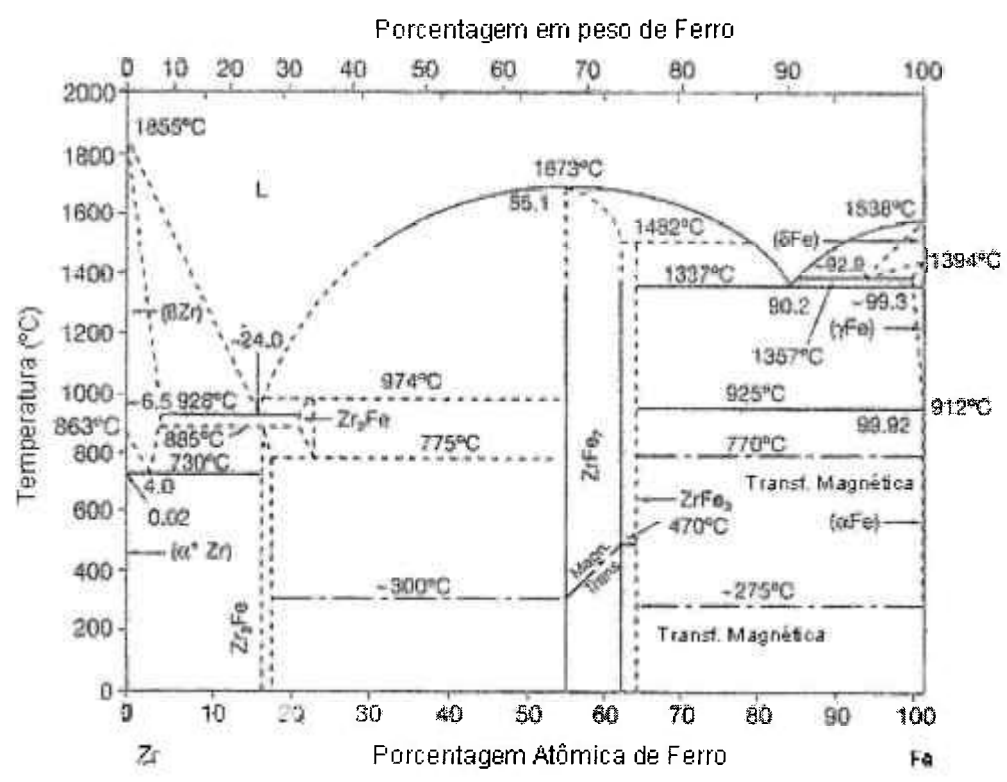


Figura 1: Diagramas de fases: Zr - Fe e Zr - Cr.

O estanho é um elemento α -gênico, ou seja, um estabilizador da fase α , que forma uma solução sólida substitucional nas fases α e β . Quando usado em concentrações compreendidas entre 1,2 e 1,8 %, aumenta a resistência à corrosão, especialmente por abrandar os efeitos deletérios do nitrogênio, na deterioração desse comportamento. Atualmente, através da melhoria dos parâmetros de processamento e do teor de nitrogênio, a utilização do estanho tende a ser menor. Entretanto, ele exerce um certo impacto nas propriedades mecânicas pelo aumento do limite de escoamento em tração; dessa forma, sua composição não pode ser excessivamente reduzida.

O ferro, o cromo e o níquel são considerados elementos β -gênicos. Eles se apresentam em solução sólida na fase β , e formam precipitados na fase α . Em concentrações comuns, são totalmente solúveis na fase β , com temperatura de dissolução entre 835 – 845°C. A solubilidade desses elementos é muito baixa na fase α , correspondendo a 120 ppm para o ferro e 200 ppm para o cromo, para a temperatura de máxima solubilidade.

II - Revisão da Literatura

As partículas de segunda fase desempenham um papel importante nas propriedades do zircaloy-4, sendo responsáveis pelas suas otimizações. Muitos aspectos sobre essas partículas já foram mencionados na literatura e estão sumarizados, divididos por assunto, para melhor ressaltar a influência e importância de caracterizar corretamente tais precipitados.

II.1 - Defeitos

Zircônio, titânio e háfnio, elementos pertencentes ao grupo IV B da tabela periódica, possuem em comum uma estrutura hc em baixas temperaturas e passam por uma transformação alotrópica, apresentando uma fase ccc. Esses metais apresentam anomalias em seu comportamento de difusão, sendo que tanto o zircônio quanto o titânio apresentam o gráfico de Arrhenius para auto-difusão, com uma curvatura mais acentuada que a maioria dos metais ^[6]. Sobre grande parte do intervalo existente da fase ccc, as entalpias de ativação correspondem a metade dos valores previstos pela chamada regra do ponto de fusão e os fatores pré-exponenciais são várias ordens de magnitude menor que aqueles dos metais normais. Dados precisos sobre este assunto são muito pouco produzidos pela dificuldade de crescimento de monocristais, devido a transição alotrópica e ao fato de que a auto-difusão na fase α do grupo IV B ser um processo muito lento.

Ao publicar dados sobre difusão em uma amostra monocristalina, Horvath et al. apresentaram um gráfico de auto-difusão pelo inverso da temperatura cujo comportamento era anômalo, não somente por não ser linear mas também por exibir duas regiões de curvaturas decrescentes, com a diminuição de temperatura, que era de difícil compreensão.

Algumas considerações sobre o tamanho atômico, podem ser um bom indicador para a determinação da razão relativa desses tamanhos entre os elementos envolvidos, e dessa forma tentar determinar o provável mecanismo de difusão, em traçadores de difusão no Zr- α e Ti- α [7]. A experiência mostra que solutos de pequenos raios atômicos podem se dissolver e difundir através da sub-rede intersticial hospedeira, que possui espaçamento de rede relativamente grande e pequenos núcleos de íons. A evidência pode ser elucidada através dos poucos experimentos realizados na área, indicando que, geralmente, o grau de auto-difusão se intensifica com a razão do coeficiente de difusão do soluto para o correspondente coeficiente de auto-difusão, a quantidade de solução sólida de soluto e a diminuição da temperatura.

Poderia se pensar no comportamento não usual dessa auto-difusão no Zr- α em termos do mecanismo de aumento por impurezas, pois os coeficientes de auto-difusão encontrados são cerca de cinco vezes menores que o medido em monocristais, sendo qualitativamente mantido com conteúdos aparentemente maiores de Fe, Co e Ni. As medidas de dependência de temperatura do ^{59}Fe no monocristal Zr- α apresenta uma região de transição (700-830°C) caracterizada por uma energia de ativação muito baixa, em torno de 0,7 eV, para uma temperatura menor que 830°C, sendo que essa energia aumenta rapidamente para valores maiores que 2,0 eV. Tais resultados podem estar relacionados com a passagem do Fe de uma forma essencialmente intersticial para outra, onde também se torna predominantemente substitucional ou formando complexas ligações antes de precipitar.

A recuperação de vacâncias apresenta um resultado análogo pois o valor da energia de migração de vacâncias, aproximadamente igual a 0,7 eV corresponde a metade da prevista para o comportamento normal de vacâncias deduzida para outros metais com estrutura de empacotamento fechado ^[9].

Avaliações sobre as propriedades de auto-intersticiais foram realizadas por M. Fuse ^[9] por meio de simulação por computador, através de métodos dinâmicos. Os intersticiais mais estáveis encontrados localizam-se no centróide de um triângulo aberto no plano basal e em pontos entre átomos vizinhos mais próximos em sucessivos planos basais. Comparando com experimentos de recozimento e retroespalhamento de He⁺ sugerem que esses dois tipos são os mais prováveis candidatos para o auto-intersticial no zircônio hc.

Na difusão rápida de impurezas metálicas em metais os coeficientes de difusão das impurezas são várias ordens de grandeza maior que o coeficiente de auto-difusão do solvente ^[10]. Os fenômenos de difusão rápida de impurezas metálicas em Zr hc e ccc ao serem analisados por dois critérios diferentes de tamanho, o volume molar parcial da impureza em diluição infinita e raios metálicos para coordenação 12 em estado metálico puro, indicam que esses critérios são complementares. e que impurezas metálicas em Zr-hc podem ser prontamente classificadas em substitucionais ou intersticiais em função do tamanho atômico. Esse mesmo comportamento não pode ser verificado no Zr ccc devido a uma situação que possivelmente está relacionada a uma flexibilidade da rede ccc.

É importante reconhecer que muitas das características (e problemas) que definem a difusão atômica no Zr- α estão diretamente relacionadas a três características intrínsecas do metal ^[11]. A primeira é que a estrutura cristalina (hc) é anisotrópica ($c/a = 1,59$). A segunda está relacionada com o fato de que

a fase α do zircônio é estável apenas abaixo de 863°C, após o que se transforma em fase β ccc, onde a temperatura de transformação é equivalente a 0,6 T_f da fase α . A terceira é que o Zr- α é relativamente um metal de estrutura aberta, no sentido de que tem uma grande separação interatômica e raios de núcleos iônicos relativamente pequenos.

Segundo Hood, o estanho tem um efeito dramático em danos de radiação no zircônio e os componentes da liga aparecem para retardar a migração de vacâncias em altas temperaturas e estabilizar agrupamentos de vacâncias. Se os princípios para descrever os efeitos de soluto em danos de irradiação no zircaloy-2 e ligas Zr-Sn são apropriados, é possível antecipar um bom comportamento a irradiação para ligas de zircônio com elementos substitucionais de baixo ponto de fusão cuja solubilidade sólida no Zr- α pode ser apreciável em altas temperaturas, mas que podem diminuir para temperaturas mais baixas (operação do reator). Alguns solutos apropriados para investigação podem ser : Mg, Al, Sn e Sb.

Deve-se também prestar atenção ao fenômeno de ordenamento de bolhas em zircônio ^[12], enfatizando que ele sugere, como excelente evidência, que a difusão é anisotrópica em zircônio, especificamente a difusão bi-dimensional auto-intersticial. A aparente uniformidade das bolhas ordenadas no titânio e zircônio, é imposta pela alta densidade de cavidades, sendo também importante notar que a geometria da rede de bolhas no zircônio, especificamente, requer difusão auto-intersticial bi-dimensional.

Na maioria das aplicações de engenharia, o zircônio é usado na forma policristalina, o que acentua a influência dos contornos de grão em diversos fenômenos ^[13]. Ao contrário do vagaroso processo de auto-difusão, átomos do soluto com raios iônicos relativamente pequenos como Fe, Co e Ni difundem cerca de 8 ordens de magnitude mais rápido que os átomos hospedeiros. Essa grande diferença pode ser explicada pelo fato que diferentes mecanismos de

difusão estão operando, como por exemplo, um mecanismo de forma intersticial em contraste com o mecanismo de vacância.

Do ponto de vista da difusão em contorno de grão, o Zr- α é um material complicado por várias razões: temperatura de recuperação limitada devido a transição de fase hc-ccc, segregação de impurezas levemente solúveis mas inevitáveis (Fe, Ni, etc.), dependência não-linear de temperatura da difusão volumétrica, anisotropia de difusão, etc.

As fases hc de Zr e Ti são excelentes candidatos para uma investigação mais detalhada de transições pré-martensíticas em contornos porque, a auto difusão no contorno de grão (CG) pode ser claramente medida acima da temperatura de transição de fase, que por exemplo é muito difícil no Fe- α devido ao coeficiente de difusão ser muito maior em temperatura de transição de fase.

A auto difusão em contorno de grão no Zr- α foi medida entre 346-854°C. A evolução da difusibilidade no contorno de grão é complicada pelo fato de que a auto difusão interna em baixas temperaturas na fase hc é aumentada pelas discordâncias. As investigações MET das amostras revelam uma fina estrutura de sub-grãos construídas por paredes de discordância que não podem ser recozidas na fase hc. Esse grande conteúdo de discordâncias aumenta consideravelmente a difusão no interior, se o caminho médio for maior que o espaçamento médio das discordâncias.

Do conjunto total de dados conclui-se que a auto-difusão em CG no Zr- α ocorre por um mecanismo de vacância. Perfis de difusão em contorno de grão não usuais foram observados em baixas temperaturas e pouco abaixo da temperatura de transição de fase para a estrutura ccc. No intervalo de baixa temperatura, a enorme segregação e precipitação do ferro e outras impurezas

instáveis de baixa solubilidade sólida no Zr- α , parecem bloquear o fluxo do traçador nas fronteiras em junção tríplice de contorno de grão.

O aumento observado da difusibilidade no CG em experimentos pouco abaixo de $T_{\alpha/\beta}$ é tentativamente relacionado a uma mudança na estrutura do CG com um precursor da transição de fase estrutural do interior do cristal. Evidências nos efeitos estruturais em CG anterior a transição martensítica do interior já foi relatada na literatura e está requerendo investigar tais efeitos por experimentos de difusão em CG que forneçam uma ferramenta muito sensível para detectar possíveis processos pré-martensíticos em CG. Neste contexto, o Zr- α e o Ti- α são materiais muito apropriados.

Do ponto de vista da pesquisa básica na fase hc do grupo IV de metais, entretanto, o Hf- α seria o melhor indicado, pois a transição de fase ocorre em uma temperatura muito mais próxima da temperatura de fusão, que facilita o recozimento de discordâncias, solubilidade sólida e os experimentos de difusão podem ser realizados sobre um intervalo de temperatura extremamente grande.

II.2 - Precipitados

Diferentes compostos de zircônio e elementos de liga são precipitados na matriz durante tratamentos térmicos. As fórmulas gerais para os componentes intermetálicos em zircaloy são $Zr_2(Ni, Fe)$ e $Zr(Cr, Fe)_2$.

A razão Fe/Cr desses precipitados é a mesma que a da composição nominal da liga, para o zircaloy-4. Entretanto, para o zircaloy-2, devido a partição do ferro entre dois diferentes tipos de fases intermetálicas, a relação

entre a composição nominal e a composição dos precipitados cobre um vasto intervalo da razão Fe/Cr no $Zr(Cr, Fe)_2$, e Fe/Ni no $Zr_2(Ni, Fe)$.

O tamanho dos precipitados influencia as propriedades das ligas, principalmente a taxa de corrosão. Em zircalloys usados nos reatores PWR, uma melhor resistência à corrosão uniforme é obtida na presença de precipitados maiores. Nos reatores BWR, se obtém uma melhor resistência às formas localizadas de corrosão, se o material apresentar precipitados pequenos, muito bem distribuídos^[14].

Um esquema, proposto por Chemelle^[15], para identificar partículas de segunda fase em zircaloy-2 é apresentado na figura 2, onde são classificadas de acordo com a morfologia e tamanho. Os precipitados são divididos em duas categorias compostas por partículas contendo Zr – Ni – Fe e Zr – Cr – Fe. As partículas relacionadas como sendo do tipo 1, 2 e 3, se referem aos precipitados que possuem Ni em sua composição, portanto não podem ser encontradas em zircaloy-4, uma liga livre de níquel. Dessa forma, segundo o esquema, as partículas do tipo 4, 5, 6 e 7 são as que podem ser correlacionadas com as precipitações em zircaloy-4.

As partículas classificadas como sendo do tipo 4, possuem forma esférica e tamanho entre 0,2 e 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 retangular, seus tamanhos estão compreendidos num intervalo de 0,4 – 0,6 μm e exibem uma estrutura com maclas e falhas de empilhamento. As partículas maiores, ovaladas e que algumas vezes apresentam formas levemente angulares são denominadas como partículas do tipo 6 e possuem tamanho médio entre 0,6 e 1,0 μm . Aglomerados também são encontrados, compostos por até cinco partículas. Eles estão classificadas no esquema como sendo partículas do tipo 7, e são invariavelmente formados por dois diferentes tipos de precipitados,

sendo o central do tipo 2 (Zr-Ni-Fe), circundado por um ou mais precipitados do tipo 5 (Zr-Cr-Fe).

Todo o ferro presente na liga está dividido entre esses tipos de precipitados e nenhuma partícula ferro-zircônio foi encontrada.

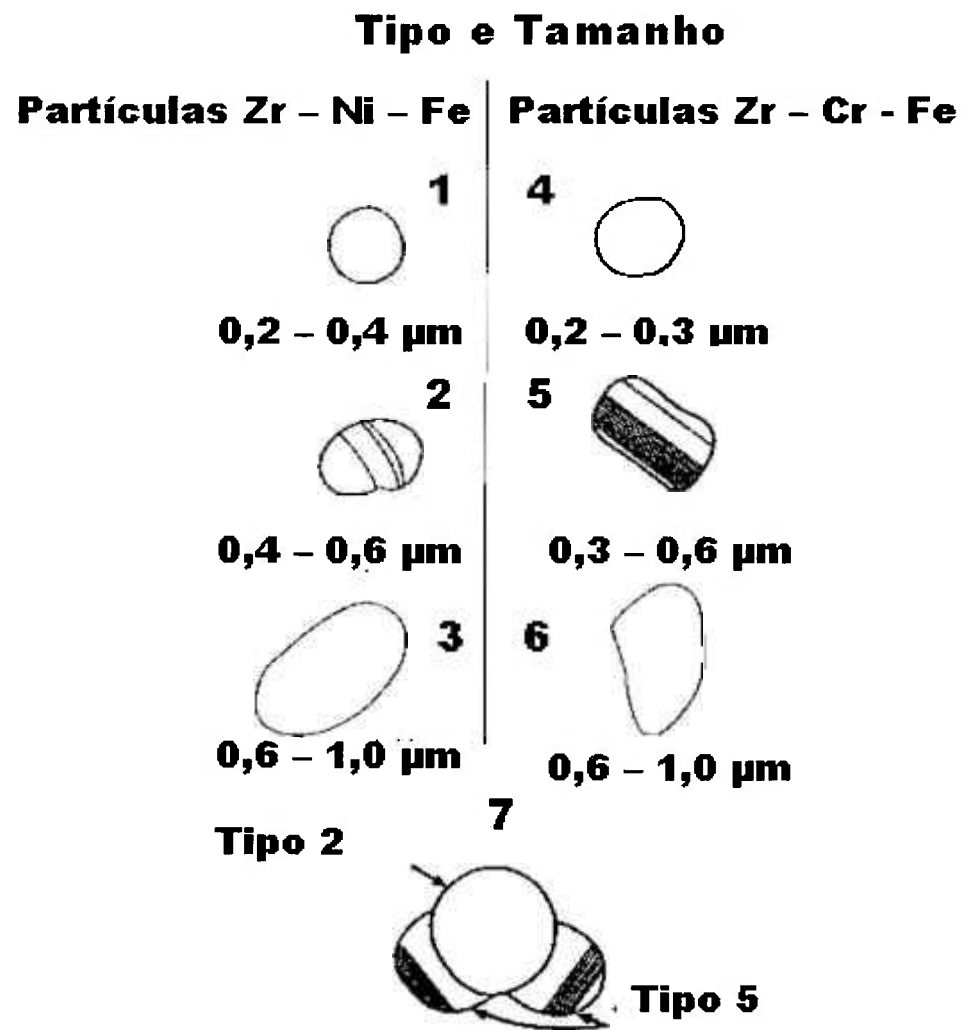


Figura 2: Esquema proposto por Chemelle para classificar partículas de segunda fase em zircaloy-2

Vários autores relatam a observação de partículas de segunda fase em zircaloy-2 e zircaloy-4. Os precipitados que já foram 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. O intermetálico $ZrCr_2$ pode apresentar dois tipos de estrutura: a fase de Laves do tipo C14 (hexagonal) e a fase de Laves do tipo C15 (cúbica). Uma transição da estrutura C14, em baixas temperaturas para a estrutura C15, ocorre numa temperatura entre 900 – 994°C. Pelo diagrama de equilíbrio Zr-Cr, o protótipo tipo C15 $ZrCr_2$ (cfc) é uma modificação à baixas temperaturas, e o $ZrCr_2$ tipo C14 é a fase em alta temperatura. Embora a estrutura C14 não seja a fase mais estável em baixas temperaturas, ela é retida na temperatura ambiente pelo fato da transformação para a estrutura C15 ser muito lenta.

O equilíbrio entre essas duas estruturas depende da razão Fe / Cr, que segundo uma regra empírica proposta por Shaltiel et al.^[16] (1976), em estudos sobre absorção de hidrogênio para fases de Laves pseudobinárias, determina que a estrutura cristalina de $Zr(Fe_x, M_{1-x})_2$, com $M=V, Cr$ e $0 < X < 1$ se altera de acordo com a composição, passando de uma estrutura cúbica do tipo $MgCu_2$, para uma estrutura hexagonal e tornando novamente a ser cúbica. A fase será hexagonal para $0,25 \leq x \leq 0,8$ e cfc para $x > 0,9$, ou $x < 0,1$. Dessa forma, tanto a estrutura hexagonal quanto a cfc do $ZrCr_2$ podem ser encontradas em temperatura ambiente no zircaloy-4.

As divergências quanto ao intervalo de temperatura onde as fases cúbica e hexagonal são estáveis, decorrem da dificuldade em identificar precisamente a estrutura cristalina dos precipitados usando somente o padrão de difração eletrônico. Isto se enquadra perfeitamente às fases de Laves cujos padrões de difração podem ser indexados tanto como estrutura cúbica quanto como hexagonal^[17]. A transformação da fase hexagonal para a fase cúbica de Laves C15 foi estudada usando dados de relação de orientação obtida por

padrão de difração eletrônico e deslocamento dos átomos de zircônio que podem ser necessários para a formação de um arranjo do tipo hc no Zr- α para arranjo tipo diamante cúbico da fase de Laves C15.

Através desse estudo concluiu-se que, a fase de Laves cúbica C15 $Zr(CrFe)_2$ mostrou ser a fase mais estável no zircaloy-4, usando zona de Laue de alta ordem e uma série de experimentos de difração eletrônica. Essa fase exibe uma relação de orientação com a matriz Zr - α do tipo $(110)_L // (0001)_\alpha$, $[001]_L // [11\bar{2}0]_\alpha$. Com a nucleação e o crescimento dos precipitados ao longo de uma certa direção em relação a matriz, e com a diferença entre os parâmetros de rede, os precipitados exibem nítidas falhas de empilhamento ao longo da direção $[001]$. Baseado na relação de orientação e nas estruturas com defeito, Meng deduz que a formação das fases de Laves C15 é um processo de deslocamento de átomos e que os precipitados se apresentavam parcialmente coerentes com a matriz.

Comparando os resultados até aqui obtidos com os de um liga Zr-1,15 % Cr – 0,1 % Fe (porcentagem em peso), Meng et al.^[18] encontram que, como no zircaloy-4 que contém precipitados similares, os precipitados $Zr(Cr,Fe)_2$ podem ter estrutura C14 ou C15, além de poderem conter falhas de empilhamento. Pela análise dos precipitados $Zr(Cr,Fe)_2$ na liga Zr-Cr-Fe por microscopia eletrônica, foram encontradas maclas, discordâncias e falhas de empilhamento. Medidas do tamanho dos precipitados indicam precipitação controlada por difusão para precipitados esféricos, e comparando os dados de orientação entre a fase de Laves e a matriz Zr- α - $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_L // (11\bar{2}0)_\alpha$, $[110]_L // [0001]_\alpha$ - conclui-se que é similar ao modelo para zircaloy-4 e a transformação do Zr- α para $Zr(CrFe)_2$.

Com a finalidade de identificar e medir a composição dessas partículas de segunda fase, D. Arias et al.^[19] analisou amostras de zircaloy-2 e zircaloy-4 que foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos de longa duração. O

precipitado $Zr(Cr, Fe)_2$ foi encontrado em ambas ligas, sendo que em zircaloy-2 foram encontrados precipitados grandes, e precipitados do tipo $Zr_2(Ni, Fe)$.

Através dos dados obtidos com os tratamentos térmicos realizados, conclui-se que a composição média dos precipitados em zircaloy-2 é igual a $Zr(Cr_{0,55}, Fe_{0,45})_2$ e $Zr_2(Fe_{0,60}, Ni_{0,40})$ e a composição limite como sendo $Zr(Cr_x, Fe_{1-x})_2$ com $x = 0,45$ e $0,63$ e $Zr_2(Fe_y, Ni_{1-y})$ com $y = 0,53$ e $0,67$ respectivamente, sendo que o valor médio coincide com a estimativa de Chemelle. A composição média dos precipitados é $Zr(Cr_{0,58}, Fe_{0,42})_2$ par o zircaloy-4 e a composição limite $Zr(Cr_x, Fe_{1-x})_2$ com $x = 0,09$ e $0,63$ respectivamente. A variedade de composição de precipitados é atribuída aos diferentes tratamentos térmicos sofridos pelas ligas durante o processamento metalúrgico e pode ser entendido se for considerado o diagrama de fase ternário.

A análise de padrões de difração, realizadas em amostras de zircaloy-2 por Meng et al. ^[20] confirmam a presença de precipitados Zr_3P , que possuem uma estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a = 1,080$ nm e $c = 0,5410$ nm. Sabe-se que o zircaloy-4 contendo mais que 200 ppm de fósforo é mais frágil que a liga padrão zircaloy-4.

Os precipitados geralmente encontrados em zircaloy-2 são também do tipo Zr_2Ni ou $ZrCr_2$ com o ferro substituindo o níquel e/ou cromo. Entretanto acredita-se que este seja o primeiro relato do precipitado Zr_3P em zircaloy contendo níveis normais de impurezas de fósforo. O fato de que precipitados Zr_3P maiores são formados em quantidades observáveis em zircaloy-2 contendo somente 5 ppm de P, sugere que níveis de fósforo devem ser monitorados, a fim de evitar a presença dessas partículas maiores e seus possíveis efeitos adversos no comportamento à corrosão.

A outra diferença previamente encontrada é que precipitados tipo Zr_2Ni parecem ter uma estrutura com espaçamento de grupo $I4/mmm$ melhor que $I4/mcm$ previamente relatado. Isso pode ser possível devido ao fato de que precipitados não são na verdade Zr_2Ni , mas sim $Zr_2(Fe_{0,4-0,5}, Ni_{0,6-0,5})$, ou seja eles incorporam uma fração significativa de ferro. Entretanto, o intermetálico binário Zr_2Fe é relatado como tendo a estrutura $CuAl_2$, ou seja grupo espacial $I4/mcm$. Um exame detalhado de resultados de difração de raio-x para Zr_2Fe revela várias inconsistências incluindo a reflexão 301 que pode estar ausente para $I4/mcm$ mas que é relatado junto com a reflexão 310 em espaçamento intermediário entre 310 e 301. É possível entretanto, que enquanto os intermetálicos binários Zr_2Ni e Zr_2Fe se formem com o grupo espacial $I4/mcm$ o intermetálico ternário $Zr_2(Ni,Fe)$ possa se formar com outra estrutura. Quando se examina as razões c/a para diferentes estruturas, pode-se ver que o valor médio para $Zr_2(Fe_{0,4-0,5}, Ni_{0,6-0,5})$ ou seja, $c/a = 0,811$, está próximo aquele relatado para Zr_2Ni ($c/a = 0,8121$), mais significativamente menor que para Zr_2Fe , ou seja a razão $c/a = 0,858$. Assim, a distorção tetragonal produzida por $(Fe + Ni)$ é maior que aquela produzida por Fe sozinho, e da mesma ordem que para Ni sozinho.

A cinética do crescimento de partículas de segunda fase deve ser conhecida a fim de controlar o crescimento da camada de óxido ^[21]. A seqüência de processamento padrão de zircaloy para utilização em reatores nucleares compreende a têmpera da fase β seguido pelo tratamento termomecânico no campo α +precipitado, indo para um produto onde ambas formas alotrópicas estão simultaneamente presentes. Têmpera dos campos α ou $\alpha+\beta$ produzem principalmente precipitados cúbicos, enquanto após longo tempo de recozimento na região acima do campo α +precipitado, a forma hexagonal se torna a fase majoritária. O primeiro estágio de crescimento dos precipitados envolve um período de nucleação, seguido por crescimento de núcleos conforme a supersaturação da matriz diminui. Durante o segundo estágio, o sistema tende a minimizar a energia livre pela redução da área da

interface precipitado/matriz. Isto é alcançado pela dissolução das partículas menores e o crescimento das maiores.

A precipitação após t β é rápida (menos que 1 min a 600°C), e a taxa de crescimento controla o tamanho desses precipitados na microestrutura final. Para se conhecer a distribuição final desses precipitados é preciso considerar todos os passos dos tratamentos térmicos que antecedem a t β . Vários parâmetros foram propostos para essa avaliação, denominada CAP (Cumulative Annealing Parameter), baseados na energia de ativação de recristalização ou comportamento a corrosão.

A comparação entre distribuição de tamanho experimental e teórico tem mostrado que o mecanismo de crescimento segue cinética de segunda ordem. Um novo conceito chamado SOCAP (Second Order Cumulative Annealing Parameter) é proposto para quantificar a evolução do tamanho do precipitado, levando-se em conta o tempo e a temperatura:

$$D^3 - D_0^3 = [(K / T^2) \exp (-Q / R T)] t$$

com $K = 1,11 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^2$ e $Q / R = 18.700 \text{ K}$, para o padrão de processamento de zircaloy-4.

Os parâmetros CAP não são suportados por qualquer lei teórica, ao contrário do SOCAP que está totalmente baseado em teorias de cinética de crescimento de precipitados. Havendo portanto, uma correlação entre tamanho de partículas e resistência à corrosão, a utilização de parâmetros SOCAP é mais apropriada que a CAP para tais correlações.

Precipitados com tamanho muito pequeno geralmente não são levados em conta quando se avalia a distribuição de tamanho, a fração volumétrica e a composição, pois essas informações não são facilmente obtidas através dos

meios usuais como MEV e MET. Para ter acesso a essa informação Uno et al.^[22] analisaram amostras de zircaloy-2 e zircaloy-4 através da técnica de SAXS (Small Angle X-ray Scattering), para confirmar a presença desses pequenos precipitados.

Os compostos intermetálicos do tipo das partículas de segunda fase em zircaloy-4, $Zr(Fe_{1-x}, Cr_x)_2$, geralmente tornam-se ferromagnéticos em baixas temperaturas, quando $x < 0,2$. A estimativa do tamanho dessas partículas para o zircaloy-4, em várias condições, foi avaliada como sendo da ordem de 10 nm de diâmetro, sendo confirmada por esta técnica. Essa informação não pode ser obtida para o zircaloy-2 devido as propriedades não magnéticas desses precipitados.

Contraopondo a idéia da necessidade de analisar pequenos precipitados através de técnicas específicas e obter a distribuição de tamanhos em escala nanométrica, Crépin et. al.^[23], analisam a precipitação dos elementos β -gênicos Fe, Cr e Ni, em amostras de zircônio comercial, utilizando apenas duas escalas de observação: MEV e MET. Segundo esses autores, através dessas técnicas é possível caracterizar totalmente a localização, morfologia, distribuição, composição química e orientação cristalográfica dos precipitados na matriz de zircônio.

As observações revelam a presença de uma fase monocristalina quase contínua, devido a precipitação dos elementos β -gênicos nos contornos de lamelas. A morfologia pode ser comparada a de uma rede de precipitados com tamanho da ordem de vários micrometros, ligados por pontes estreitas com tamanho em torno de 700 nm, o que explicaria o porque dos danos aparecerem para deformações baixas da ordem de 3% e sempre localizadas ao longo dos contornos.

Segundo Erwin et. Al.^[24], não há ainda uma boa estimativa da fração volumétrica de partículas intermetálicas no interior das ligas como uma função de tratamento térmico, e de como esse tratamento térmico altera a fração volumétrica e a fluência das ligas de zircônio. Devido a quantidade muito pequena de elementos de liga na matriz, a fração volumétrica de partículas de segunda fase é muito pequena (0,2 – 0,4%), o que dificulta sua detecção e quantificação. Através de estudos realizados no interior do material, utilizando fonte de radiação síncrotron, foi possível confirmar a presença dessa pequena quantidade de partículas de segunda fase e acompanhar o crescimento cinético dos precipitados com o aumento dos valores CAP, o que possibilita um estudo mais detalhado sobre crescimento de precipitados e envelhecimento no interior de ligas recozidas ou em condições de irradiação.

II.3 – Corrosão sob Tensão (CST)

O trincamento por corrosão sob tensão (CST) é a degradação de um metal sob a ação combinada de corrosão química e tensões mecânicas. Uma ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo pode ocasionar fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas. Neste caso, a corrosão global geralmente é muito pequena, mas o material fratura por efeito de uma fissura macroscopicamente aguçada e estreita, numa direção perpendicular ao eixo da tensão principal de tração.

Uma característica importante de CST é que, praticamente, não se observa perda de massa do material, que permanece com bom aspecto até que a fratura ocorra. O tempo necessário para que aconteça CST fraturante em um dado material metálico depende da tensão, da concentração ou meio corrosivo, da temperatura, da estrutura e da composição desse material.

As varetas combustíveis de zircaloy, dentro do ambiente de um reator nuclear, sofrem a ação de produtos de fissão em sua superfície interna. A presença desses produtos pode levar a trincamentos atribuídos a corrosão sob tensão quando um aumento repentino de potência e, portanto, de temperatura ocorrer em serviço. O iodo e seus compostos, mesmo não sendo positivamente identificados, podem ser representativos das espécies quimicamente agressivas, que levam a CST devido a similaridade entre as morfologias de superfícies de fratura dos encamisantes de elementos combustíveis que trincaram e os testes de fratura CST realizados em laboratórios sob uma atmosfera de iodo^[25].

Os contornos de grão e as intersecções de linhas de escorregamento grosseiras são regiões importantes de início de trincas desde que, deformações não homogêneas sejam induzidas por concentração local de tensão. Nos monocristais de zircônio- α , que possuem comportamento plástico anisotrópico, o número de sistemas de deslizamento ativo é limitado se for comparado ao dos metais ccc e cfc. Dessa forma a influência da orientação cristalográfica na deformação plástica de grãos individuais é bastante significativa, fazendo com que a incompatibilidade de tensão local nos contornos de grão seja maior do que a esperada em muitos materiais isotrópicos.

T. Kubo et al. ^[26] para estudar o efeito da orientação cristalográfica na deformação plástica e início de CST nas ligas de zircônio, utilizou a técnica de pites de corrosão, que observa através de um microscópio a forma desses pites na superfície da amostra por meio de um ataque eletrolítico, em condições apropriadas, antes e após o teste em atmosfera de iodo. Nos metais hc eles apresentam as formas retangular e hexagonal.

Os resultados mostram que o zircaloy-2 foi o mais suscetível a CST que o zircônio e falhou com uma deformação plástica menor. Os grãos com maior

valor do ângulo (θ) entre o eixo-C e o eixo de tensão possuíam orientação mais favorável ao deslizamento prismático e apresentavam maior deformação plástica do que aquelas direções de deslizamentos primários de grãos vizinhos, que quase coincidem com o contorno de grão.

A posição de início das trincas transgranulares geralmente coincidem com a intersecção de deslizamento e contornos de grão e sempre se estendem nas vizinhanças dos grãos orientados desfavoravelmente para a operação de deslizamento prismático. Essa início se dava preferencialmente em contornos de grão onde a orientação cristalográfica relativa era grande entre grãos adjacentes, o que indica que ele era causado pela concentração de tensão devido a incompatibilidade de deformação naquele contorno de grão.

O processo de CST nos tubos encamisantes, segundo Williford ^[27], pode ser dividido em quatro etapas: nucleação de microtrincas, início de trinca, crescimento da trinca e ruptura do encamisante. O início da nucleação ocorreria com a criação de uma pequena falha na superfície ou com o aumento de uma região que contivesse um defeito e cujo crescimento pudesse ser descrito por mecanismos de fratura contínua. Embora esse processo esteja as vezes associado a reações químicas localizadas, ele é preferencialmente abordado assumindo-se falhas pré existentes. O início da trinca se dá quando houver um acúmulo de defeitos na ponta da trinca crítica antes dela iniciar o estágio de crescimento ativo, o que pode ser considerado tanto para o crescimento ativo de uma pequena trinca, quanto para o reinício do crescimento ativo de uma trinca previamente detida por um crescimento finito. O crescimento da trinca se refere ao processo onde a trinca está avançando ativamente através do material, e a ruptura descreve o ponto de instabilidade onde a secção restante da rede falha em seguida, de forma instantânea.

Muitos modelos tentam explicar o processo de formação das trincas em varetas de zircaloy atendo-se entretanto principalmente ao modo de

crescimento e propagação das trincas, ou então na sua nucleação para o caso de um material perfeitamente isento de defeitos. O modelo proposto por Williford trata do processo de nucleação próprio das trincas de um ponto de vista mecanicista que descreve as características de fratura intergranular associada com muitos pontos de falha CST no sistema zircaloy-iodo, limitando-se a descrever a nucleação de microtrincas ao longo de um único contorno de grão próximo a superfície, utilizando equações baseadas no conceito de fluência térmica, que permite descrever continuamente o conceito limiar de nucleação de microtrincas através de tensão e mudanças induzidas quimicamente nos expoentes característicos dessas equações.

O tetraiodeto de zircônio (ZrI_4) foi selecionado como agente fragilizante devido a estudos anteriores que mostram que indicações de fenômenos de superfície, independentes do tempo, podem ser dominantes para o ZrI_4 em pontas de trincas e o tetraiodeto produz a mais alta mudança aparente de energia livre em experimentos de laboratórios, além da disponibilidade de dados que permite desenvolver o modelo quantitativo. Essencialmente a nucleação de microtrincas na superfície é descrita por uma nucleação de vazios ao longo de um contorno de grão, tal que a microtrinca pareça se propagar. Existem dois modelos para o crescimento de cavidade: um que é controlado por uma lei de potência e outro pela difusão. O primeiro está sujeito a deformação por fluência (deformação lenta sob tensões constantes) da matriz metálica em volta da cavidade, o mesmo não acontecendo para o segundo modelo.

Outro aspecto a ser considerado é o efeito das partículas intermetálicas no início de CST em ligas de zircônio. Essas partículas são reconhecidas como locais importantes de início de trinca por fratura frágil em muitos materiais de engenharia ^[28].

O oxigênio e o ferro são as principais impurezas no zircônio e usualmente suas concentrações em peso são quase equivalentes. Acredita-se que o oxigênio intersticial afeta as propriedades mecânicas mais que o ferro, que é um soluto substitucional. A suscetibilidade do zircônio a CST aumenta significativamente com o conteúdo de ferro, pois mesmo pequenas quantidades de ferro no zircônio formam as partículas intermetálicas enquanto que o conteúdo de oxigênio pouco efeito tem sobre ele.

A probabilidade de início de trinca é dependente da quantidade total de partículas e esse número, além do tamanho das partículas encontradas em zircaloy, aumenta com o conteúdo de ferro.

Ao estudar o efeito da distribuição de partículas em CST, em ligas de zircônio, T. Kubo et al. ^[29] concluem que a suscetibilidade a CST aumenta com a fração volumétrica das partículas nos contornos de grão e que as partículas dentro dos grãos tem pouco efeito nessa suscetibilidade. As trincas transgranulares propagam-se rápido o suficiente para causar em pouco tempo fragilização por fratura sob tensões suficientemente grandes em ambiente agressivo. A frequência de trincas transgranulares aumenta com a fração volumétrica de partículas no contorno de grão, enquanto que a de trincas intergranulares aumenta com o espaçamento entre partículas no contorno de grão.

As ligas zircaloy-2 e zircaloy-4, de resistência moderada dentro de ambiente de reatores tipo LWR, apresentam propriedades mecânicas altamente anisotrópicas e, essa anisotropia se mostra como uma função de adições substitucionais e microestruturas desenvolvidas durante seu processamento. Para estudar a relação entre estrutura e propriedade, Wadekar et al. ^[30], submeteram cinco ligas de composições variadas, a seis tratamentos térmicos diferentes e concluem que o máximo de resistência a corrosão é obtida quando a segunda fase produzida pelos elementos de liga

está presente como partículas distribuídas uniformemente com um diâmetro máximo da ordem de 0,1 até 0,2 μm .

II.4 - Efeitos da Irradiação

A análise de componentes de zircaloy, submetidos a fluência típica de neutrons durante o tempo, em temperaturas típicas, de operação de reatores, observadas por Gilbert et al. ^[31] através de SAD, mostra que muitas partículas se tornam total ou parcialmente amorfas. Partículas tidas como parcialmente amorfas são observadas em materiais irradiados em cerca de 300°C sob fluência da ordem de $5 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$. A transformação cristalino-amorfo é acompanhada por uma mudança de volume, resultando em uma deformação plástica local e, para essas partículas, ocorre uma redução na concentração de Fe.

A natureza dessas partículas intermetálicas após irradiação pode ser entendida em termos de uma temperatura de transição cristalino-amorfo para compostos intermetálicos irradiados. Isto mostra que para essas partículas existe uma faixa de temperaturas intermediárias onde a difusão de componentes individuais, alterando a composição local, é o fator principal de controle para a transformação. A difusão pode ocorrer por vacância (inverso do efeito Kirkendall) ou por mecanismo intersticial, onde o Fe parece ter maior mobilidade que o Cr.

Muitas tentativas de explicação desse fenômeno são dadas ^[32], como aquela relacionada a energia livre, determinando que em qualquer sistema de ligas, uma transformação espontânea para o estado amorfo ocorra quando a energia livre total do defeito do estado cristalino se torne maior que a do estado amorfo. Outra explicação seria a que envolve o conceito de densidade

crítica de defeitos, ou seja, quando a densidade de defeitos acumulada durante a radiação exceder a densidade crítica, a transformação ocorre. O termo "defeito" inclui defeitos pontuais, agregação de defeitos e defeitos de estrutura, sendo entretanto dependente da radiação e da estrutura cristalina original. O defeito desenvolvido através de dose, durante a radiação é dependente da temperatura. A concentração de defeitos do estado estável é baixa e nunca pode alcançar a densidade crítica de defeito para transformação amorfa em alta temperatura, onde os defeitos podem recozer rapidamente. Em baixas temperaturas, a imobilidade de defeitos resulta em um acúmulo concentrado de defeitos, o que torna possível alcançar a densidade crítica de defeito para transformação amorfa. Outro critério para transformação amorfa está baseado na ionicidade (grau de ligações interatômica e iônicas em um composto intermetálico) e na temperatura de recristalização. Para um sistema com uma ionicidade menor que 4 e uma temperatura de recristalização para a fase amorfa maior ou igual a $0.3T_f$, o material está preparado para se tornar amorfo sob irradiação. Sistemas de ligas com a solubilidade limitada ou um intervalo de composição próximo, mostra uma tendência maior para transformação amorfa durante irradiação. Essa correlação entre solubilidade de liga e transformação amorfa nasce com o conceito de densidade crítica de defeito. Se o sistema de ligas apresentar solubilidade limitada, ou nenhuma, terá um baixo valor de densidade crítica de defeitos desde que a energia livre aumente gradualmente em composição fora da estequiometria.

Através de estudos de MET, verifica-se que a irradiação de neutrons a 290°C causa amorfização do precipitado $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$, no zircaloy α , recristalizado. A transformação amorfa começa na periferia do precipitado a um fluxo de $1 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$. A espessura do anel amorfo aumenta conforme o fluxo aumenta. O esgotamento do Fe observado conforme esses precipitados se tornam amorfos é atribuído à dissolução do soluto induzida por radiação.

M. Griffiths et al. ^[33], ao submeterem amostras de zircaloy-2 e zircaloy-4, para serem irradiadas em cinco diferentes reatores, com fluência em um intervalo de $(0,5 - 8,5) \times 10^{25} \text{ n m}^{-2}$ e em temperaturas com intervalo entre 80 e 400°C, verificaram que as partículas intermetálicas $\text{Zr}_2(\text{Ni,Fe})$ e $\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$ em zircaloy-2 e 4 passam por mudanças de fase e morfologia durante a irradiação de neutrons, de acordo com a temperatura observada. Em temperaturas abaixo de 80°C, ambas se tornam amorfas. Em temperaturas entre 250 e 330°C, as partículas $\text{Zr}_2(\text{Ni,Fe})$ permanecem cristalinas enquanto que as partículas $\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$ se tornam amorfas. Essa transformação depende da composição local no interior da partícula e ocorre quando o conteúdo relativo de Cr é maior ou há uma depleção do soluto abaixo do valor estequiométrico. Entretanto, em altas temperaturas (370-440°C) ambas partículas sofrem dissolução induzida por radiação. A redistribuição dos elementos de liga resultam na formação de precipitados na matriz e nos contornos de grão e a morfologia de cada tipo é determinada pela sua composição. Os precipitados ricos em Sn também se formam nessas temperaturas e provavelmente são resultantes da difusão acelerada pela irradiação.

Segundo Yang ^[34], a transformação amorfa do intermetálico $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ se inicia na periferia do precipitado. Em fluências acima de $12 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$, todos os precipitados se tornam amorfos. A dissolução dos precipitados começa tão cedo quanto o processo de transformação amorfo e é altamente orientada ao longo da direção *a*.

Um recozimento após irradiação do zircaloy-4 α recristalizado, a 560°C resulta em nucleação da fase "zeta" (Zr-Fe) no contorno do grão. Os precipitados amorfos induzidos por irradiação não são afetados pelo recozimento a 560°C. A recristalização dos precipitados amorfos ocorre durante recozimento após irradiação a 750°C, e esses precipitados são fases de Laves $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ com intervalo de tamanho de 10 a 60 nm.

Ao analisar amostras de zircaloy-4 sujeitas a irradiação com prótons, Kai et al.^[35] encontram precipitados $Zr(Cr,Fe)_2$, tanto hcp, fase de Laves do tipo C-14, quanto cfc, tipo C-15. Isso indica, segundo eles, que a irradiação aumenta ou induz a formação de fase C-15 cfc. O precipitado tipo C-14 é estável somente acima de sua fusão congruente à 1673°C e 66.7 at% Cr; C-14 transforma em C-36 em torno de 1622°C, e por sua vez C-36 transforma congruentemente para C-15 em cerca de 1592°C em torno de 67 at% Cr.

A razão de resfriamento após recozimento β a 1050°C por 1h mostrou uma grande influência na microestrutura do zircaloy-4. A irradiação com próton aumenta a dissolução dos precipitados finos metaestáveis $ZrFe_2$ (cfc). A irradiação de próton aumenta a transformação da fase de Laves de estável em altas temperaturas C-14 $Zr(Cr, Fe)_2$ hcp, para a fase estável, em baixas temperaturas, C-15 $Zr(Cr, Fe)_2$ (cfc). Também foi observada uma nova fase, induzida por radiação Zr_4Sn (tetragonal), após irradiação por próton, a 350°C para um nível de dose de 1 dpa.

A recristalização induzida por radiação e o crescimento de precipitados foram observados em todas as amostras. Isso irá degradar a resistência à corrosão do zircaloy-4 usado sob ambiente de irradiação. Para um grande tempo de exposição (alta queima de combustível), a evolução microestrutural do material encamisante zircaloy-4 será dominada somente pela irradiação, não se levando em conta a irradiação da microestrutura inicial.

As condições de amorfização encontradas por Yang^[33] são comentadas por Griffiths^[36], que declara que a dissolução dos precipitados intermetálicos em zircaloy-4 irradiado com neutrons a 290°C, pode ser interpretado em termos de interação entre os precipitados e o fluxo de átomos auto-intersticiais do zircônio, difundindo paralelamente ao plano basal. Esta interpretação é consistente com conclusões de trabalhos anteriores e com a teoria de danos de radiação em ligas de zircônio, baseadas em difusão intersticial anisotrópica.

O tamanho e a distribuição de precipitados intermetálicos influenciam a taxa de corrosão de componentes internos de um reator. Assim a dissolução e reprecipitação desses precipitados tem grande importância na determinação do comportamento a corrosão do zircaloy-4 sob irradiação. Motta et. al. ^[37] apresenta um modelo que tenta explicar algumas características da transformação cristalino amorfo. Segundo esse modelo, a amorfização começa por um distanciamento da estequiometria, devido ao intercâmbio de átomos de Fe e Zr através da interface matriz-precipitado. Assim, a amorfização começa nessa interface, formando uma frente que se move gradualmente em direção ao interior do precipitado. Isto também está de acordo com a cinética de amorfização observada, que prediz uma espessura amorfa proporcional à fluência e, a ausência de um período de incubação para o início da transformação.

Este modelo é válido em altas temperaturas e necessita de valores específicos do coeficiente de difusão relativa para poder ser utilizado. A velocidade de frente amorfa calculada através deste modelo mostra que uma depleção da concentração de ferro em torno de 3% reproduz a velocidade observada.

A amorfização altera a composição dos precipitados em zircaloy-2 e 4 que, segundo Etoh et al ^[38], devem ser designados como precipitados do tipo Zr-Cr-Ni e Zr-Cr-Fe. A depleção do ferro em precipitados do tipo Zr-Cr-Fe, em zircaloy-2, ocorre mais rápido do que em zircaloy-4 e, o efeito da irradiação em precipitados do tipo Zr-Cr-Ni, em zircaloy-2 é a dissolução do precipitado. Os precipitados do tipo Zr-Fe-Ni se dissolvem mais rápido que os do tipo Zr-Fe-Cr e a razão de dissolução de cada elemento está na seguinte ordem: $Fe > Ni$ e $Ni \geq Cr$.

A causa dos comportamentos diferentes entre os dois tipos de compostos intermetálicos pode ser devido a diferentes mobilidades dos defeitos puntiformes em ambos, ou seja, a reordenação do cristal pode ocorrer em $Zr_2(Fe, Ni)$ mas não em $Zr(Fe, Cr)_2$, sob condições de operação de BWR. Ao analisar componentes intermetálicos em zircalloys irradiados com neutrons, em uma fluência acima de $1,4 \times 10^{26} \text{ n.m}^{-2}$, pode-se observar que a amorfização do $Zr(Fe, Cr)_2$ ocorre na superfície do precipitado, enquanto que o $Zr_2(Fe, Ni)$ não se torna amorfo nas condições dos BWRs. As regiões amorfas correspondiam às de depleção do Fe, e segundo ele, a causa principal dessa transformação seja a deposição de energia no cristal devido ao desvio de estequiometria causada pela depleção do ferro. A largura da região de depleção de ferro em precipitados do tipo Zr-Fe-Cr, eram proporcionais a $(D_{irr} t)^{1/2}$, onde D_{irr} , que é proporcional ao fluxo mais rápido de neutrons, é a difusibilidade do ferro no precipitado sob irradiação e t é o tempo de irradiação. Uma outra proposta apresentada, diz que a dissolução induzida por irradiação é derivada do aumento do número de vacâncias na matriz e o aumento do limite de solubilidade de Fe, Cr e Ni sob irradiação.

D. Pêcheur et al. ^[39], ao analisar precipitados em zircaloy-2, zircaloy-4 e em uma liga Zr-Fe-V, irradiados por neutrons e íons, encontra que a transformação amorfa é homogeneamente distribuída nos precipitados e nenhuma depleção de elemento de liga foi detectada em temperaturas abaixo de -43°C . A dose necessária para amorfizar cada tipo de precipitado aumenta exponencialmente com a temperatura de irradiação. Nas condições experimentais relatadas, para os precipitados $Zr(Fe, Cr)_2$, foi encontrado que a temperatura crítica para ocorrer a amorfização na irradiação por elétrons é muito menor que para a irradiação por íons. Entretanto, quando se compara a irradiação de íons com a de neutrons, que induzem cascatas de colisão, a razão de danos e temperatura crítica estão em boa concordância: quanto maior a razão de danos, maior será, conseqüentemente a temperatura crítica.

A ordem pela qual os precipitados se tornam amorfos é a seguinte: $Zr_2(Fe,Ni)$ seguido por $Zr(Fe,V)_2$, $Zr(Fe,Cr)_2$, em zircaloy-4 e $Zr(Fe,Cr)_2$, em zircaloy-2. Precipitados $Zr(Fe,Cr)_2$ passam por uma transformação cristalino-amorfa com doses muito menores. Entretanto é observado que a região central dos precipitados em zircaloy-2 ($Fe / Cr = 0.7$), tornam-se amorfas mais rapidamente que a dos precipitados $Zr(Fe,Cr)_2$ em zircaloy-4 ($Fe / Cr = 1,7$), o que está de acordo com os resultados de recozimento pós-irradiação, mostrando que a fase amorfa é mais estável em precipitados ricos em Cr.

A dose para amorfização aumenta com o aumento de temperatura de irradiação e diverge quando uma temperatura crítica é alcançada. A estabilidade relativa dos precipitados parece ser oposta para baixas e altas temperaturas de irradiação. Os resultados em alta temperatura estão de acordo com os relatados após irradiação de neutrons.

III - Objetivos do Trabalho

As partículas de segunda fase em zircaloy-4 são responsáveis por suas excelentes propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão. Associadas a alta permeabilidade a neutrons térmicos do zircônio, conferem ao zircaloy-4 características específicas de material seguro e apropriado à utilização na indústria nuclear, sendo usado especialmente como revestimento de elementos combustíveis.

Durante as etapas do processamento desse material, ocorrem mudanças microestruturais que irão nortear as propriedades finais, e com elas o tipo de utilização ao qual se destina.

O objetivo deste trabalho é estudar as variações microestruturais que ocorrem com o zircaloy-4, após ser submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos, analisando a influência desses tratamentos no tamanho de grão, na precipitação e no comportamento mecânico, ou seja, a correlação entre as propriedades do produto final e os meios pelos quais podem ser obtidos.

A distribuição, forma, tamanho dos precipitados e tamanho dos grãos serão estudados por técnicas de análises microestruturais que abrangem microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e processamento de imagens digitais.

IV - Materiais & métodos

IV.1 - Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho se encontravam em duas formas diferentes: uma chapa ultra fina e um tarugo.

A chapa fina de zircaloy-4, com espessura aproximada de 70 μm e que havia passado por um recozimento a 700°C por 1h, foi utilizada para observações preliminares de precipitação de partículas de segunda fase.

O material base utilizado em diferentes tratamentos termo-mecânicos era constituído de um tarugo de zircaloy-4, extrudado de forma cilíndrica, com diâmetro de aproximadamente 10 mm, de onde foram extraídas diversas amostras, que passaram por diferentes tratamentos. Cada uma delas, com dimensões aproximadas de 10 mm de altura por 10 mm de diâmetro.

A composição nominal do zircaloy-4 (ASTM - R60804) é apresentada na tabela 2, e a quantidade de impurezas na tabela 3.

Tabela 2: Elementos de liga do zircaloy-4

Zircaloy-4 – ASTM 60804			
Elementos de Liga (% em massa)			
Sn	Fe	Cr	O
1,2 – 1,7	0,18 – 0,24	0,07 – 0,13	Usualmente: 1000 – 1400 ppm

Tabela 3: Impurezas em zircaloy-4.

Zircaloy-4 - Impurezas (ppm max.)			
Al	75	Mg	20
B	0,5	Mn	50
Cd	0,5	Mo	50
C	270	Ni	80
Co	20	Si	120
Cu	50	Ti	50
Hf	100	U	3,5
H	25	W	100

IV.2 - Tratamentos térmicos e mecânicos

Os tratamentos realizados podem ser divididos em dois grupos, de acordo com a finalidade de cada conjunto de processamentos. No primeiro grupo, foram realizados tratamentos com a finalidade de observar as variações microestruturais e a precipitação de partículas de segunda fase, avaliando distribuição, morfologia e estrutura cristalina desses precipitados. A evolução do tamanho de grão e do tamanho de precipitados, com a variação do grau de deformação, foram o objetivo principal do segundo grupo de processamentos.

As amostras do primeiro grupo (grupo I) passaram por diferentes tratamentos, apresentados esquematicamente na figura 3, e foram denominadas:

CR (amostra Como Recebida) – A finalidade dessa amostra é descrever a microestrutura do material tal como foi recebido, ou seja, do material inicial que passará por processos diferenciados, e será utilizada como referência para as modificações microestruturais decorrentes de tratamentos posteriores;

TT1 (1000°C / 1h + têmpera) – A amostra TT1 foi aquecida a 1000°C (fase β) por uma hora e passou por um resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente;

TT2 (1000°C / 1h + têmpera + 750°C / 8h + têmpera) – O primeiro passo desse processo é idêntico ao da amostra TT1. Porém ela passa por um recozimento a 750°C / 8h e novamente sofre um resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente;

TT3 (1000°C / 1h + têmpera + laminação a frio 65,5% + 750°C / 3h + têmpera) – Após o aquecimento a 1000°C por 1h, seguido por resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente, a amostra passou por uma laminação a frio de 65,5%. Foi recozida a 750°C por 3h, passando novamente por resfriamento rápido, em água, em temperatura ambiente.

Cinco amostras, com as mesmas dimensões que as do grupo I, passaram por tratamentos termo-mecânicos, esquematizados na figura 4 (grupo II), para observação da influência do grau de deformação imposto pela laminação a frio, no tamanho de grão, na morfologia e no tamanho das partículas de segunda fase.

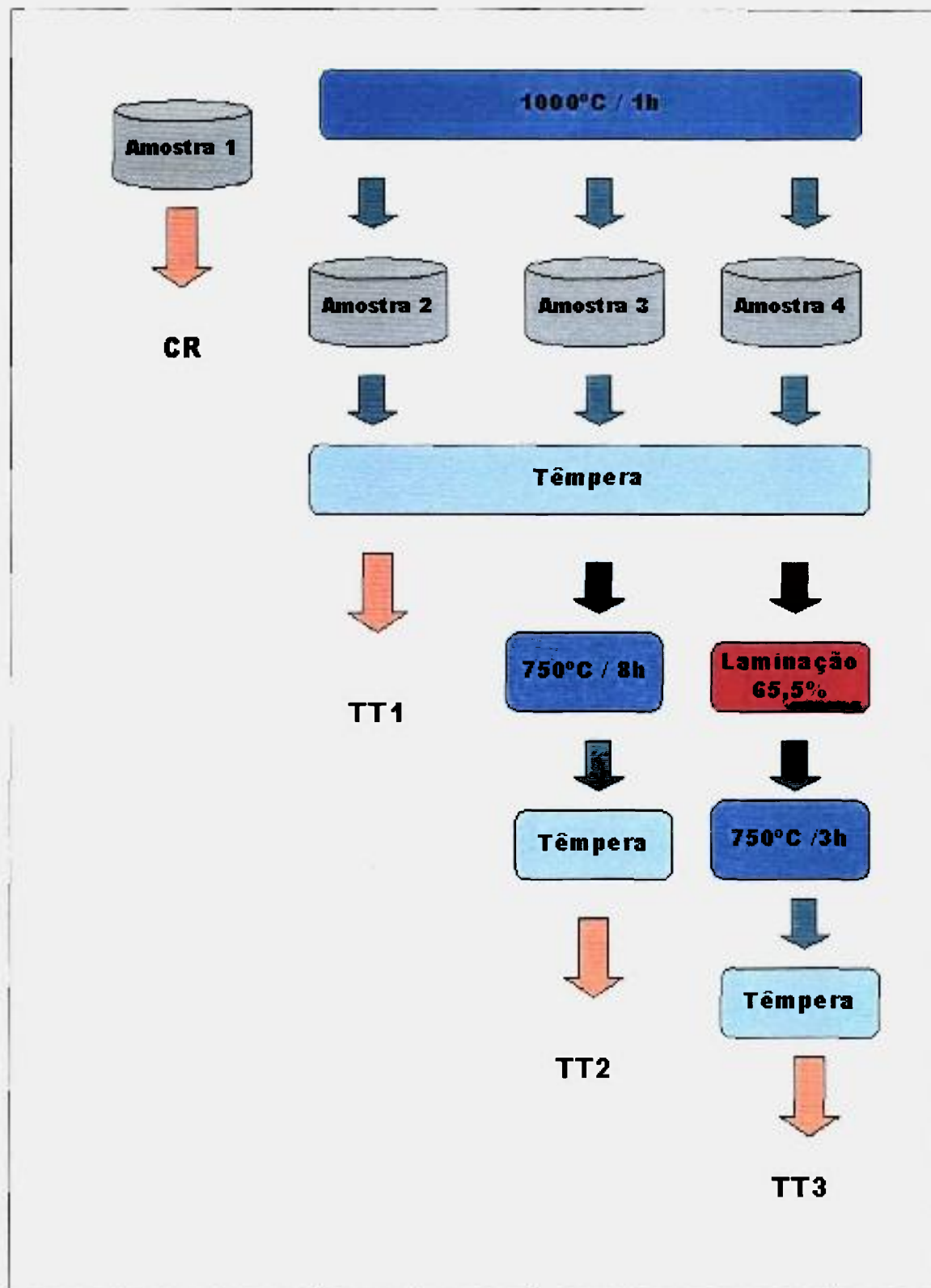


Figura 3: Esquema dos processamentos realizados em cada uma das amostras de zircaloy-4, do grupo I.

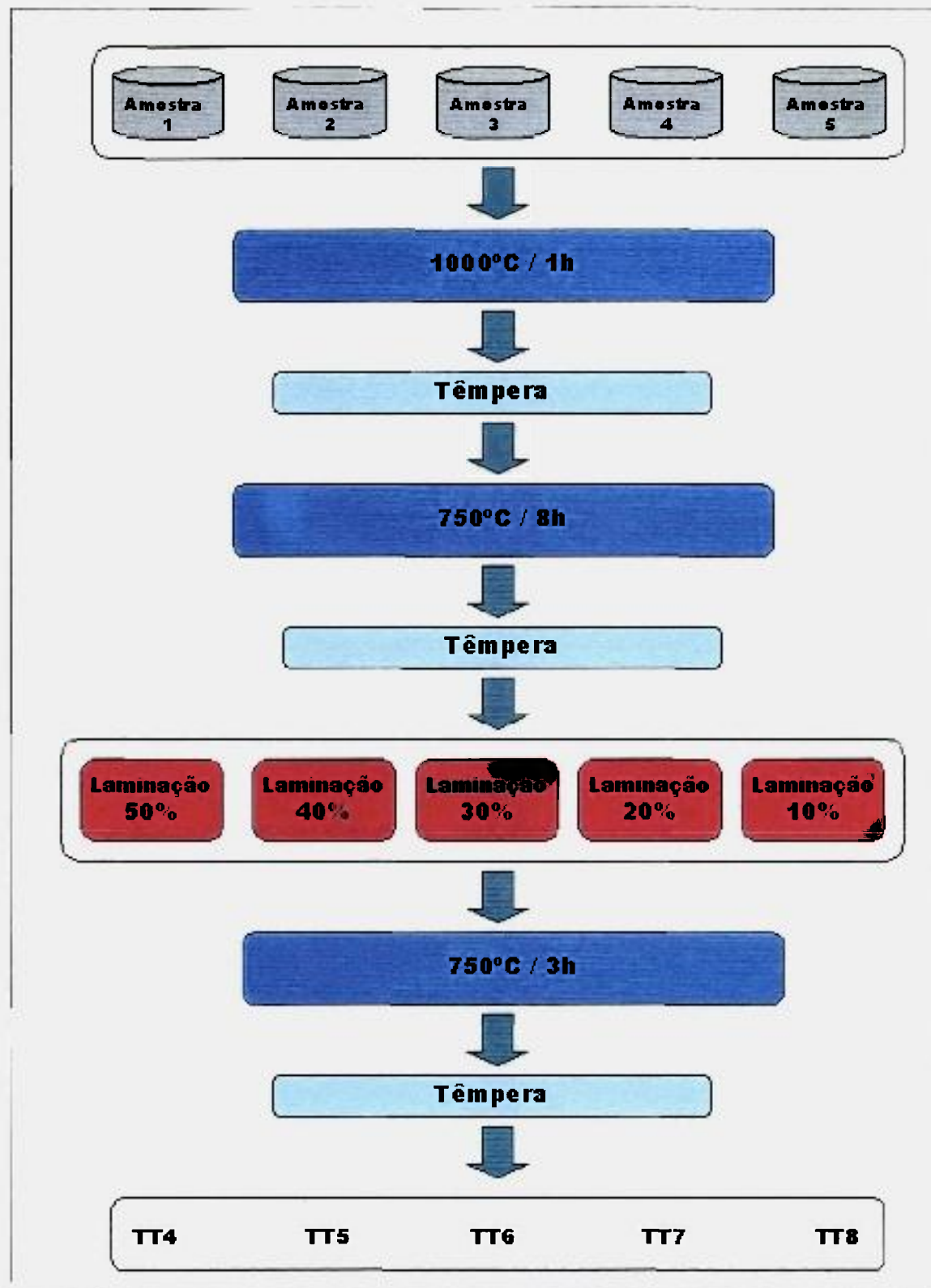


Figura 4: Esquema dos tratamentos termo-mecânicos (grupo II) realizados em amostras de zircaloy-4.

O tratamento básico consiste de uma têmpera β , aquecimento a 1000°C durante 1h, seguido por resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente; recozimento a 750°C por 8h, acompanhado por resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente; laminação a frio e, finalmente, recozimento a 750°C por 3h e um resfriamento em água, em temperatura ambiente.

A variação do grau de deformação, de 10% a 50%, foi distribuído nas amostras, que passaram a ser denominadas da seguinte maneira: **TT4** \equiv 50%; **TT5** \equiv 40%; **TT6** \equiv 30%; **TT7** \equiv 20% e **TT8** \equiv 10%.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno de resistência, com atmosfera estanque de argônio, e pressão da ordem de 0,1 MPa.

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

Medidas de microdureza Vickers das amostras pertencentes ao grupo I, também foram realizadas após cada tratamento termo-mecânico.

A laminação da amostra TT3 foi realizada em vários passos, até se atingir um grau de encruamento onde a fragilidade do material dava início ao aparecimento de trincas visíveis, devido ao aumento de dureza.

As amostras TT4, TT5, TT6, TT7 e TT8 também passaram várias vezes pelo laminador, até ser atingido o grau de deformação desejado para cada uma delas.

IV.3 – Análise Microestrutural

IV.3.1 – Microscopia Óptica

As amostras analisadas por MO foram embutidas em baquelite e lixadas em lixas d'água de SiC com as seguintes granulações: 220, 320, 400 e 600. O polimento foi realizado com pasta de diamante com granulações de 6 μm , 3 μm e 1 μm , associado a um ataque rápido [3], durante 3s, com solução de 45% de H_2O , 45% de HNO_3 e 10% de HF, de forma intercalada entre os polimentos.

A seqüência de procedimentos para a preparação de amostras de zircaloy inclui um polimento-ataque, cuja finalidade é revelar as características microestruturais do material graças ao contraste dado pela proporção de ataque sofrido pelos seus diferentes componentes. Esse procedimento foi realizado através de um polimento com alumina de granulação 0,3 μm e 0,05 μm , dissolvida em água, e com uma solução abrasiva composta por 250 ml de H_2O , 22 ml de HNO_3 e 3 ml de HF [40].

A amostra resultante do polimento-ataque, embora apresente uma superfície plana e bastante refletora, não mostra detalhes ao ser analisada em um microscópio óptico. Para revelar a microestrutura deste material é necessário realizar uma anodização, que consiste na aplicação de uma tensão de 20V, durante 15 s, entre a superfície da amostra e um béquer de aço inox, imersa em uma solução anodizante composta por 35 ml de água, 30 ml de álcool etílico, 20 ml de glicerina, 10 ml de ácido láctico, 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. A cinética de crescimento dessa camada varia com a orientação dos planos cristalográficos, sendo mais rápida para planos prismáticos e mais lenta para os planos basais, ou seja, existe uma razoável correspondência inversa entre empacotamento atômico em um dado plano e o crescimento cinético desse filme, como mostrado por Green ^[41] para o Ti- α . A diferenciação de espessura da camada gerada para um mesmo intervalo de tempo de anodização, torna possível sua visualização, pois produz um mosaico de cores entre grãos diferentes, ao serem observados sob luz polarizada.

As micrografias ópticas foram obtidas em um microscópio óptico da marca Olympus, modelo AHMT3.

IV.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras observadas em MEV são preparadas da mesma maneira que as utilizadas em MO, até o estágio de ataque-polimento, não sendo necessário a realização do processo de anodização.

Embora essa técnica de observação não tenha se mostrado muito eficiente para revelar as variações microestruturais, especialmente das amostras do grupo I, foram muito importantes para o estudo da distribuição de precipitados das amostras do grupo II. No caso específico da amostra TT7, foi a única técnica que permitiu a visualização de ocorrência de grandes precipitados, contrariando os resultados de MET até então obtidos, que apontavam para uma distribuição intensa de pequenos precipitados. Este fato demonstra que as técnicas de análise microestrutural devem ser consideradas sempre como complementares e de igual importância.

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas com a técnica de elétrons retroespalhados, em um equipamento da marca Philips, modelo XL 30.

IV.3.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

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.

Para se obter imagens em campo claro e em campo escuro basta escolher, com a abertura da objetiva, se o contraste de amplitude dos feixes que irão produzir a imagem serão constituídos por elétrons do feixe direto ou de feixes difratados, em padrão SAD.

Réplicas de extração de precipitados são obtidas em amostras polidas metalograficamente e atacadas com uma solução de 5% de HF, 40% de HNO_3 e 55% de H_2O . Esse ataque é usado para remover a matriz em torno dos precipitados, de tal forma que eles se tornem proeminentes em relação a ela.

Um filme fino, amorfo, de carbono é evaporado sobre a superfície da amostra que novamente é atacada. O ataque ocorre preferencialmente na matriz, que dissolvida, permite a liberação do filme de carbono, que irá flutuar sobre sua superfície trazendo consigo os precipitados. Pedacos desse filme são retirados em pequenas grades, que constituem as amostras que serão observadas em MET, e permitem a identificação da estrutura dos precipitados

através de difração eletrônica em área selecionada (SAD - Selected Area Diffraction) sem a interferência do espalhamento de elétrons na matriz.

As micrografias eletrônicas de transmissão e os padrões de difração de área selecionada foram obtidas com microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo 200-C.

IV.3.4 - Análise de Imagens Digitais

Ao término de cada processamento do grupo II foram preparadas amostras para serem observadas em MO, MEV e MET, seguindo os mesmos procedimentos que as amostras do grupo I. Porém, os resultados apresentados após o polimento não foram satisfatórios, pois produziram superfícies com muitos riscos, embora bastante refletoras, que iriam prejudicar as determinações de tamanho de grão das amostras, realizadas em um analisador de imagens.

Uma alternativa foi realizar um outro polimento químico ^[5], em amostras que deveriam ser lixadas em lixas d'água de SiC com granulação 600, pelo menos. Elas foram esfregadas vigorosamente durante 30s, com algodão embebido em uma solução composta por: 45 ml de HNO₃, 45 ml de H₂O e 10 ml de HF, e lavadas rapidamente em água corrente.

O resultado desse polimento foram amostras com superfícies planas, brilhantes, sem riscos, mas com o inconveniente de só poderem ser observadas em MO, após anodização e sob luz polarizada, com aumento superior a 230x, pois com pequenos aumentos era impossível identificar

características microestruturais do material, como pode ser observado na figura 5, que apresenta micrografias com aumentos de 57,5x e 115x.

As micrografias ópticas obtidas sob luz polarizada, após anodização, foram fotografadas com filme fotográfico comum, colorido, ASA 100 e 400, das marcas Kodak e Fujifilm e reveladas de maneira usual. Barras de calibração do microscópio óptico também foram fotografadas para permitir a determinação correta dos aumentos obtidos após a revelação e ampliação das fotos.

Essas fotografias foram digitalizadas, com pelo menos 75 dpi (dots per inch) e com a opção de milhões de cores, para que qualquer diferença entre as orientações dos grãos fosse possível de ser detectada.

O tamanho de grão de cada amostra foi obtido por meio de análise de imagens digitais em um analisador de imagens da marca Buehler, modelo Omnimet Enterprise. O método empregado é o da determinação do diâmetro médio equivalente, ou seja, é calculada a área contida pelo contorno de grão e, supondo que esta fosse a área de uma circunferência é determinado qual seria o diâmetro médio a ela equivalente.



Figura 5: amostras com ataque químico, observadas em MO com aumento inferior a 230x: 57,5x e 115x, respectivamente.

Os resultados obtidos pelo programa desse analisador são fornecidos em uma planilha Excell e melhor visualizados através de um esquema dos contornos de grão, onde são coloridos aqueles que foram medidos e desprezados os que apresentavam linhas abertas, além de um histograma contendo um resumo de todos os dados, por região analisada.

O tamanho de precipitados foi obtido através de medidas realizadas em micrografias MEV e MET.

IV.4 – Medidas de Dureza

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras de zircaloy-4, que passaram pelos tratamentos termo-mecânicos do grupo I, para avaliar a influência da microestrutura nessa propriedade.

Para a realização dessas medidas foi utilizado um durômetro modelo testor 2, da marca Wolpert.

Indentações, com carga de 500g, foram realizadas em várias regiões da superfície de cada uma das amostras. As diagonais foram medidas e a média foi utilizada para o cálculo do valor da dureza.

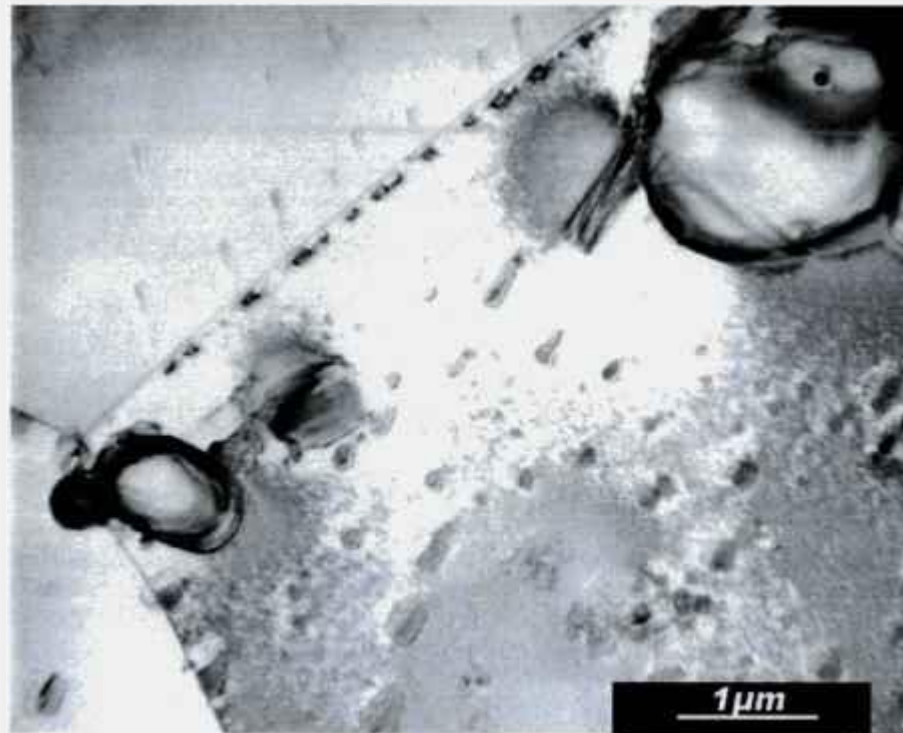
V - Resultados & Discussão

V.1 - Microestrutura dos Materiais de Partida

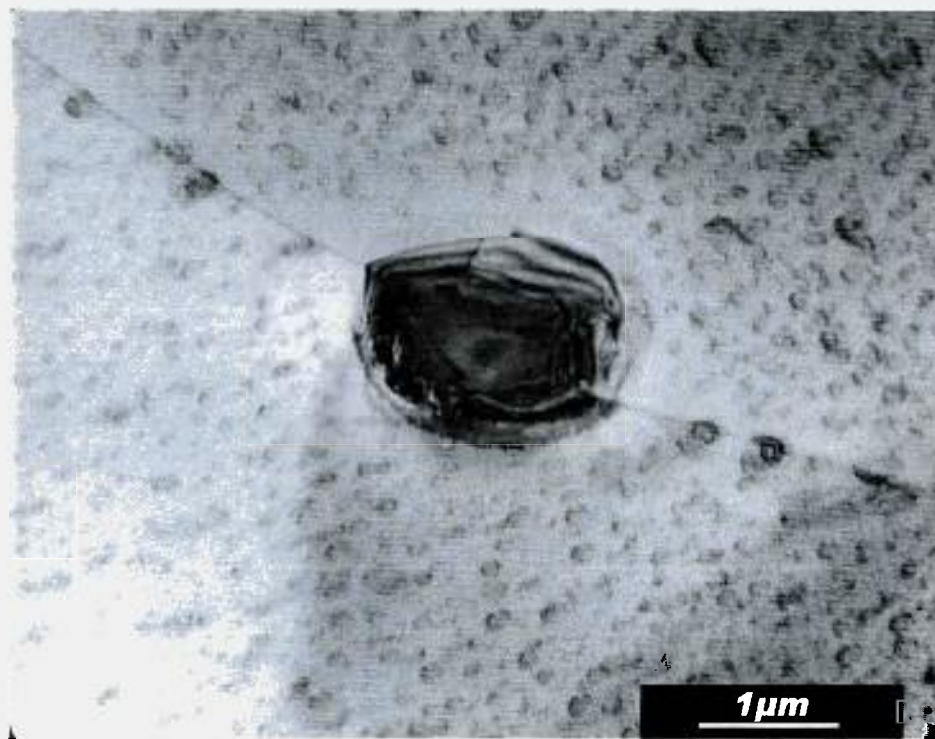
A chapa fina de zircaloy-4 foi observada apenas por MET. Os resultados, apresentados nas figuras 6, 7 e 8, mostram aspectos da distribuição, tamanho e morfologia dos precipitados.

Na figura 6 são mostrados dois grandes precipitados, com tamanho da ordem de 2 μm , que possuem forma ovalada, e apresentam regiões com falhas de empilhamento. Junto a esses precipitados podem ser observadas partículas com tamanhos diversos variando entre 0,1 e 1,2 μm , sendo que as menores possuem forma esférica e a medida que se tornam maiores passam a ter uma forma mais ovalada. A precipitação pode ocorrer de maneira intergranular ou intragranular. Na micrografia (a) pode ser observado um contorno triplo de grão, enquanto na micrografia (b) o grande precipitado se encontra em um contorno de grão.

A micrografia (a) da figura 7 apresenta um aglomerado composto por partículas de diferentes tipos. O precipitado maior, de forma ovalada possui tamanho da ordem de 1,3 μm , enquanto o que apresenta formas retas tem tamanho de aproximadamente 0,85 μm . Precipitados menores são observados tanto no contorno de grão quanto em seu interior, com tamanhos que variam entre 0,15 e 0,5 μm . Nessa mesma figura, pode ser observado, na micrografia (b), um precipitado grande com tamanho de aproximadamente 2,3 μm e alguns traços de tensão produzidos na rede.



a)



b)

Figura 6: Micrografia MET da chapa fina de zircaloy-4.

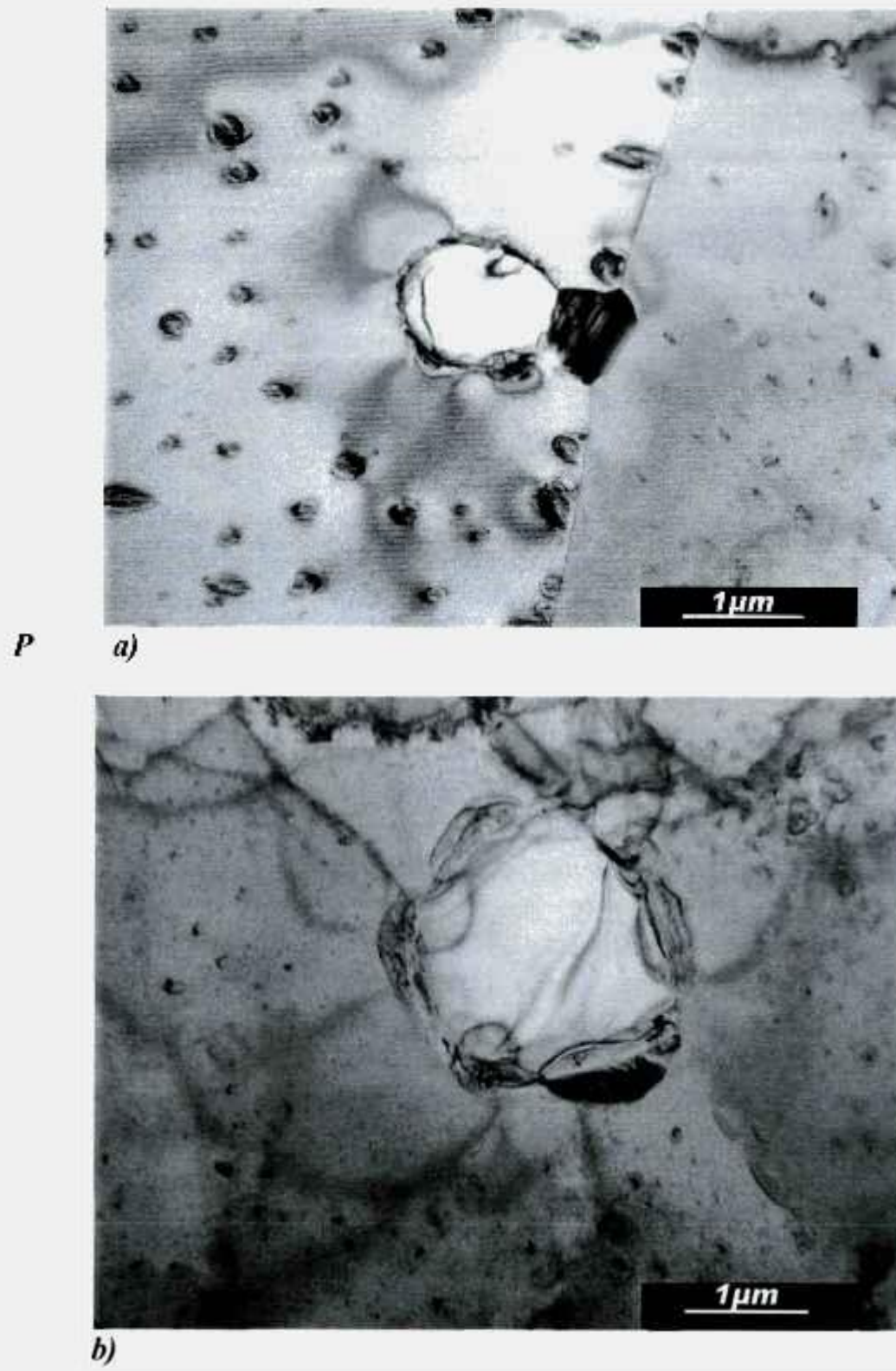


Figura 7: Micrografias MET da chapa fina de zircaloy-4.

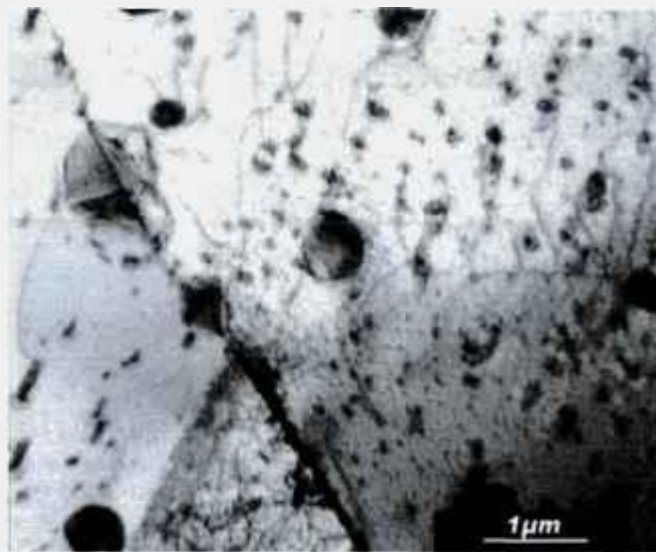
A micrografia da figura 8 (a), apresenta o contorno entre dois grãos com um precipitado maior de aproximadamente $1,0\ \mu\text{m}$ e precipitados menores que $0,45\ \mu\text{m}$. Precipitados médios com tamanho da ordem de $0,6\ \mu\text{m}$ são observados próximos ao contorno, além de numerosas linhas de discordâncias. Na micrografia da figura 8 (b), é possível visualizar uma grande concentração de discordâncias em torno de um grande precipitado. Linhas de escorregamento podem ser observadas na micrografia (c), e representam o escorregamento permanente de um plano cristalino em relação aos demais, devido a deformação plástica por cisalhamento. O número de planos através dos quais pode ocorrer cisalhamento varia com a estrutura cristalina, sendo que na estrutura hc, apenas o plano basal (0001) permite o escorregamento, em baixas temperaturas. Portanto essas linhas representam o escorregamento relativo ao longo do plano basal.

Através dessas micrografias da chapa fina de zircaloy-4 é possível ter uma visão geral de como a precipitação ocorre nesse material. A forma dos precipitados podem ser comparadas com o esquema proposto por Chemelle para as partículas de zircaloy-2, diferindo apenas quanto ao intervalo de tamanho atribuído a cada forma, que é maior para as partículas de zircaloy-4. Isto pode ser explicado pelo fato do conteúdo de Fe ser maior em zircaloy-4, além dele poder formar precipitados apenas com o Cr, levando a formação de precipitados maiores. Isto porém não ocorre com o zircaloy-2, onde o Fe se divide para formar precipitados tanto com Cr como com Ni.

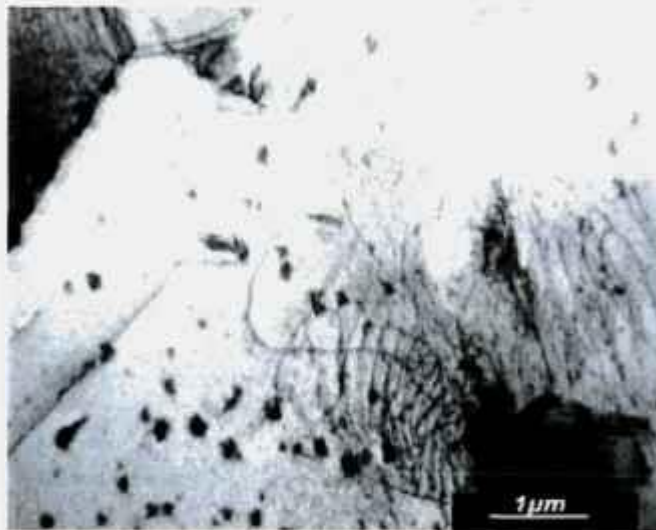
A precipitação, que se mostrou intensa nesse material, ocorreu tanto de forma intragranular quanto intergranular.

As micrografias referentes a amostra CR, revelam a microestrutura do material que serviu de base para todos os tratamentos termo-mecânicos realizados, ou seja, o tarugo de forma cilíndrica com diâmetro de aproximadamente 10 mm.

a)



b)



c)

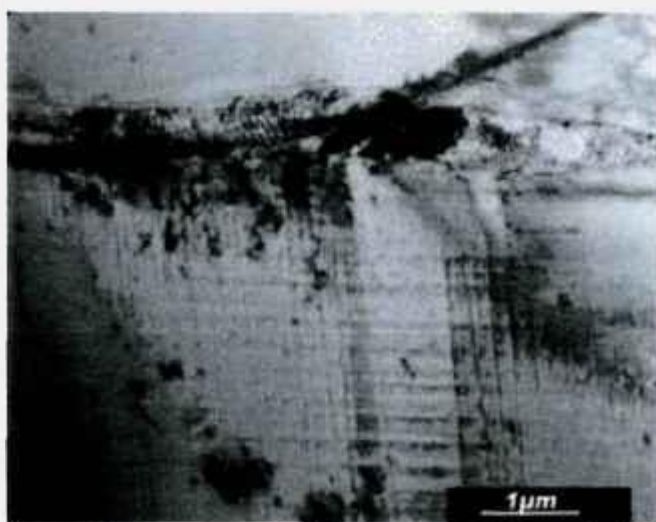


Figura 8: Micrografias MET da chapa de zircaloy-4.

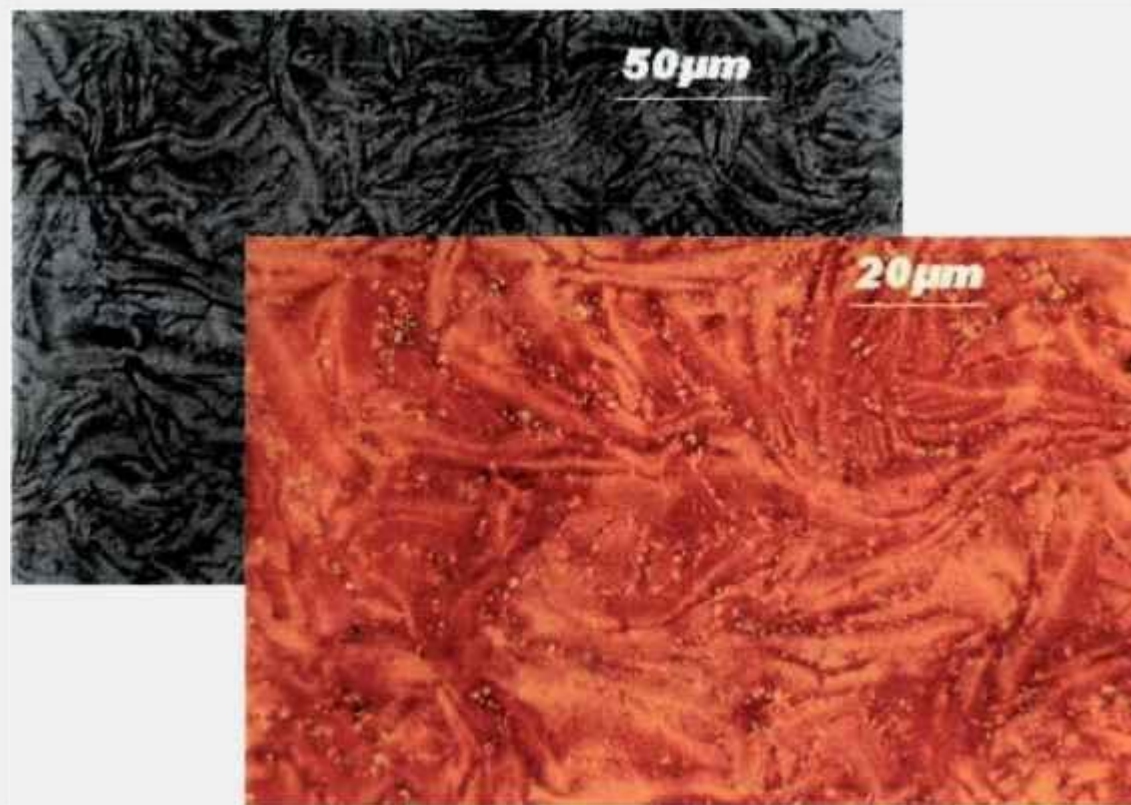
Pelas observações de MO e MEV é possível constatar que se trata de um material bastante deformado, provavelmente devido ao processo de extrusão sofrido durante sua conformação.

Na figura 9 são apresentadas micrografias ópticas relacionadas de acordo com as duas técnicas empregadas para a preparação de amostra: a) polimento ataque, com alumina e b) esfregamento após lixamento, onde ambas revelam faces, diferentes da mesma microestrutura. Na primeira é possível visualizar melhor o aspecto da deformação sofrida pelo material e a intensa precipitação de partículas intermetálicas. O segundo processo mostrou-se mais eficaz em revelar os contornos de grão, mostrando claramente que a precipitação ocorre mais intensamente de forma intragranular.

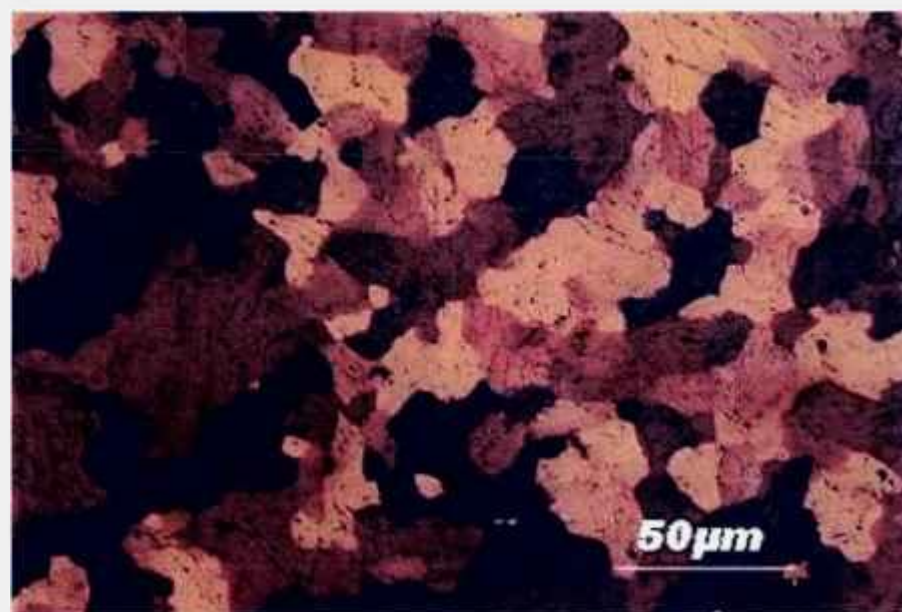
Ainda na figura 9 (B) pode-se constatar a presença de uma sub-estrutura, onde as partículas de segunda fase se alinham e chegam mesmo a ultrapassar esses contornos, prolongando-se através de diversos grãos.

As micrografias MEV, apresentadas na figura 10, se referem aos métodos de preparação de amostras polimento-ataque e esfregamento. Elas confirmam as observações realizadas em MO, e mostram intensa precipitação, sendo que a maioria das partículas de segunda fase são encontradas internamente, na sub-estrutura. Embora tenham sido observadas após as duas diferentes técnicas de preparação de amostras, somente a sub-estrutura ficou bem definida, enquanto que os contornos de grãos são revelados apenas sutilmente nessas micrografias, devido as limitações do MEV em distinguir superfícies muito planas.

Os tamanhos dos precipitados encontrados, analisados através de MET, variam entre 0,54 μm e 0,72 μm . Quanto as formas, podem ser enquadradas como sendo do tipo 4, 5 e 6 de acordo com o esquema proposto por Chemelle.

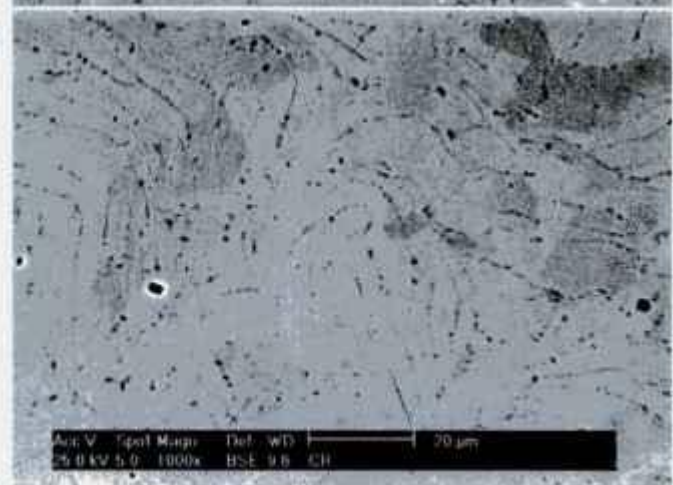
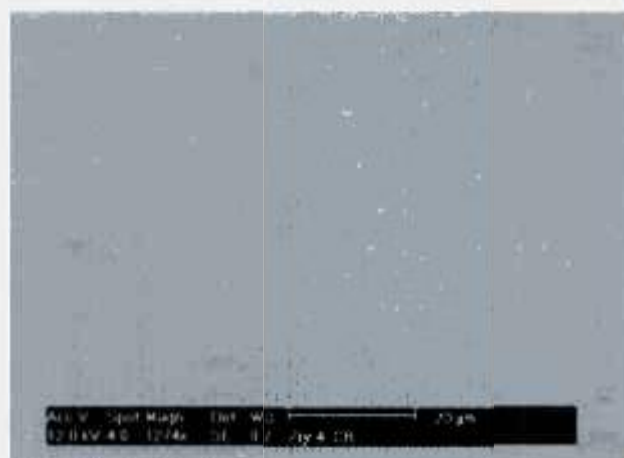
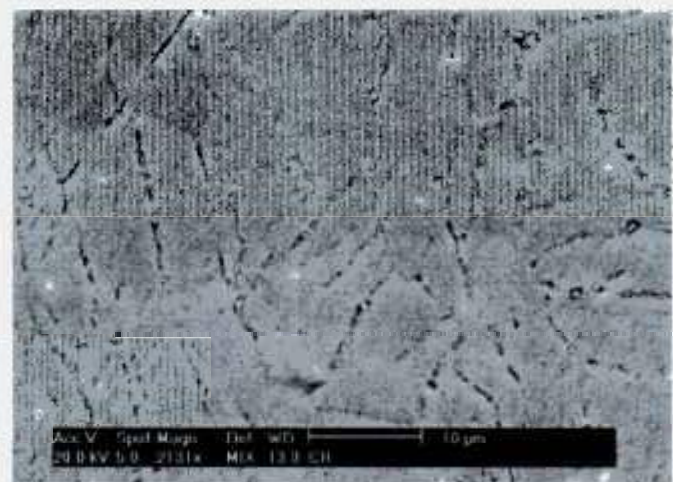
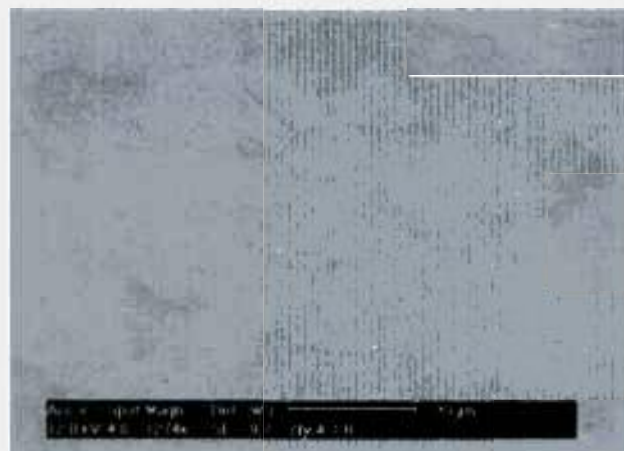


A) Polimento - ataque



B) Esfregamento

Figura 9: Micrografias MO da amostra CR, comparando os resultados obtidos através dos dois diferentes métodos de preparação de amostra.



Esfregamento

Polimento-ataque

Figura 10: Micrografias MEV após os dois diferentes métodos de preparação de amostras.

A figura 11 mostra a micrografia de um precipitado, de formas arredondadas, com tamanho aproximado de $0,7 \mu\text{m}$, que apresenta regiões com falhas de empilhamento, através de técnicas de campo claro e campo escuro. Pelo padrão de difração de área selecionada é possível identificá-lo como tendo estrutura hexagonal compacta, cujos cálculos dos parâmetros de rede apresentam os seguintes valores: $a \cong 0,364 \text{ nm}$ e $c \cong 0,707 \text{ nm}$.

Na figura 12 é possível também observar precipitados em contornos de grão, com diversos tamanhos, acompanhado por diversas discordâncias e a presença de uma macla.

V.2 - Influência do Tratamento Térmico na Microestrutura

Os resultados de todas as análises realizadas nas amostras do grupo I, serão apresentadas integralmente, para cada uma delas, para facilitar a compreensão da microestrutura decorrente de cada tratamento:

Amostra TT1

A amostra solubilizada TT1 é obtida após o aquecimento da amostra CR a 1000°C durante 1h, passando por uma têmpera em água, em temperatura ambiente.

O aquecimento acima de 865°C deixa a amostra na fase β , antes do resfriamento rápido. Durante a têmpera, ocorre a precipitação da fase α nos antigos grãos β , caracterizada pela presença de agulhas de Widmanstätten, que podem ser observadas nas micrografias ópticas da figura 13.

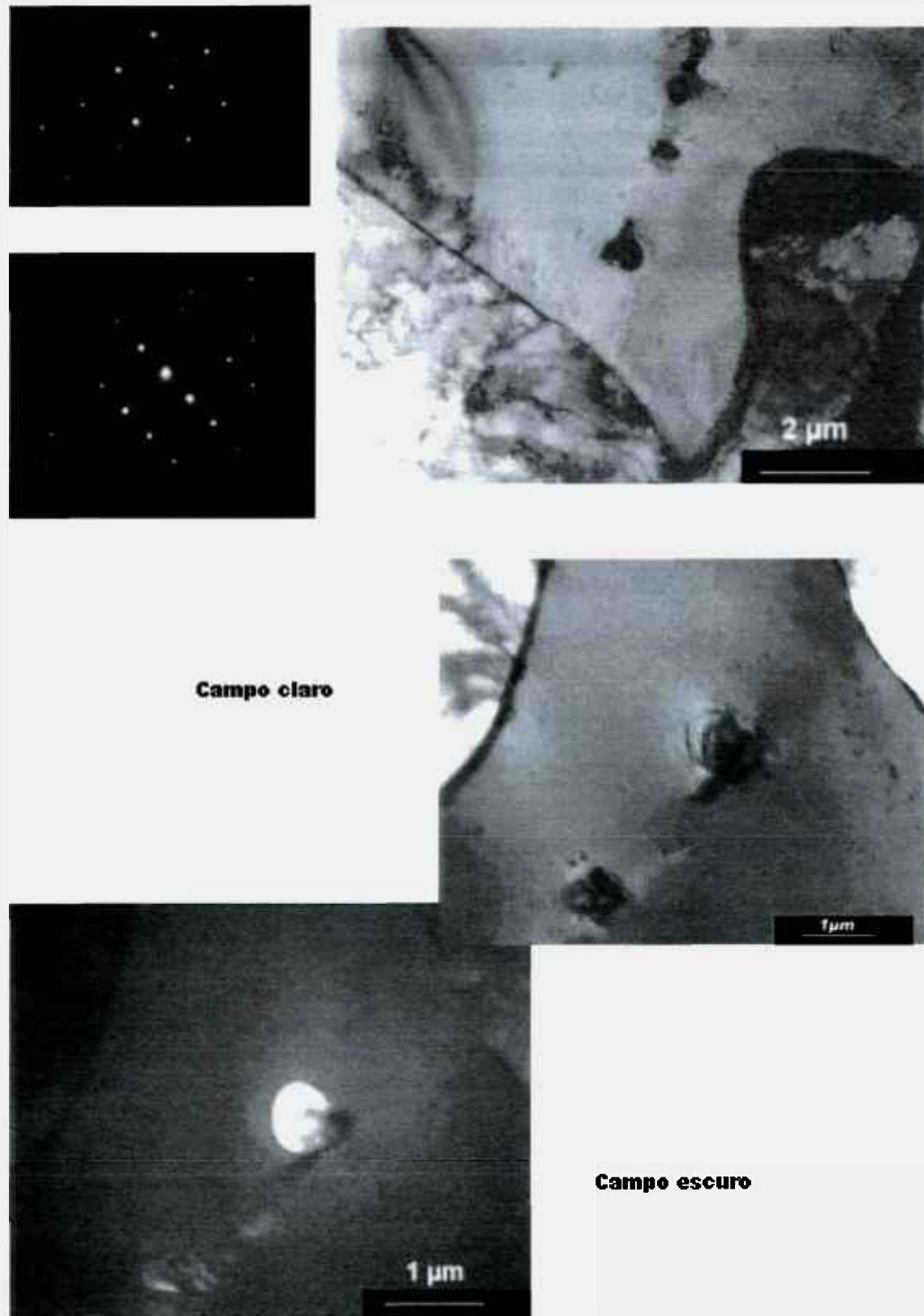


Figura 11: Micrografias MET da amostra CR.

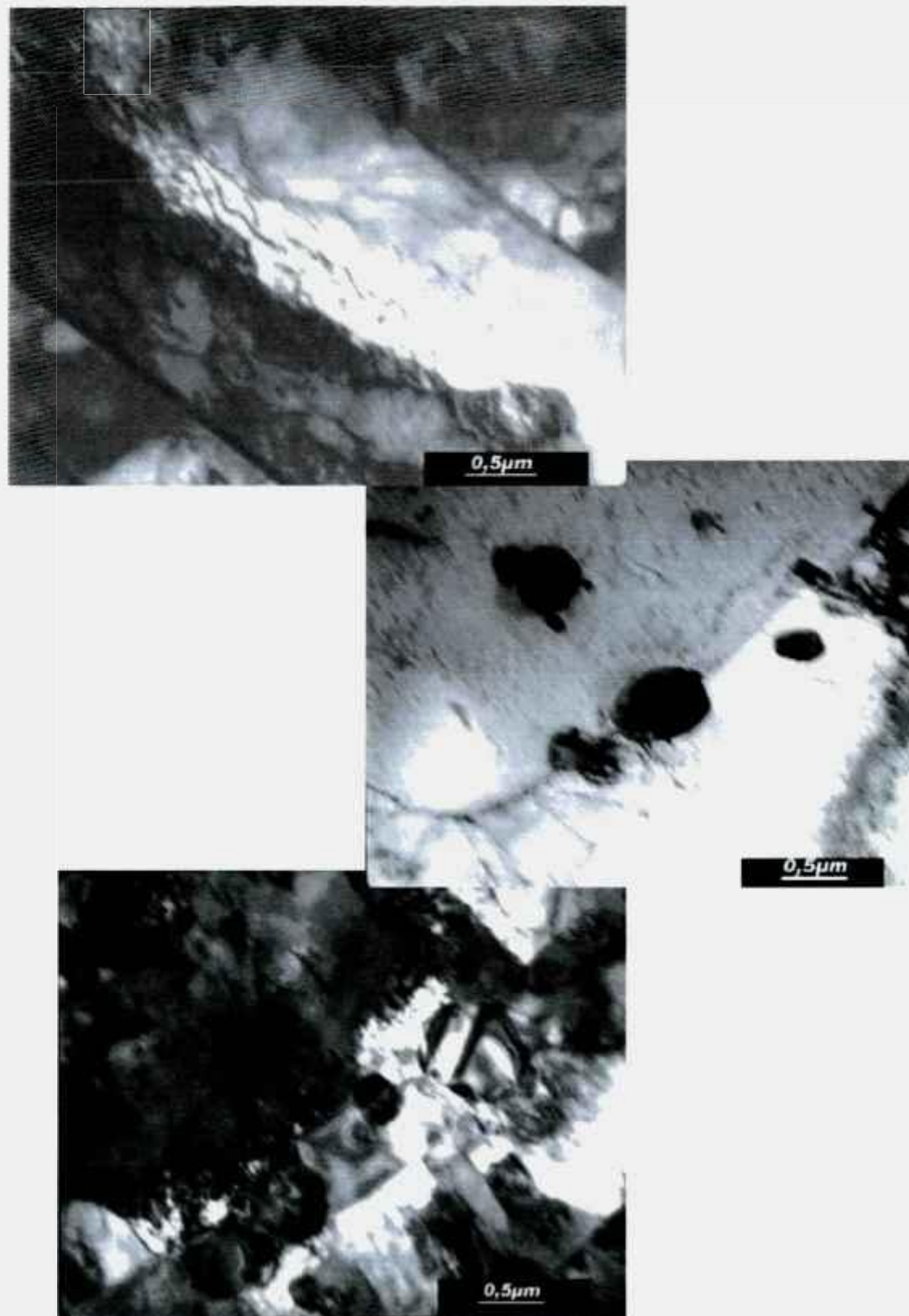


Figura 12: Micrografias MET da amostra CR.

A microestrutura em forma de agulhas é decorrente do resfriamento rápido sofrido pela amostra. O crescimento dessas agulhas ocorre em direções preferenciais, e elas podem ser observadas paralelas umas as outras, com a mesma orientação cristalográfica (mesma cor), originando-se a partir dos contornos dos antigos grãos β e, dirigindo-se ao centro dos mesmos.

Os elementos betagênicos Fe e Cr, que estão em solução sólida na fase β , devem formar precipitados na fase α , e as interfaces, ou seja, os contornos laterais das agulhas, devem ser a área preferencial de precipitação. Porém a presença dessas partículas de segunda fase não é observada nas micrografias ópticas. A figura 13, apresenta detalhes dessas agulhas, que possuem espessura central variando entre 4,0 μm e 16,0 μm , e da região onde elas nucleiam.

As micrografias MEV, apresentadas na figura 14, mostram aspectos das agulhas obtidas após a técnica de preparação de amostras por polimento-ataque e em nenhuma delas foi possível visualizar a presença de precipitados. Neste caso também, as amostras preparadas através de polimento-ataque revelam melhor os aspectos das agulhas do que a amostra preparada com esfregamento, que apresentam formas tênues da microestrutura, sem acrescentar nenhum aspecto relevante.

Através de SAD foi possível confirmar a estrutura hexagonal compacta (fase α) das agulhas, que apresentam parâmetros de rede com os seguintes valores: $a \cong 0,294 \text{ nm}$ e $c \cong 0,542 \text{ nm}$. A figura 15, mostra alguns aspectos dessa microestrutura, acompanhados por padrões de difração de área selecionada. Na figura 16 podem ser observados aspectos da formação dessas agulhas, enquanto que a figura 17 apresenta outras características da microestrutura da amostra tais como macla, contorno da agulha e discordâncias em seu interior.

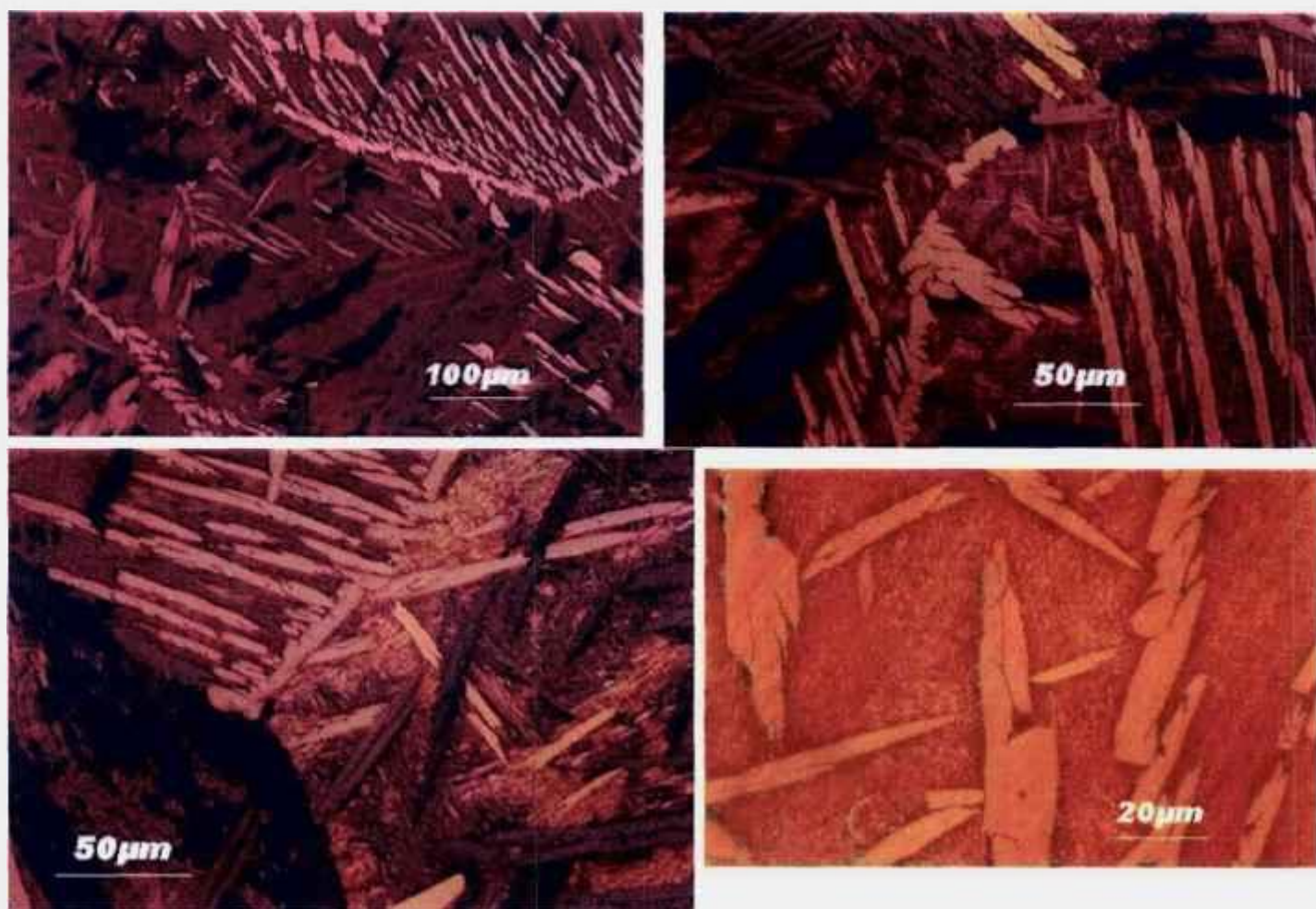


Figura 13: Micrografias ópticas da amostra TT1, mostrando aspectos das agulhas de Widmanstätten.

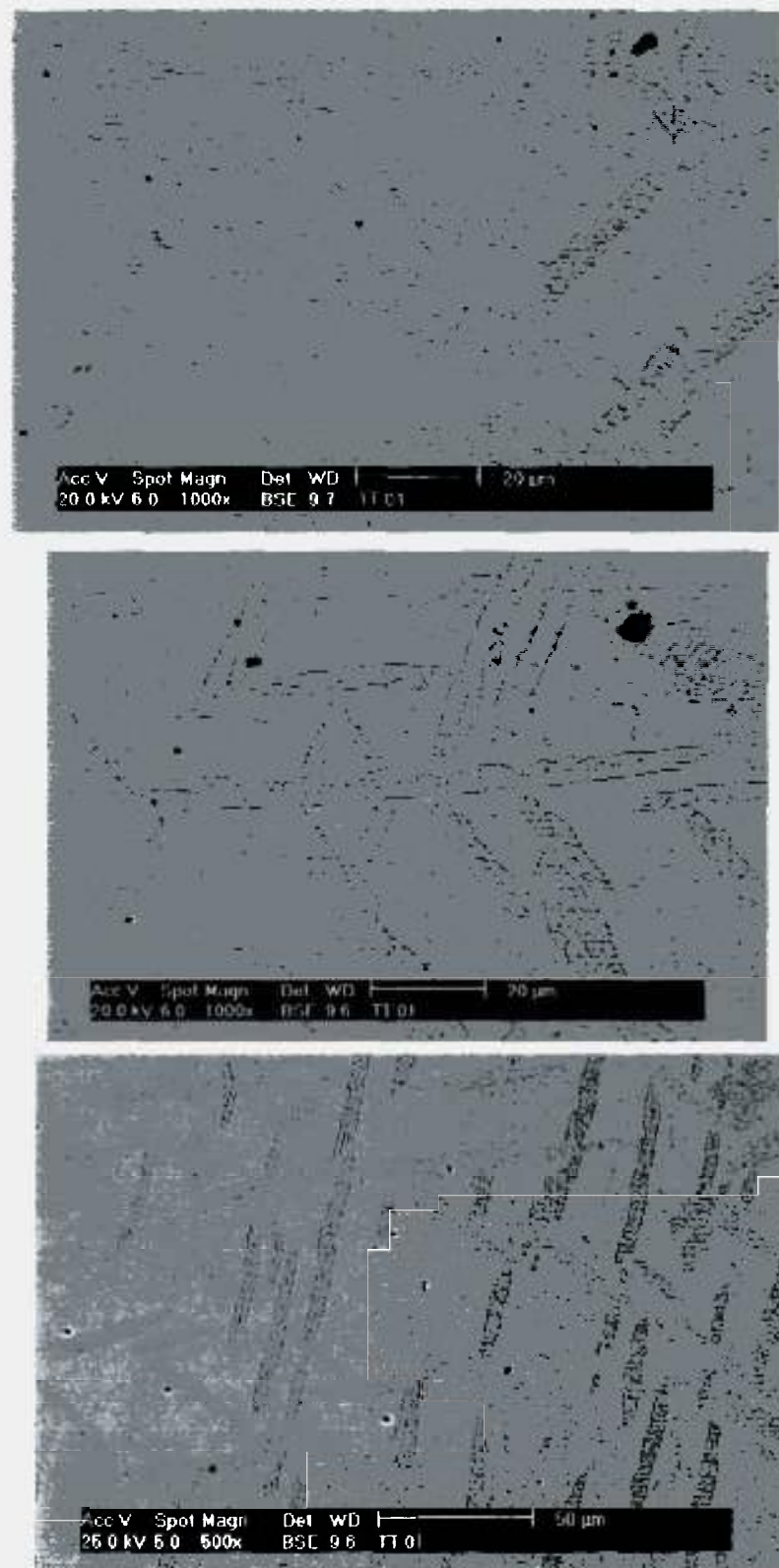


Figura 14: Micrografias MEV da amostra TT1.

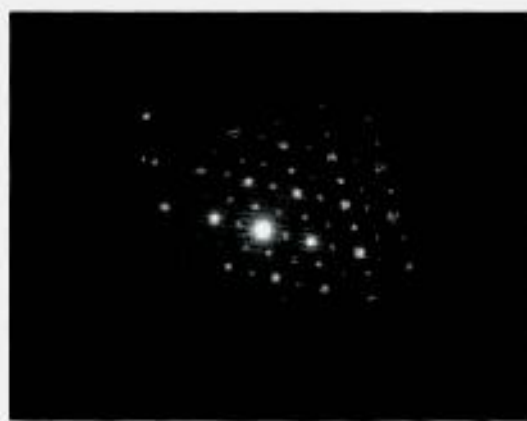
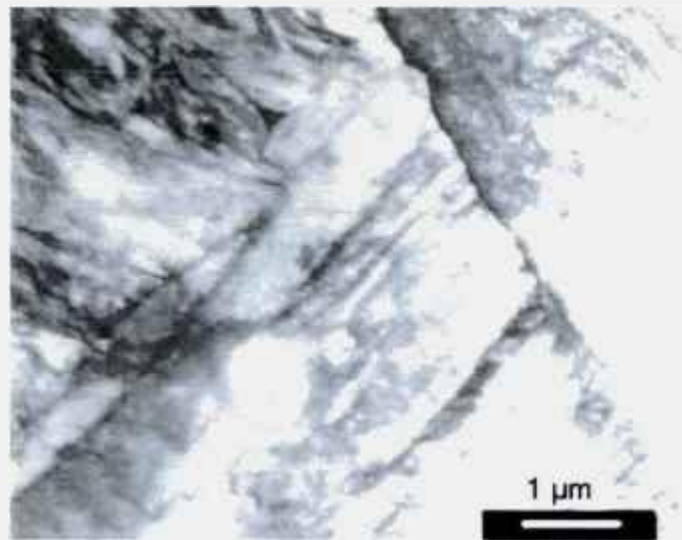


Figura 15: Micrografias MET da amostra TT1, mostrando agulhas de Widmanstätten e seus padrões de difração.

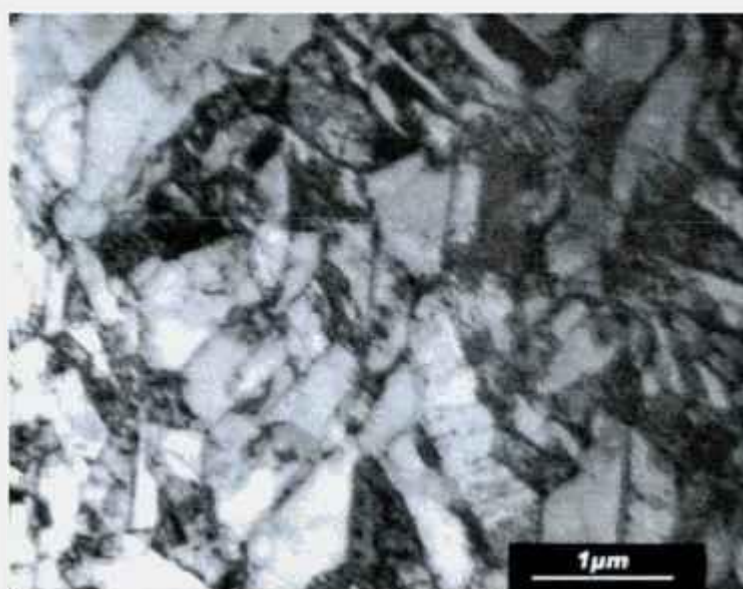


Figura 16: Micrografias MET da amostra TT1, mostrando aspectos da formação das agulhas.

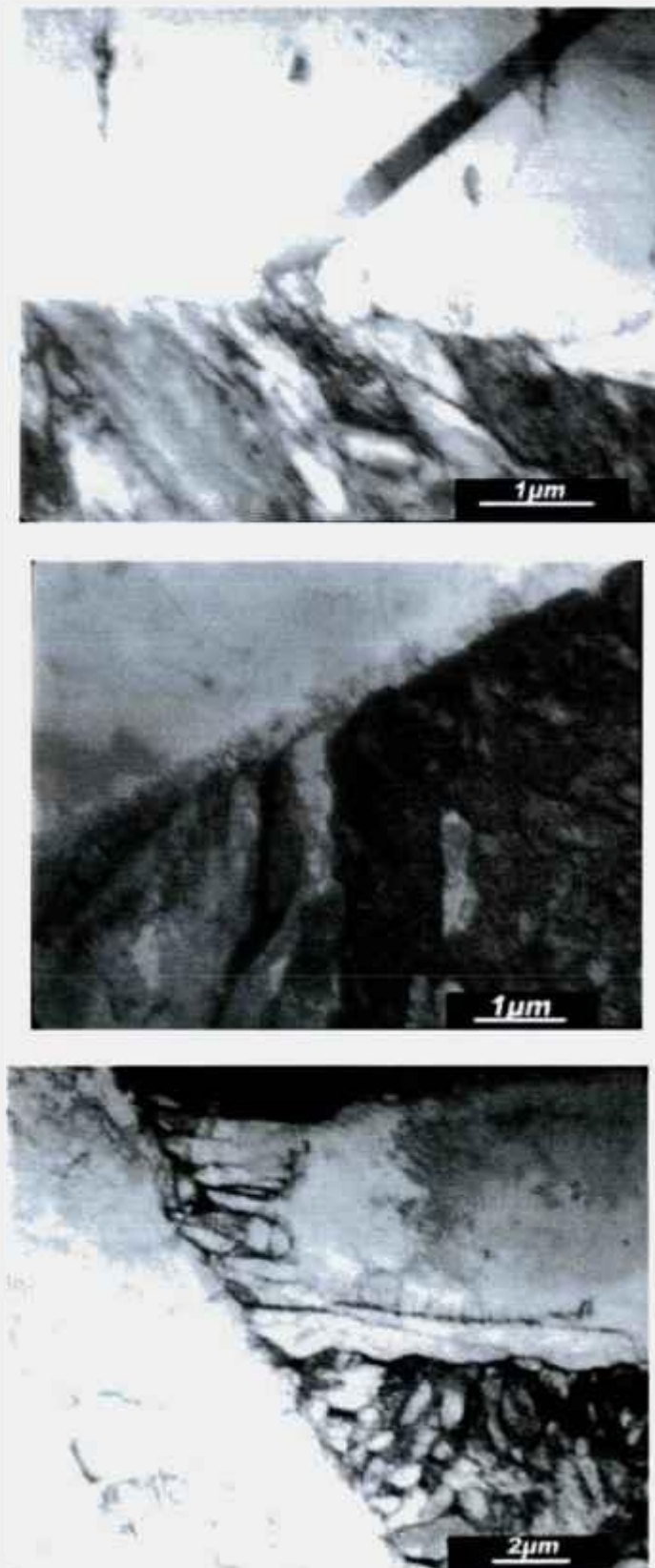


Figura 17: Micrografias MET mostrando macla, região de crescimento das agulhas e discordâncias em seu interior.

As partículas de segunda fase são observadas somente por meio de MET, e esta amostra apresenta precipitação, que embora não visualizada nas interfaces laterais das agulhas, podem ser encontradas em seu interior. A figura 18 apresenta regiões com intensa precipitação no interior das agulhas, onde pode se observar um grande número de discordâncias ancoradas por essas partículas.

O resfriamento rápido sofrido por essa amostra é o responsável pela retenção dessas partículas no interior das agulhas, pois não permitiu que houvesse tempo hábil para a mobilização das mesmas, do interior para as bordas. Isto explica a dificuldade de visualizar, por microscopia óptica, a precipitação que ocorre de forma localizada e que, embora intensa, é constituída por partículas muito pequenas.

Amostra TT2

O tratamento térmico da amostra TT2 consiste de um recozimento a 750°C por 8h, em seqüência aquele sofrido pela amostra TT1.

A microestrutura resultante desse processo é composta por lamelas paralelas, embora ainda seja possível identificar algumas agulhas do tratamento anterior. Aspectos gerais dessa microestrutura são apresentados na figura 19.

Durante o recozimento há o crescimento das lamelas, que se desenvolvem tanto para frente quanto lateralmente. Esse desenvolvimento é limitado pelo crescimento de outras lamelas, que ocorrem simultaneamente e ao se encontrarem produzem uma microestrutura com aspecto trançado, denominado “cesta” (“basket-weave”). A figura 20 mostra alguns detalhes de formação dessas lamelas e a presença de precipitados nessa amostra.

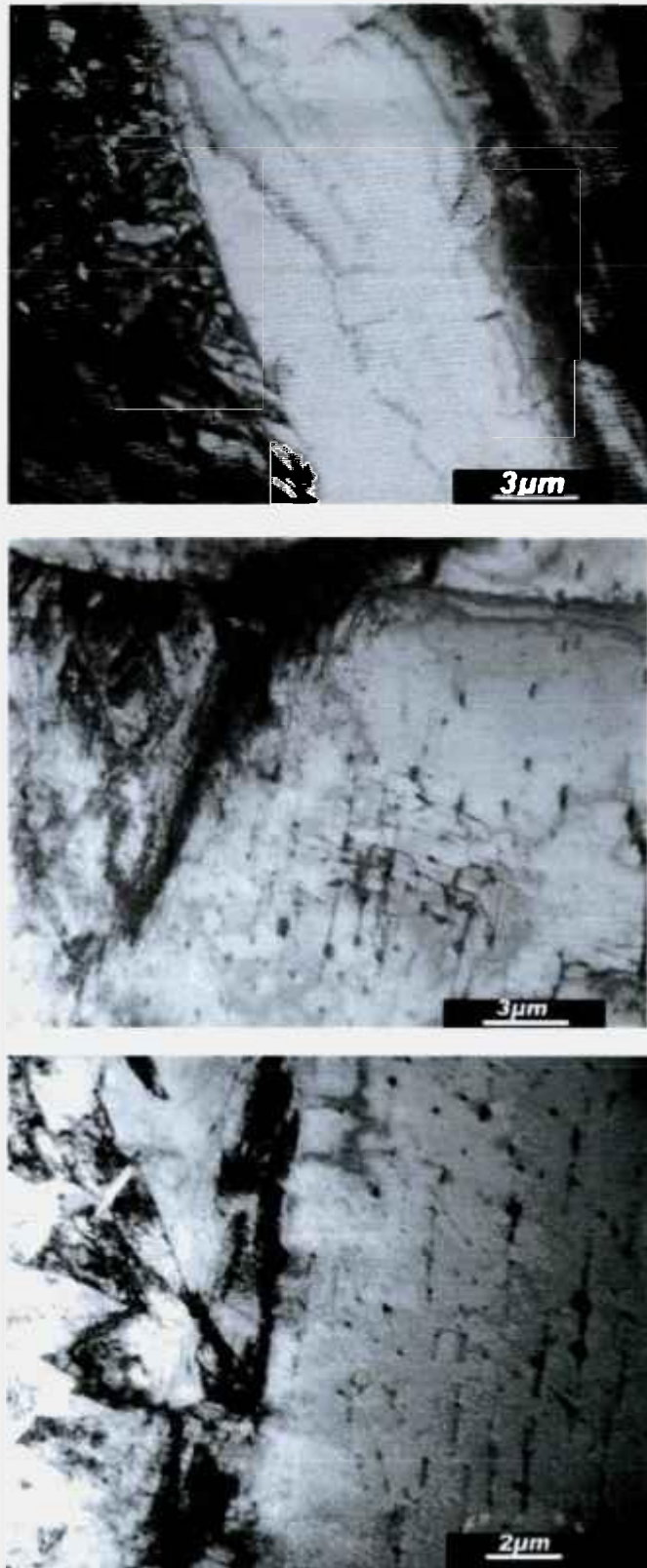


Figura 18: Micrografias MET da amostra TT1, onde se observa a precipitação no interior da agulhas e discordâncias ancoradas em precipitados.

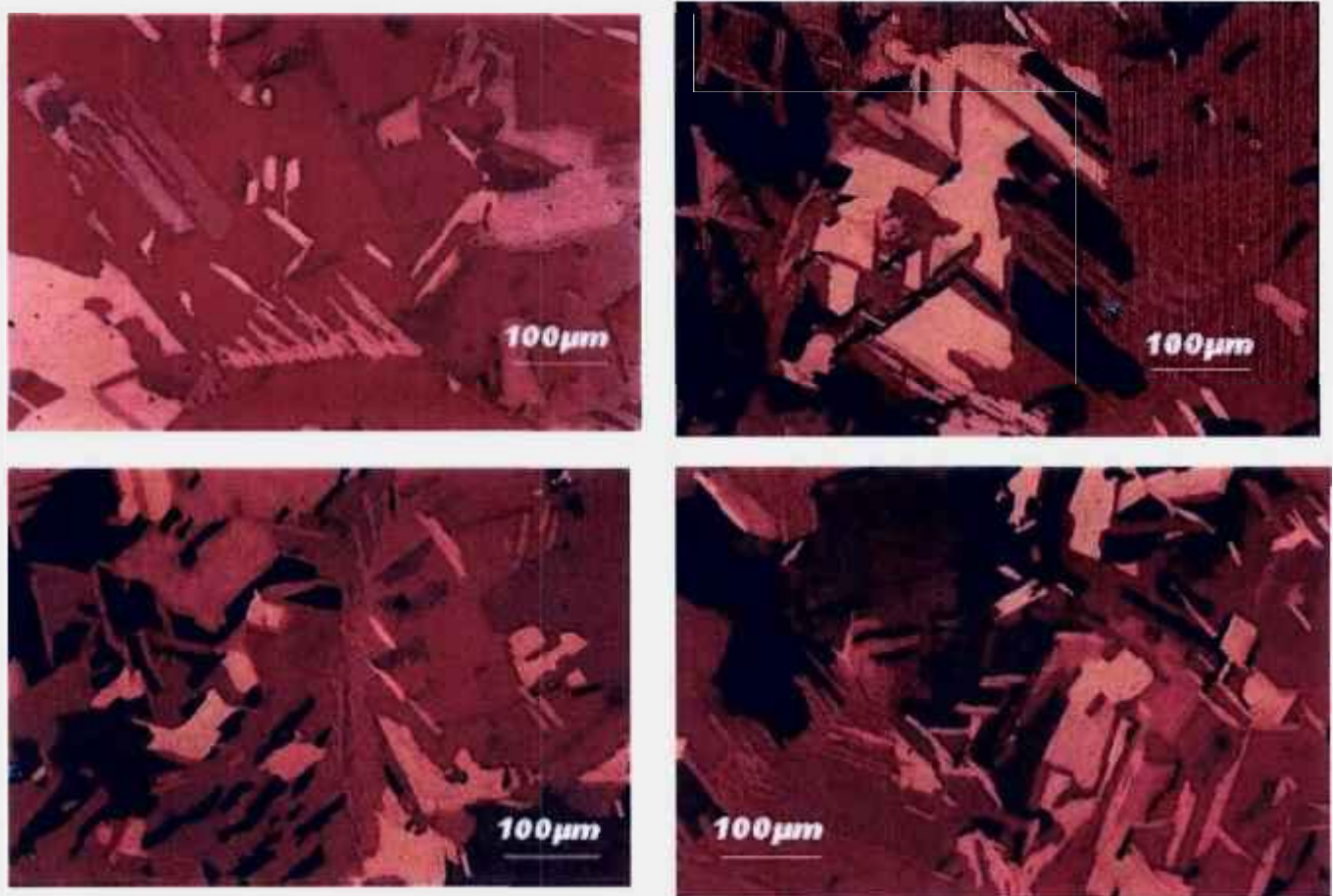


Figura 19: Micrografias ópticas da amostra TT2.

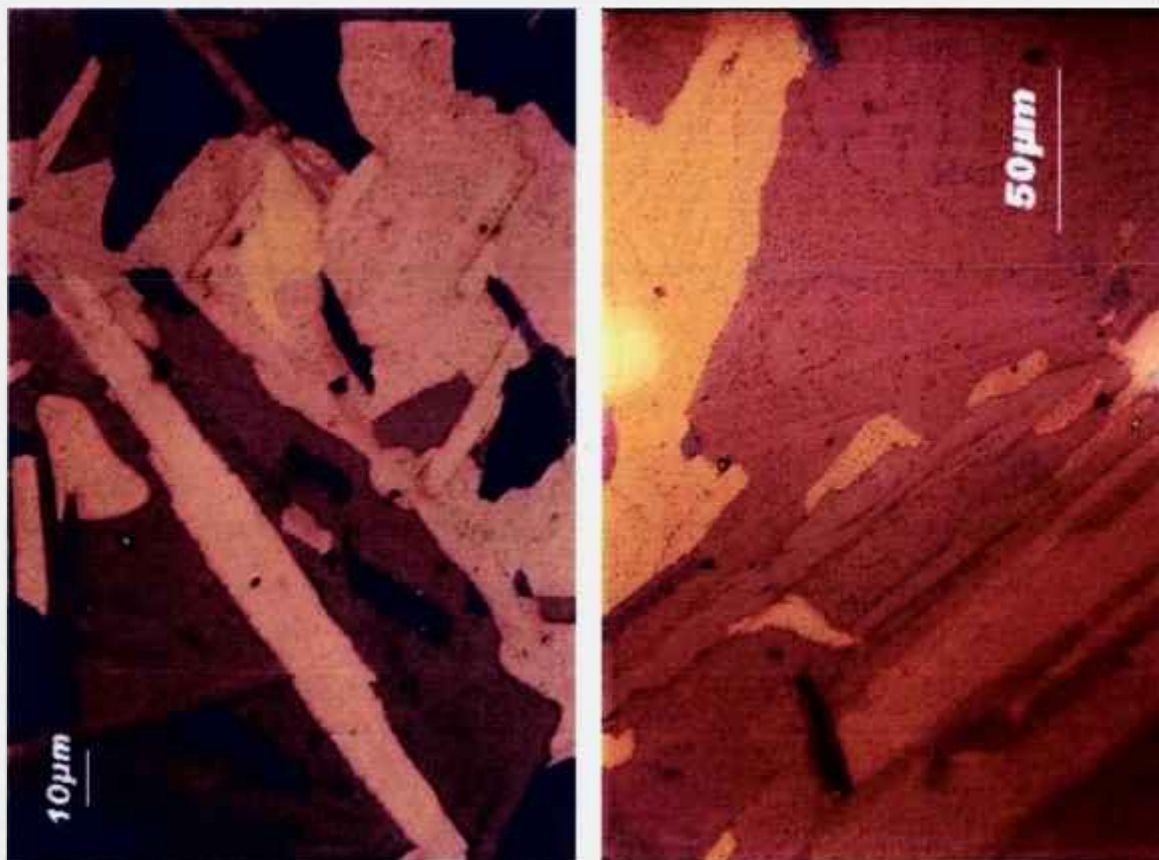


Figura 20: Micrografías ópticas mostrando aspectos de algunas lamelas.

O tempo de recozimento foi suficiente para que a precipitação das partículas de segunda fase pudessem ocorrer nos contornos já definidos das lamelas, onde podem ser visualizadas. Porém, novamente como na amostra CR, a precipitação ocorre de forma mais acentuada no interior das lamelas, onde os contornos de uma sub-estrutura se constituem como o local preferencial de ocorrência dessa precipitação.

A figura 21 mostra a microestrutura característica desse tratamento, apresentando aspectos do crescimento dessas lamelas e das regiões onde elas se interceptam. Nessa figura são apresentadas micrografias MEV referentes aos dois métodos de preparação de amostra, onde pode se verificar que o método por esfregamento revela sutilmente a microestrutura, enquanto que o polimento-ataque consegue mostrar inclusive contornos de grão, dos antigos grãos β , de onde as lamelas se originam e seu crescimento em direção ao centro desses mesmos grãos.

A presença de um aglomerado composto por duas partículas pode ser observado na micrografia 22(a), sendo que uma delas é do tipo 5, com forma quadrada e falhas de empilhamento, e outra do tipo 6, segundo o esquema proposto por Chemelle. A primeira possui um tamanho de $0,4 \mu\text{m}$, enquanto a outra mede aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$. Através de SAD foi possível identificar a partícula de formas retas como tendo uma estrutura cfc, com parâmetro de rede $a \cong 0,608 \text{ nm}$. Embora as partículas encontradas tenham uma boa correspondência com a classificação das partículas apresentadas para os precipitados de zircaloy-2, os aglomerados encontrados para o zircaloy-4 são formados de maneira diversa, com partículas de tamanhos diferentes.

As micrografias MET apresentadas na figura 22 mostram aspectos da precipitação que ocorre nessa amostra, 22(c) e 22(d), onde o tamanho dos precipitados varia entre $0,5$ e $0,8 \mu\text{m}$. Alguns precipitados podem ser encontrados nos contornos de grãos, como em 22(b) porém a maioria deles se

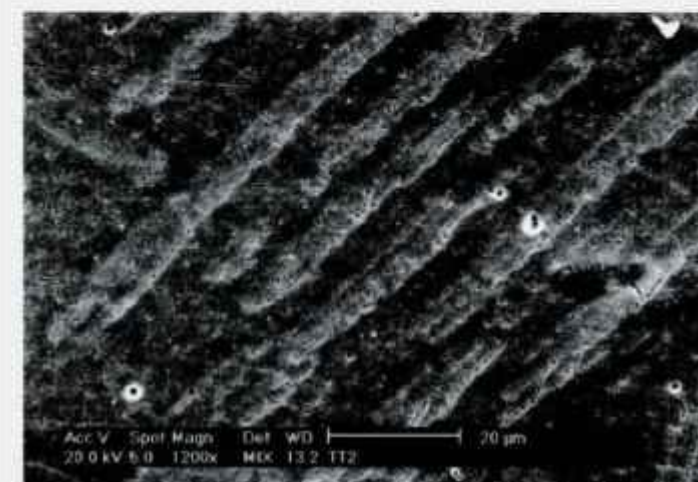
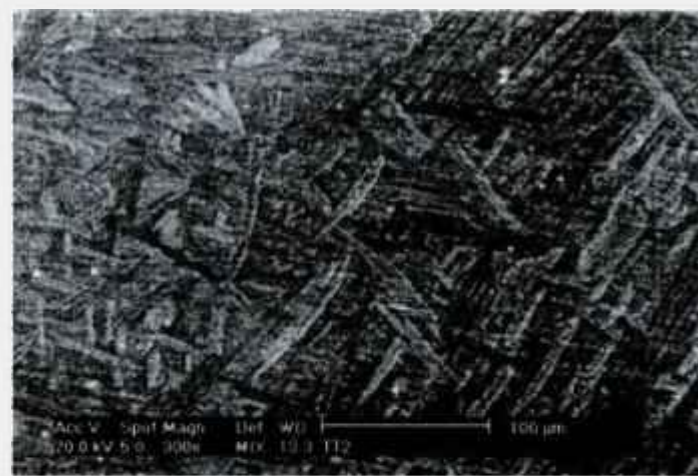
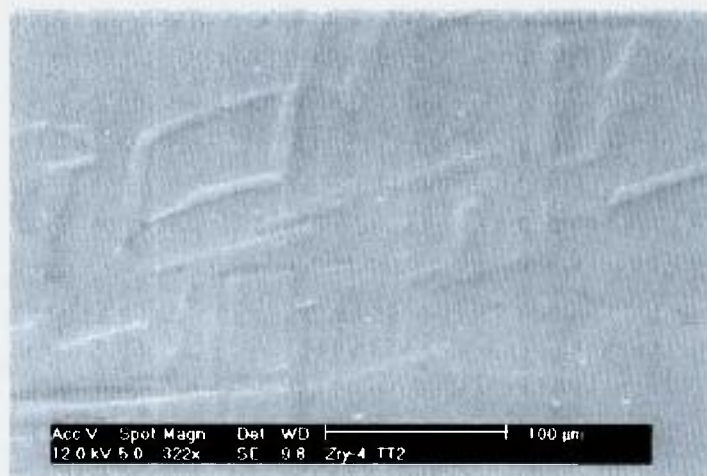


Figura 21: Micrografias MEV da amostra TT2.

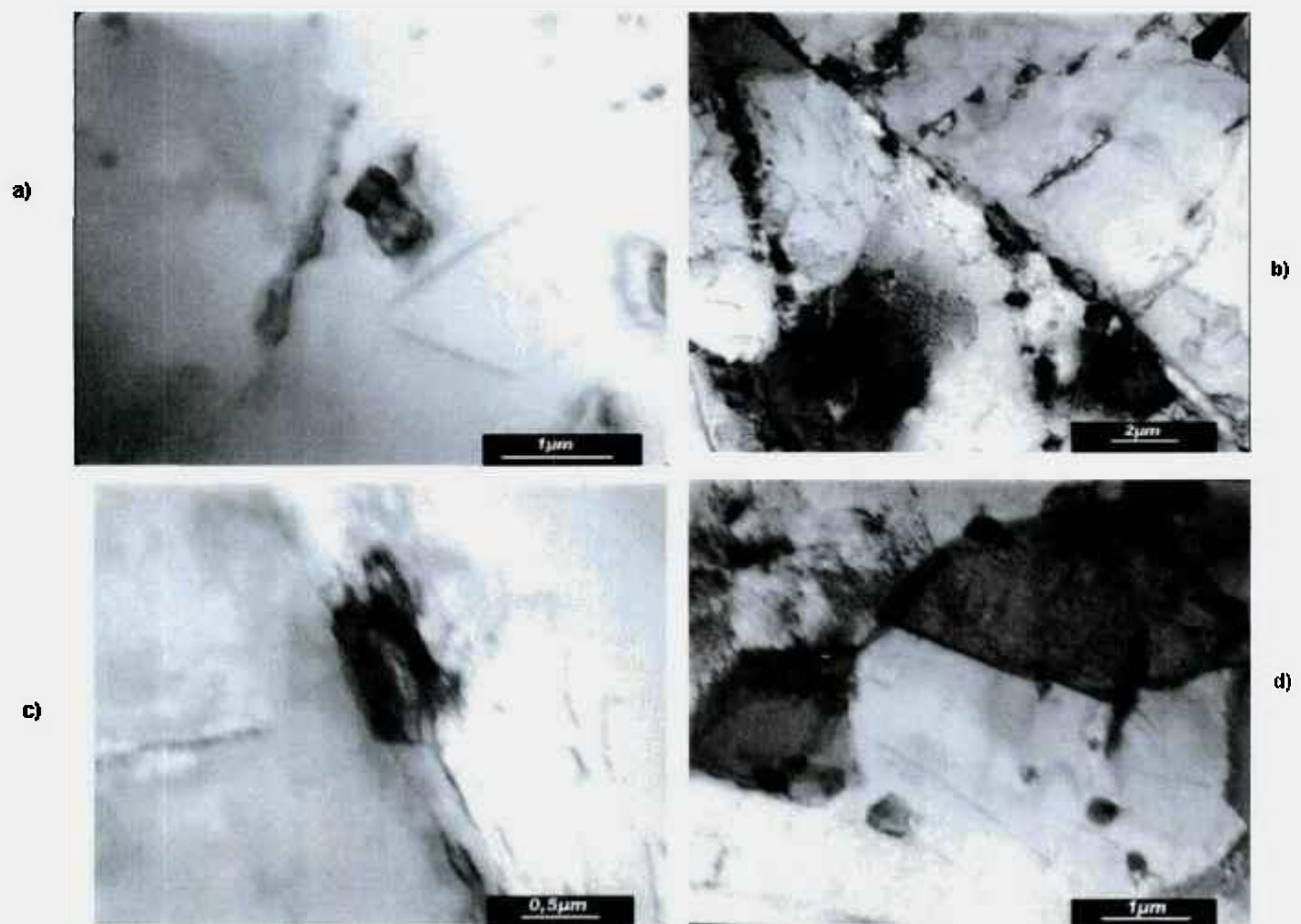


Figura 22: Micrografias MET da amostra TT2.

situa intragranularmente. Algumas discordâncias também podem ser observadas.

A figura 23 apresenta, na micrografia maior, uma rede de discordâncias e precipitados que ocorrem tanto em contornos quanto dentro das lamelas. Aspectos do crescimento dessas lamelas podem ser observados em dois diferentes aumentos, nas micrografias menores, mostrando a competição de crescimento entre elas.

Amostra TT3

A partir da microestrutura da amostra TT1, ou seja, com a presença das agulhas de Widmantätten, é realizada uma laminação de 65,5%, passando por um recozimento a 750°C por 3h, seguido por resfriamento rápido em água, em temperatura ambiente, cuja amostra foi denominada TT3.

O resultado desse tratamento pode ser observado na figura 24, onde micrografias ópticas mostram uma microestrutura composta por grãos equiaxiais e com intensa precipitação de partículas de segunda fase.

Novamente pode se observar a diferença entre os dois métodos de preparação de amostras empregados. A figura 25 mostra que pelo método do esfregamento os contornos de grão estão bem definidos, com precipitação intragranular atravessando diversos grãos, de forma contínua. Na micrografia da amostra preparada com polimento-ataque não é possível distinguir grãos, embora a precipitação em contornos de sub-estrutura seja melhor visualizada. As micrografias da figura 26 apresentam a junção dessas duas características de microestrutura dessa amostra, que em aumento maior possibilitou uma melhor visualização dos grãos equiaxiais e da precipitação intragranular que se estende por vários grãos.



Figura 23: Micrografias MET da amostra TT2, mostrando aspectos da microestrutura interna das lamelas.

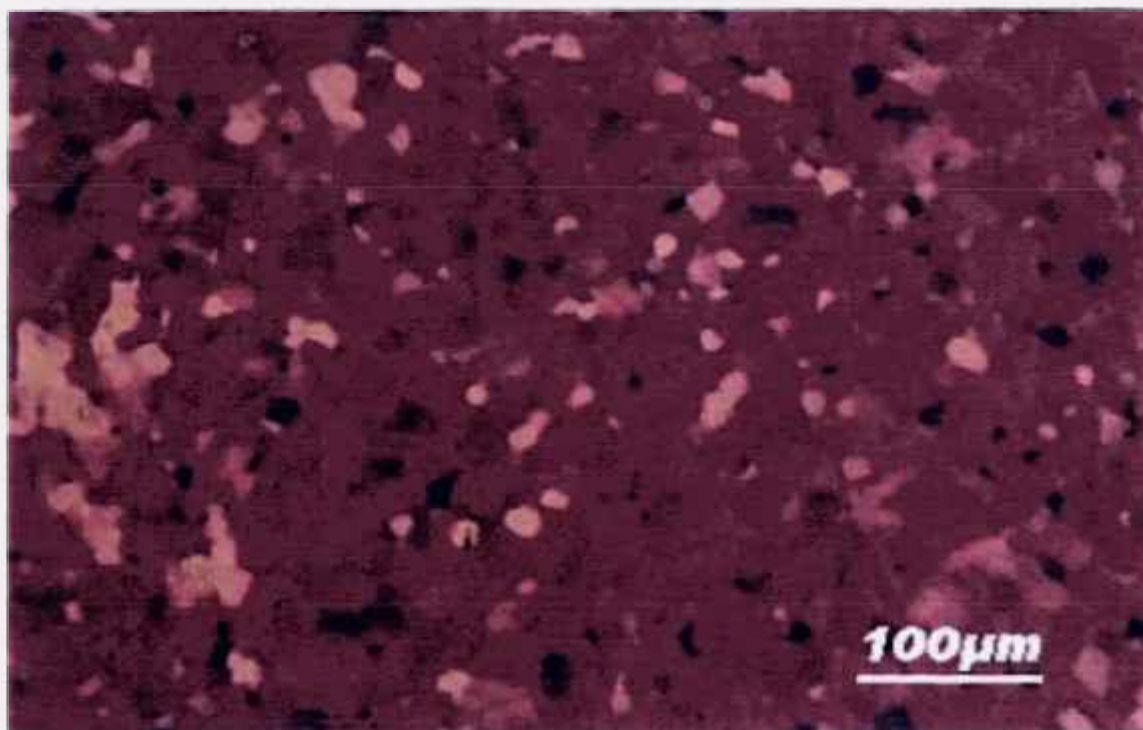
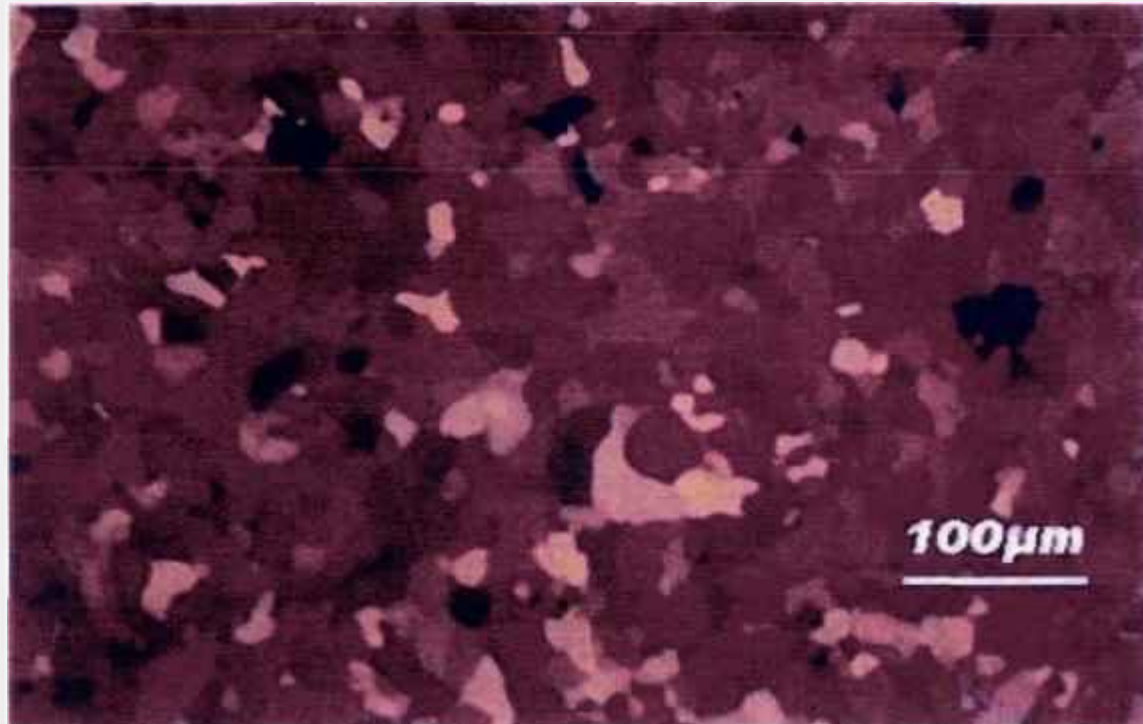
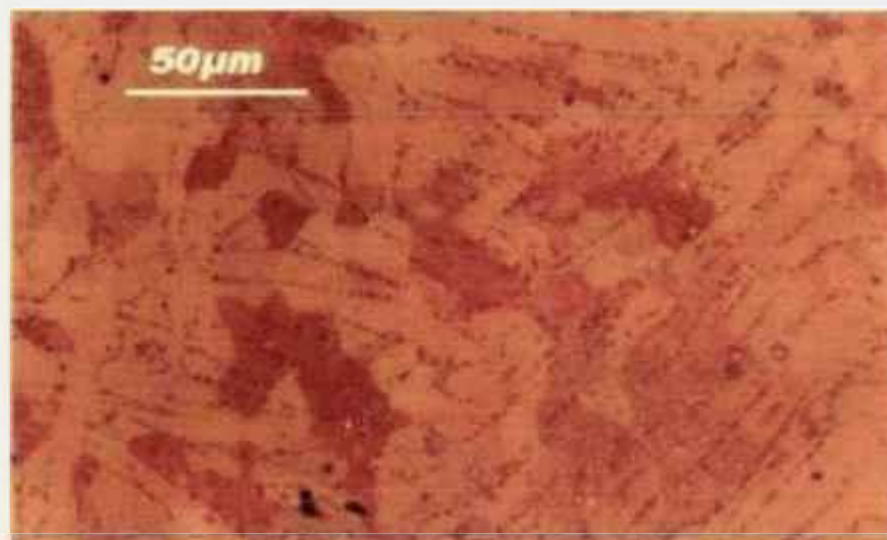
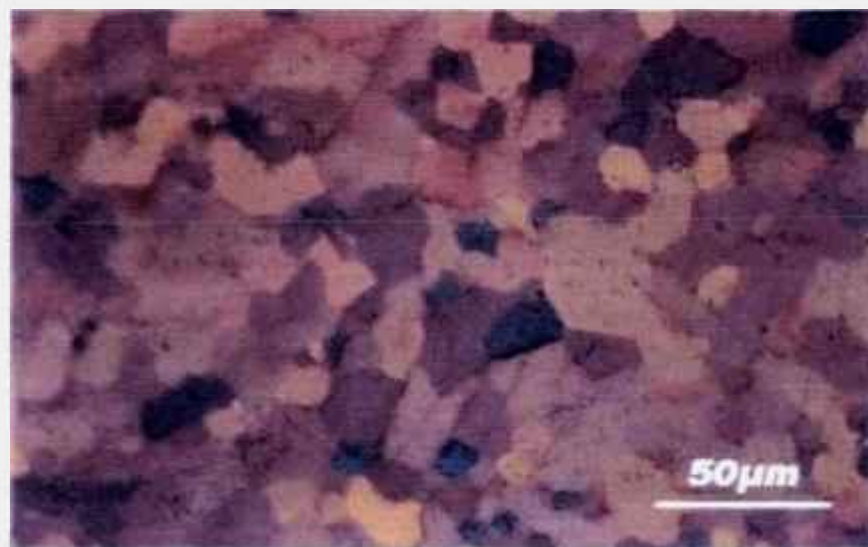


Figura 24: Micrografias MO da amostra TT3.



a) Polimento-ataque



b) esfregamento

Figura 25: Micrografias MO da amostra TT3, mostrando a diferença entre os resultados de duas técnicas de preparação de amostra.

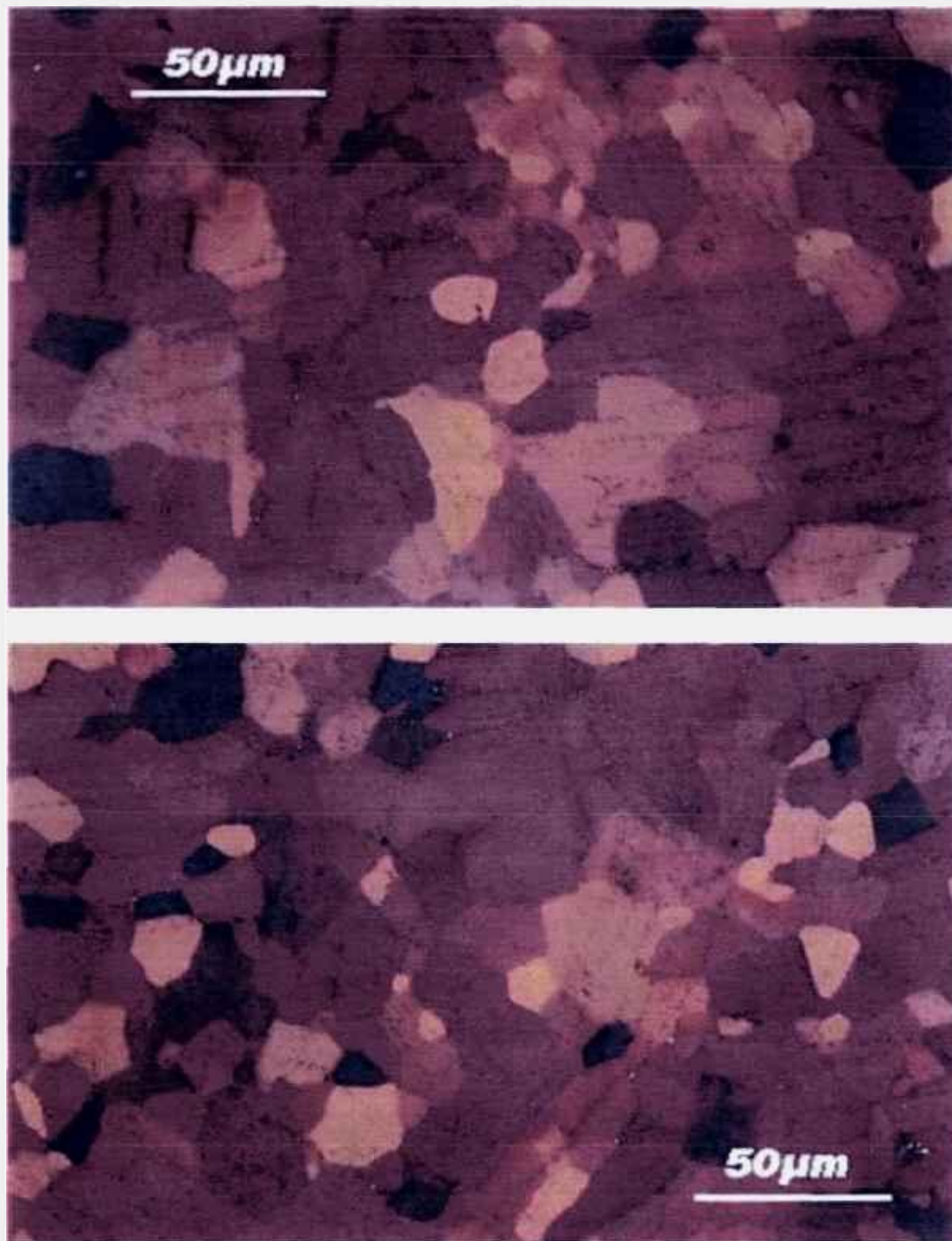


Figura 26: Micrografias MO da amostra TT3, mostrando precipitação intragranular.

Pelas micrografias MET da figura 27 é possível verificar que a precipitação ocorreu de forma intensa e que os precipitados podem ser encontrados tanto nos contornos de grão quanto em seu interior. Esses precipitados foram encontrados em diversas formas e tamanhos, que podem ser visualizados nas micrografias da figura 28.

Na figura 29 pode se observar redes de discordâncias com discordâncias ancoradas em precipitados, maclas e linhas de contornos de sub-estrutura.

Todos os precipitados encontrados na amostra TT3 podem ser resumidamente divididos em três categorias, onde são classificados pela forma e tamanho, analogamente como a classificação feita por Chemelle para os precipitados de zircaloy-2:

- a) precipitados pequenos, com forma esférica e tamanho médio variando entre 0,15 e 0,36 μm ;
- b) precipitados médios, de formas retangulares: apresentam uma estrutura de linhas finas, na superfície, que podem ser interpretadas como a presença de maclas ou falhas de empilhamento. Seu tamanho médio varia entre 0,33 e 0,7 μm ;
- c) precipitados grandes, de formas angulares, cujos tamanhos se encontram entre 0,62 e 2,0 μm , embora raros, foram observados e podem ser vistos em réplicas de extração de precipitados, apresentadas na figura 30.
- d) Aglomerados compostos por tipos de partículas diferentes, ou de mesmo tipo, também foram encontradas.

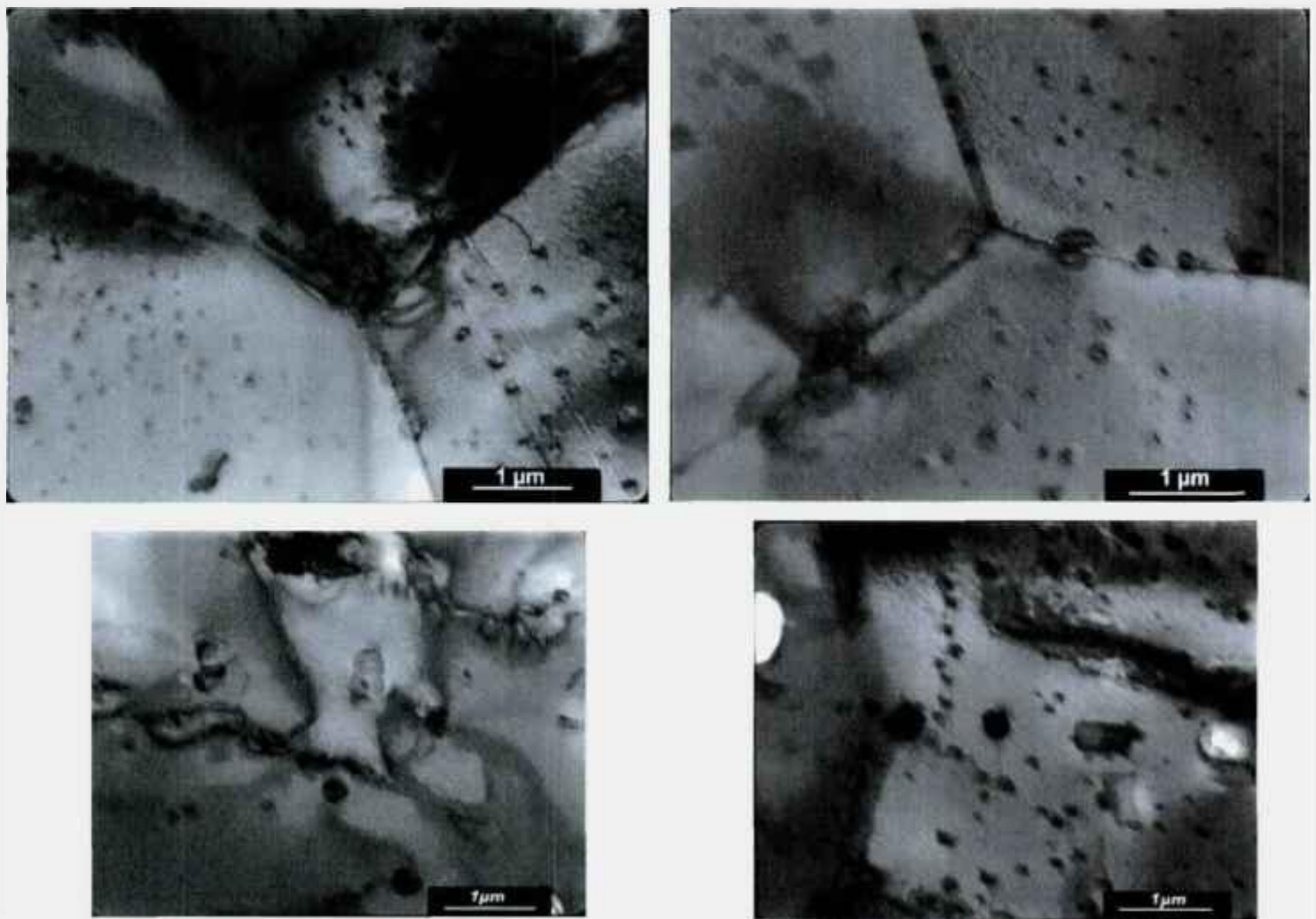
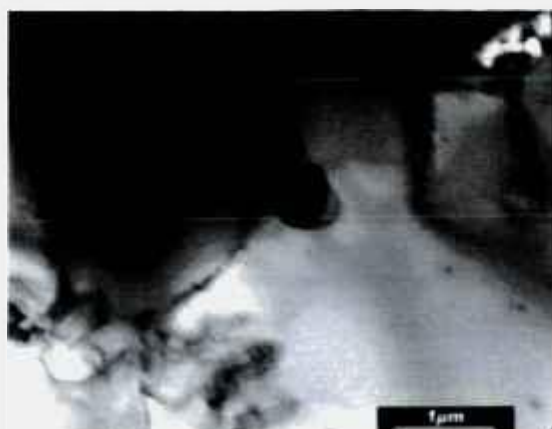
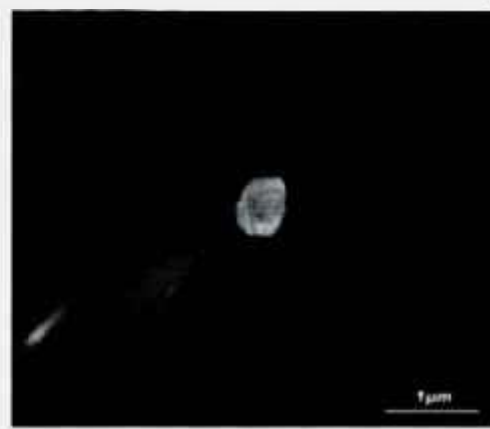


Figura 27: Micrografias MET, mostrando precipitação intergranular e intragranular, na amostra TT3.



a) Campo claro



b) Campo escuro

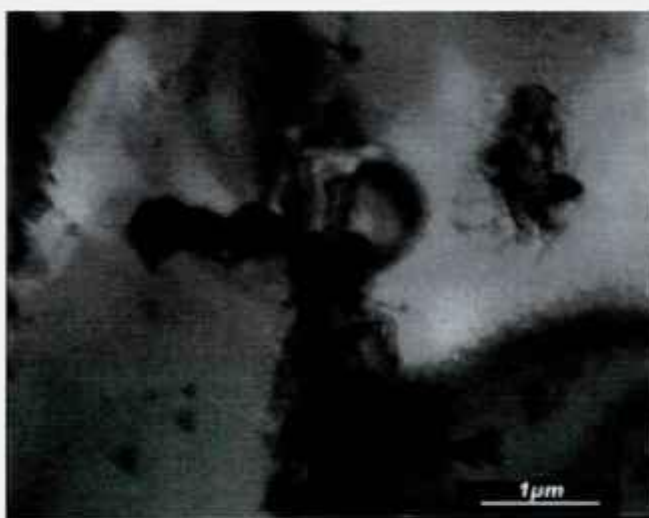


Figura 28: Micrografias MET da amostra TT3, onde podem ser observados alguns precipitados.

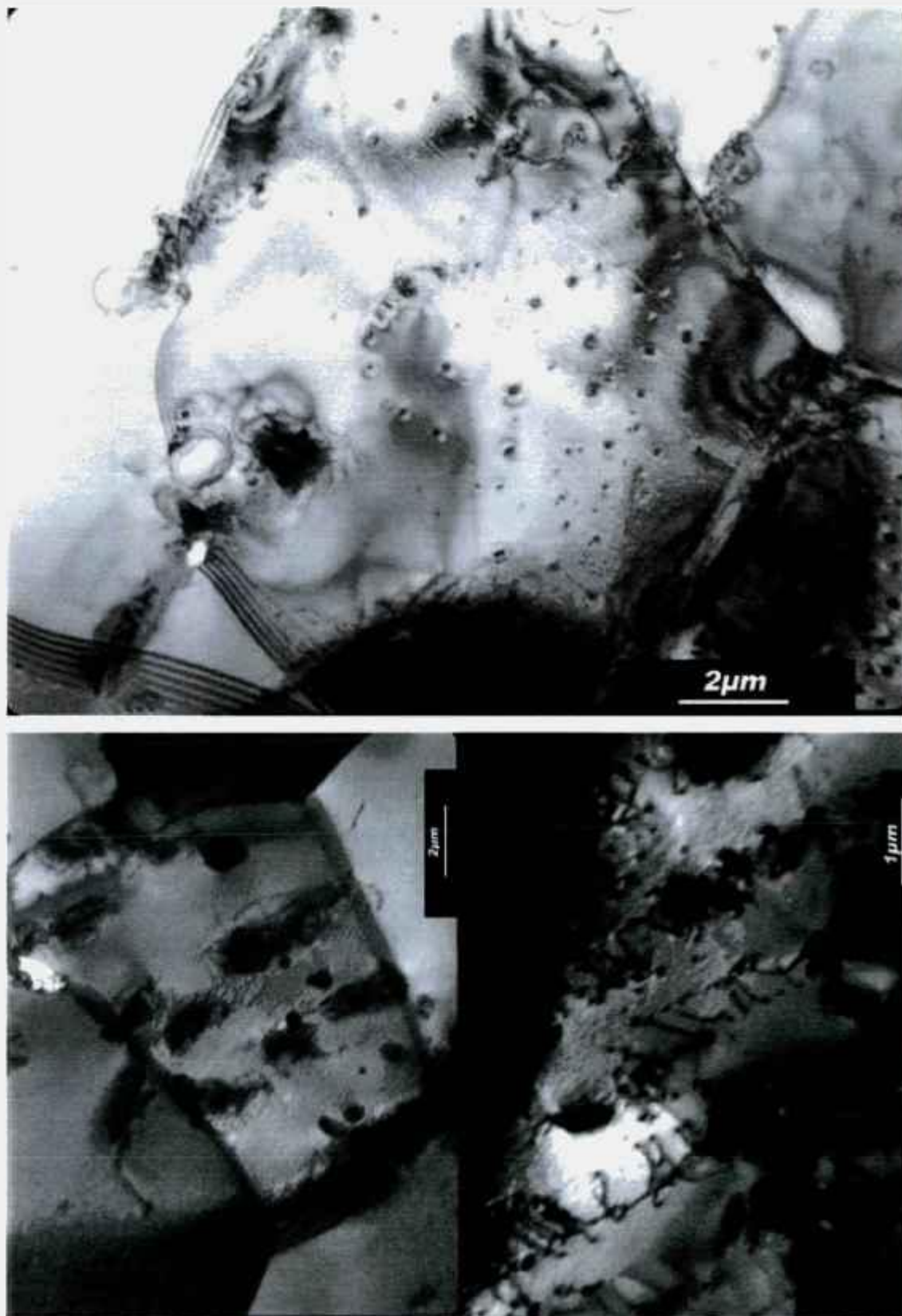
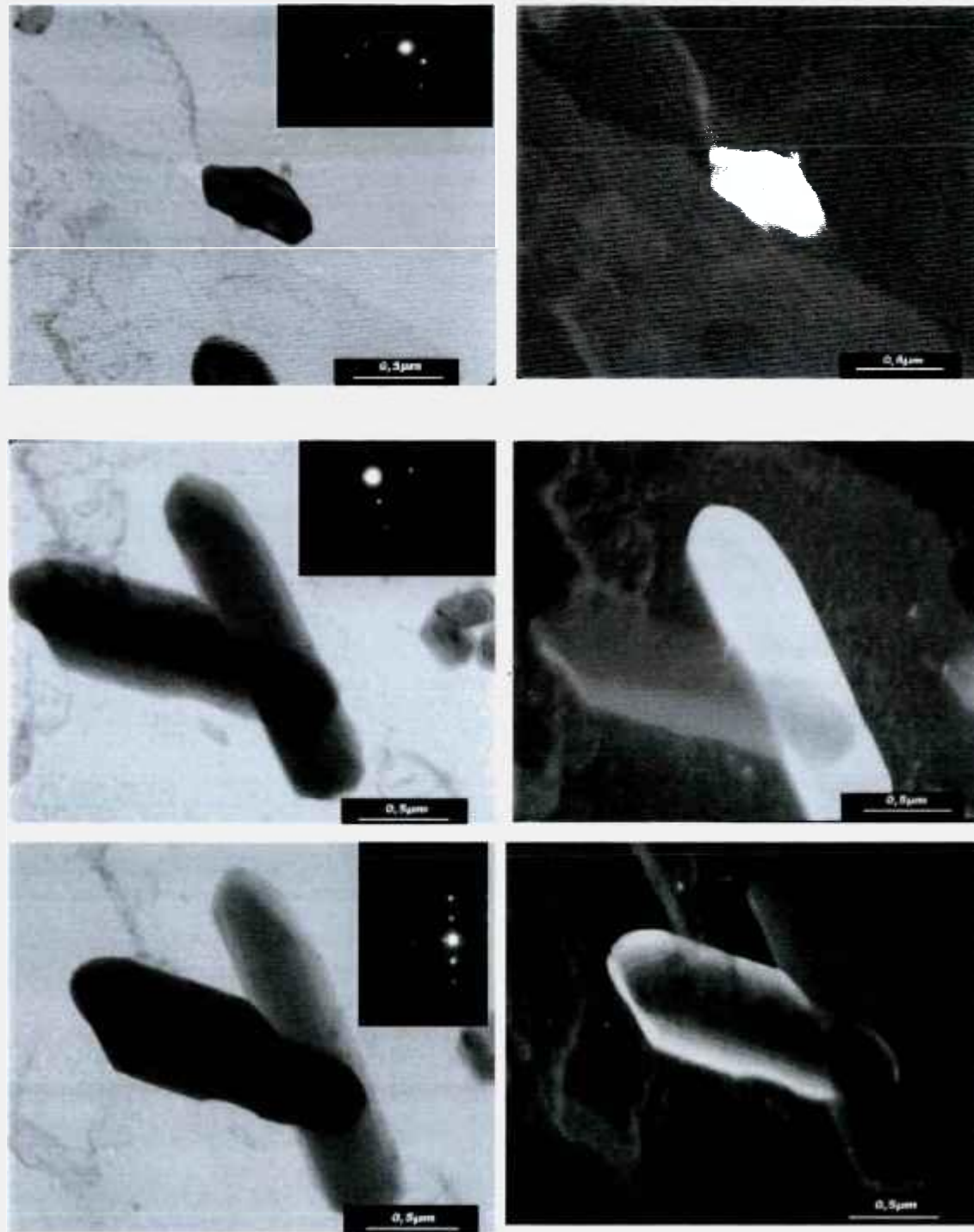


Figura 29: Micrografias MET mostrando detalhes microestruturais da amostra TT3.



Campo claro

Campo escuro

Figura 30: Réplica de extração de precipitados da amostra TT3, obtidas por MET em campo claro e campo escuro.

Os aglomerados compostos por partículas de tipos diferentes contrariam a formação de precipitados do zircaloy-2, onde somente partículas da mesma forma podem formar o aglomerado, sendo que uma pode ser do tipo Zr-Fe-Cr e outra do tipo Zr-Fe-Ni. Como no zircaloy-4 existe apenas a possibilidade da partícula ser do tipo Zr-Fe-Cr, talvez isso permita a diversidade na formação desses aglomerados.

A maioria das partículas encontradas foram identificadas através de SAD como tendo uma estrutura hexagonal compacta, e apenas algumas dentre elas possuíam estrutura cúbica de corpo centrado.

V.3 - Medidas de Dureza

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas após cada tratamento termo-mecânico para avaliar as alterações sofridas por essa propriedade de acordo com a microestrutura resultante. Os resultados obtidos, estão apresentados, em forma de gráfico, na figura 31 para melhor compreensão dessas mudanças.

O valor obtido para a amostra CR pode servir de referências às alterações ocorridas, e seu valor médio é de $HV = 174$. A amostra TT1, cuja microestrutura é composta por agulhas de Widmanstätten, apresenta o maior valor de dureza de todas as amostras que é de $HV = 235$.

O valor de dureza calculado para a amostra TT2 é praticamente o mesmo que da amostra como recebida, com valor de $HV = 173$. A amostra TT3, com grãos equiaxiais e intensa precipitação apresenta um valor de dureza $HV = 198$.

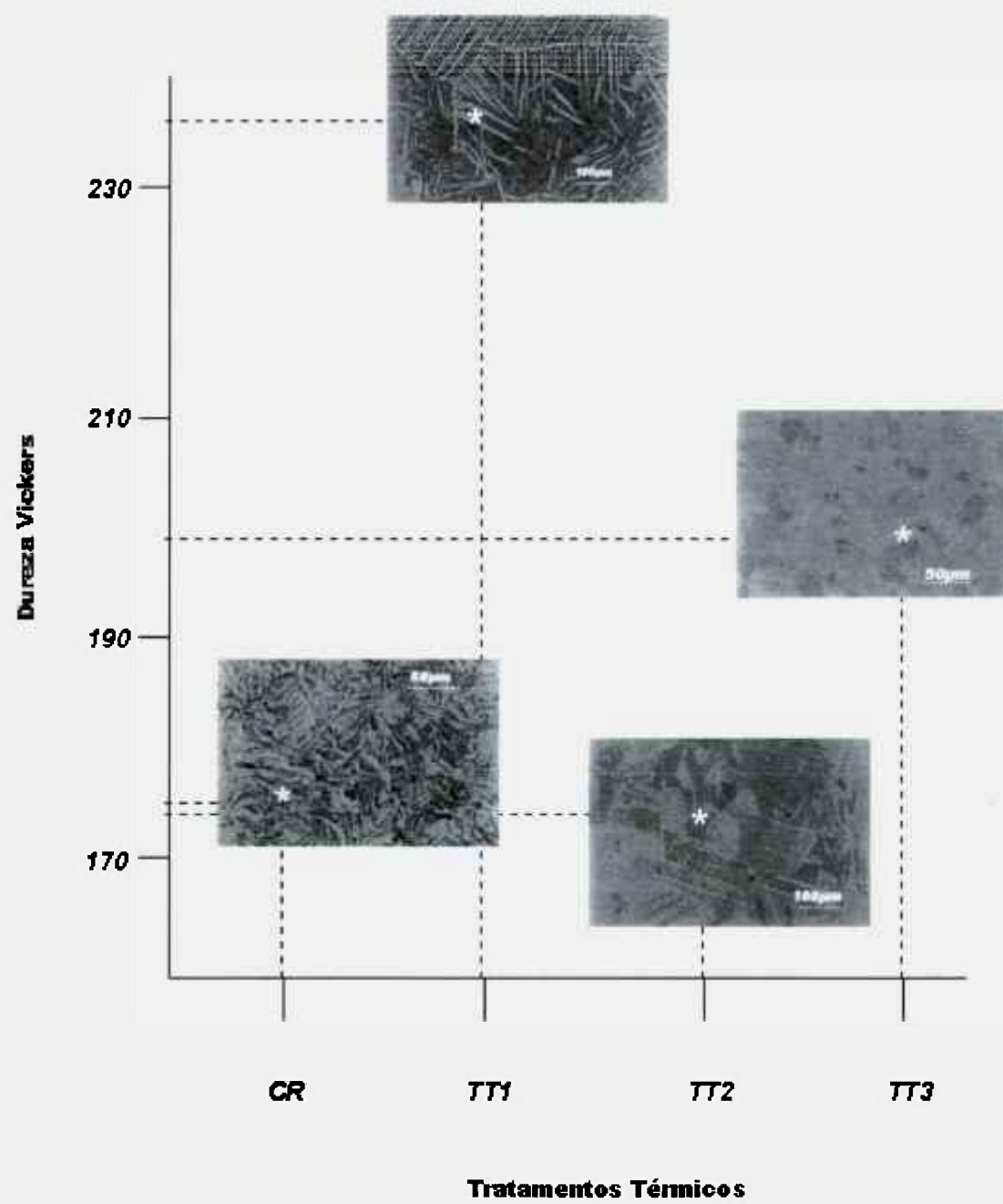


Figura 31: Variação do valor de dureza com a microestrutura resultante dos tratamentos térmicos.

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 durante o tratamento TT1, elevou a sua dureza devido ao surgimento da estrutura de Widmanstätten e da precipitação que ocorreu no interior dessas agulhas. 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.

V.4 - Influência do Grau de Deformação no Tamanho de grão

A influência do grau de laminação no tamanho de grão do zircaloy-4 foi determinada através de análise em micrografias ópticas das amostras TT4, TT5, TT6, TT7 e TT8.

As micrografias ópticas das figura 32 apresentam regiões das amostras, com grãos definidos por coloração diferente, de acordo com a orientação cristalográfica de cada um deles, observados sob luz polarizada após anodização. Embora os aumentos das micrografias não sejam iguais, devido a grande diferença entre os tamanhos de grãos, é possível notar visualmente a influência produzida pelo grau de deformação.

Na figura 33 é apresentado um exemplo típico de como o tamanho de grão foi calculado, mostrando uma micrografia, um esquema de contornos de grão da região da amostra analisada pelo analisador de imagens e um histograma com a distribuição de tamanhos. Um gráfico apresentando os resultados é mostrado na figura 34 (ver apêndice B).

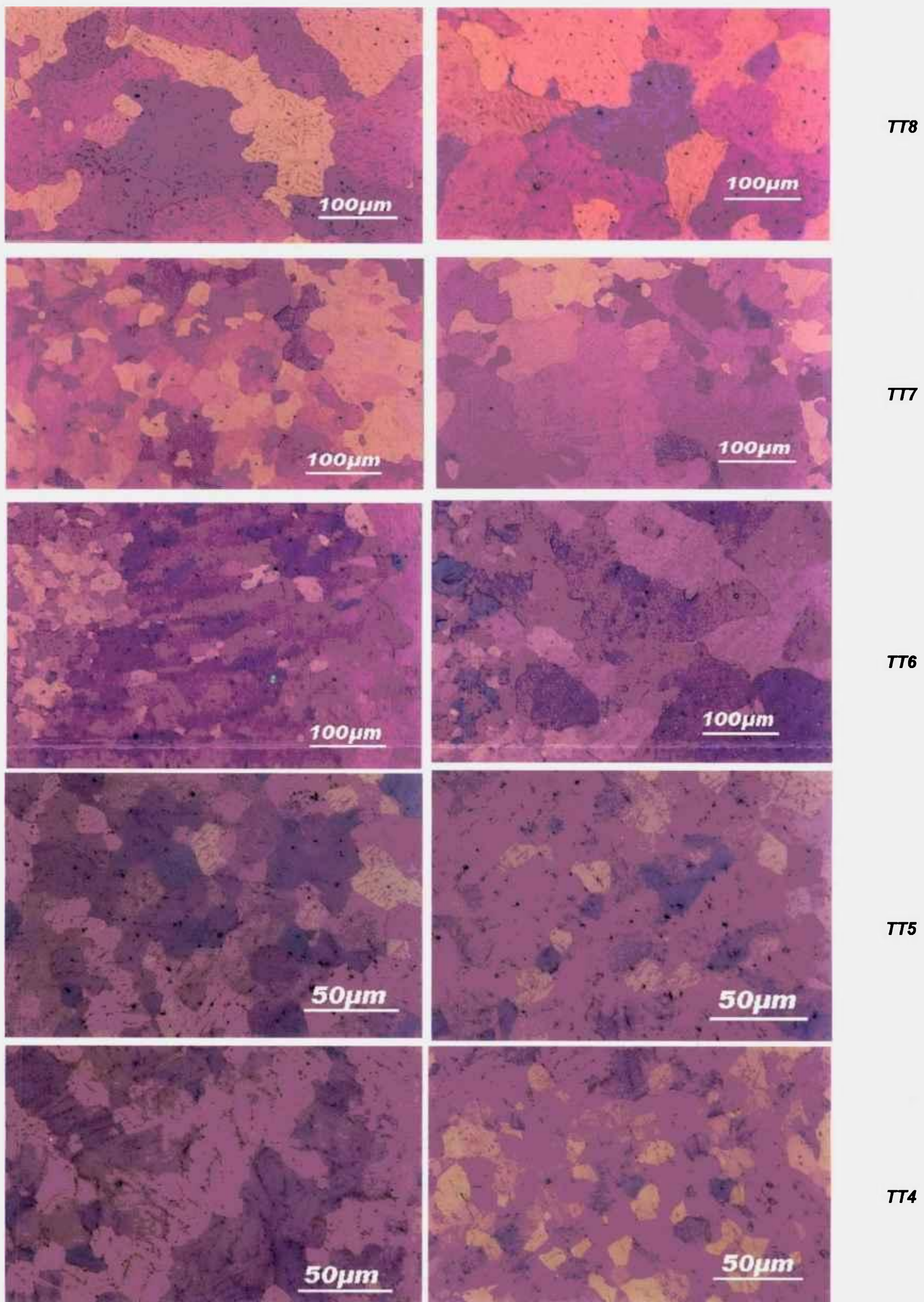


Figura 32: Variação de tamanho de grão com o grau de deformação

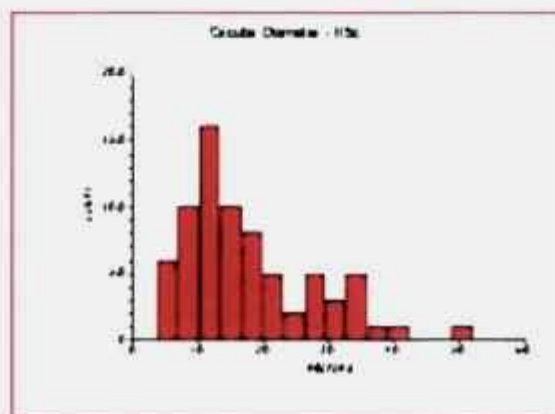
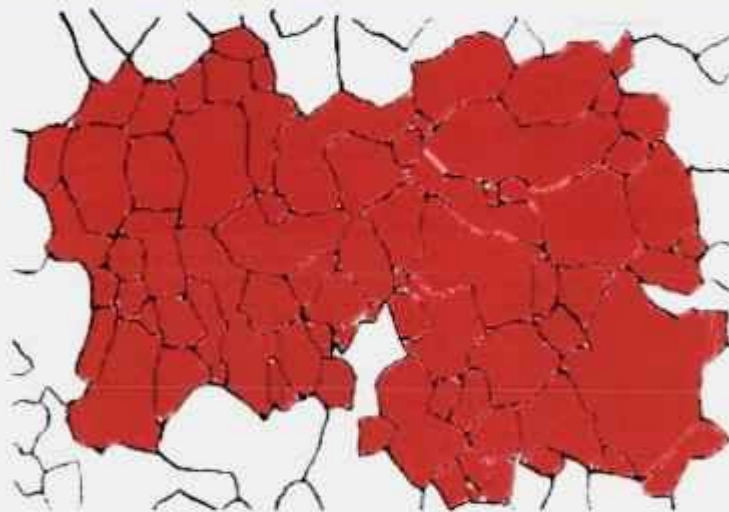
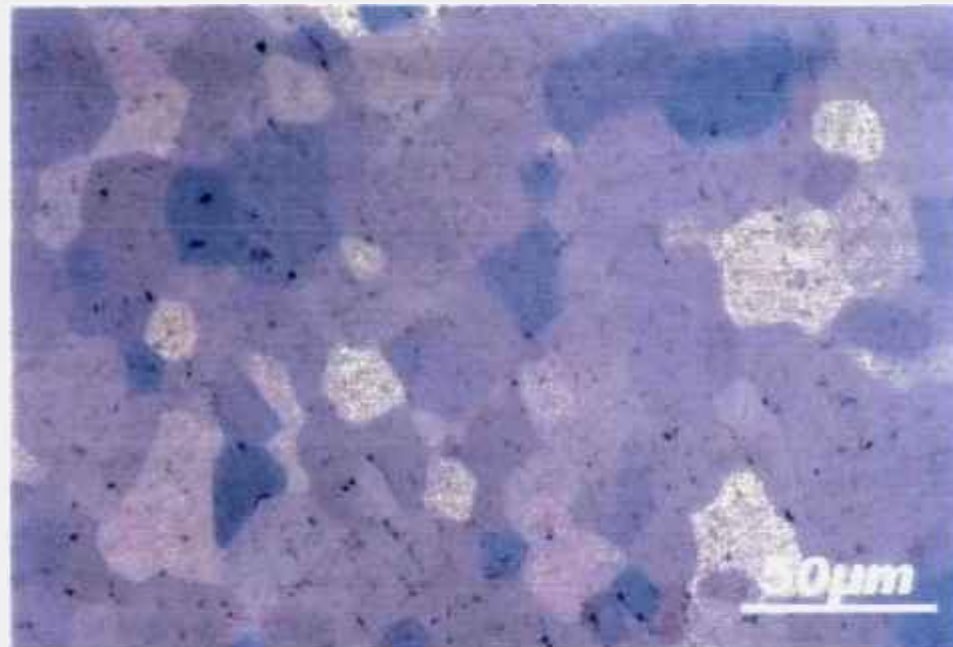


Figura 33: Exemplo de cálculo de tamanho de grão da amostra TT5.

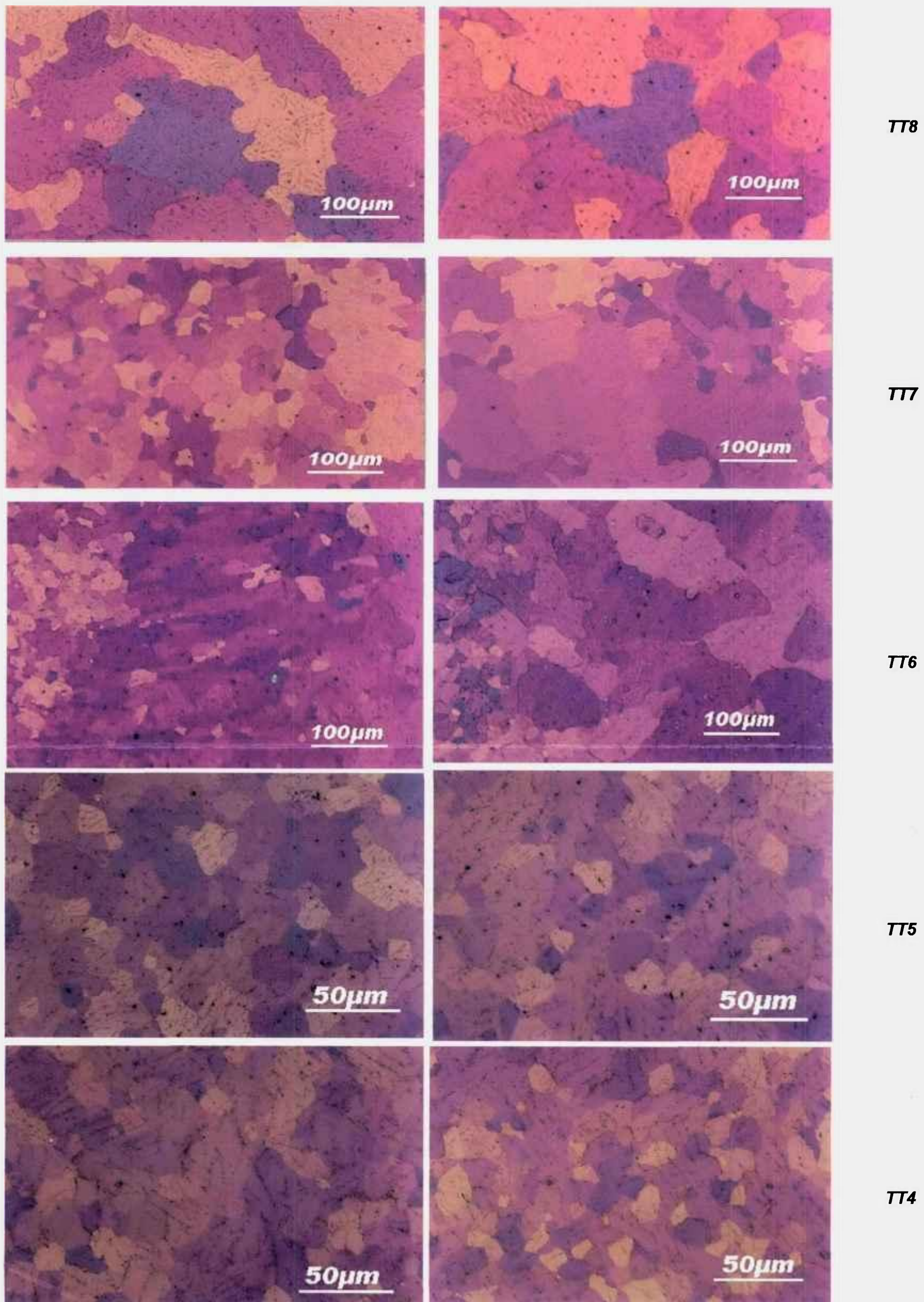


Figura 32: Variação de tamanho de grão com o grau de deformação

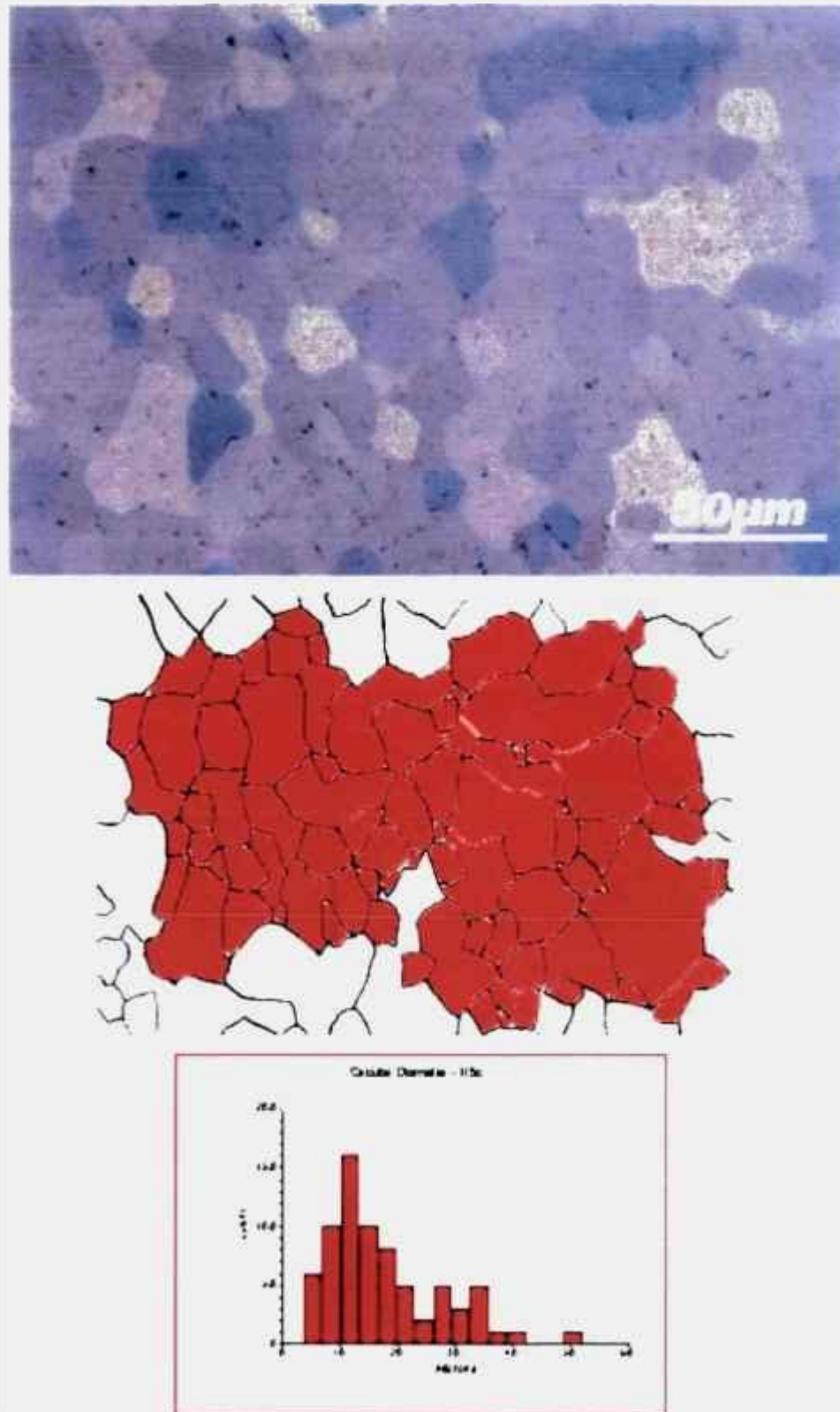


Figura 33: Exemplo de cálculo de tamanho de grão da amostra TT5.

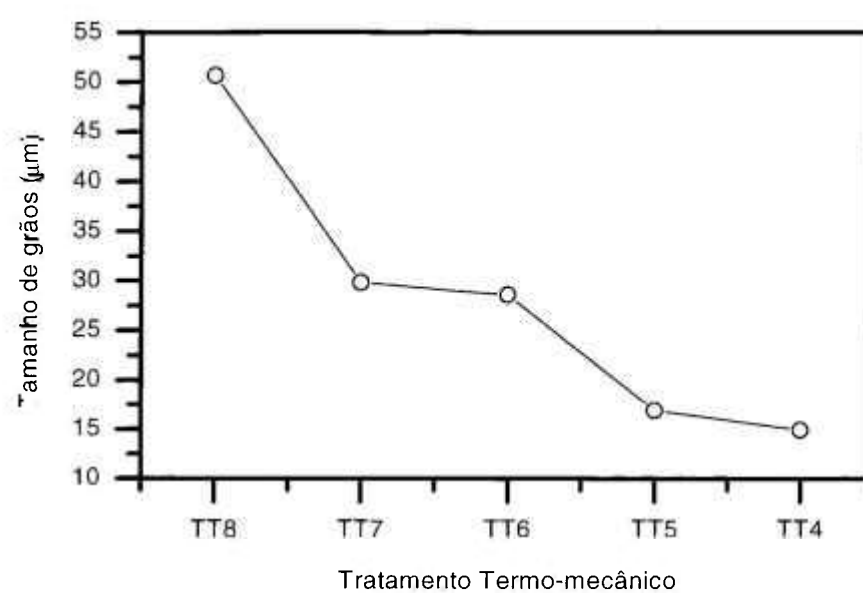


Figura 34: Gráfico da variação de tamanho de grão com o tratamento termo-mecânico realizado.

A amostra TT8, com laminação de apenas 10%, apresenta o maior valor médio de tamanho de grão: 50,7 μm . O recozimento a 750°C por 8h, faz com que o tamanho de grão cresça muito e a pequena deformação imposta permite que um valor dessa ordem de tamanho possa ser encontrado para essa amostra.

Quando o grau de deformação aumenta para 20%, como ocorreu para a amostra TT7, o tamanho de grão cai 41,2%, ou seja, o grão passa a apresentar um valor médio igual a 29,8 μm .

Os resultados da amostra TT6, com laminação de 30%, mostram um comportamento especial, pois o tamanho de grão permanece quase que inalterado, apresentando valor médio da ordem de 28,6 μm .

As amostras TT5 e TT4, que passaram por graus de deformação maiores, 40% e 50% respectivamente, apresentam tamanho de grão que voltam a diminuir com o aumento da laminação. O tamanho médio encontrado para a amostra TT5 é igual a 16,9 μm enquanto que para a amostra TT4 esse valor cai para 14,9 μm .

Pelos valores encontrados pode-se dizer que o tamanho de grão tende a diminuir conforme o grau de deformação aumente. Na região entre 20% e 30% de deformação, a presença de um patamar, ou seja, um valor quase constante de tamanho de grão, significa que o raio crítico de grão deve estar situado nesse intervalo.

V.5 - Variação do Tamanho de precipitados

Os resultados que avaliam a variação do tamanho de partículas de segunda fase em zircaloy-4, de acordo com o tratamento termo-mecânico realizado, foram observados por MEV e MET.

A amostra TT8, apresenta uma grande variedade de tamanho para essas partículas, podendo ser encontradas partículas menores que 0,2 μm até partículas da ordem de 2,2 μm . Alguns precipitados aparecem quebrados, divididos em duas ou mais partes. A energia fornecida pelo processo de laminação a frio é a responsável por esse fracionamento, pois foi utilizada para quebrar as partículas maiores. A figura 35 apresenta micrografias MEV de alguns desses precipitados, mostrando que embora a precipitação não seja intensa, os precipitados possuem tamanhos grandes. Exemplos da partição de grandes precipitados em precipitados menores, após a laminação, também podem ser observados.

Nas micrografias MET da figura 36 são apresentados algumas partículas de segunda fase e aspectos de onde essa precipitação ocorre. Regiões com alta concentração de discordâncias aparecem registradas como grossas linhas, onde é possível encontrar precipitados. Pode-se notar por essas micrografias que a maioria das partículas encontradas compõe-se de grandes precipitados.

O maior tamanho de partícula encontrado na amostra TT7 é da ordem de $1,0 \mu\text{m}$ e um grande número delas possui tamanhos que variam num intervalo entre $0,4$ e $0,6 \mu\text{m}$. Comparando esses resultados com os da amostra TT8, pode-se observar que o número de partículas é maior, porém com tamanho menor. Novamente a energia fornecida pela deformação, é usada para quebrar os precipitados em precipitados de menor tamanho e com isso aumentar sua quantidade. As micrografias MEV da figura 37 apresentam alguns aspectos sobre a precipitação dessas partículas, que podem ser encontradas em contornos de grãos, mas na maioria das vezes se encontram intragranularmente. Pode-se observar também pequenos precipitados que aparecem divididos em algumas partes.

Na figura 38 são apresentadas micrografias MET dessa amostra, onde alguns precipitados podem ser observados, além de aspectos das regiões de precipitação, com numerosas linhas de discordâncias, com aspecto semelhante às encontradas na amostra TT8.

Assim como ocorreu para tamanho de grão, o tamanho de precipitados da amostra TT6 apresenta um comportamento peculiar, pois as partículas de segunda fase voltam a crescer. O intervalo de tamanho desses precipitados se encontra entre $0,2 \mu\text{m}$ e $1,4 \mu\text{m}$, sendo que foi possível encontrar um precipitado grande com tamanho de $2,2 \mu\text{m}$. Vários precipitados, com tamanhos e formas diferentes podem ser encontrados na figura 39, onde é possível observar que alguns precipitados se apresentam divididos em várias partes.

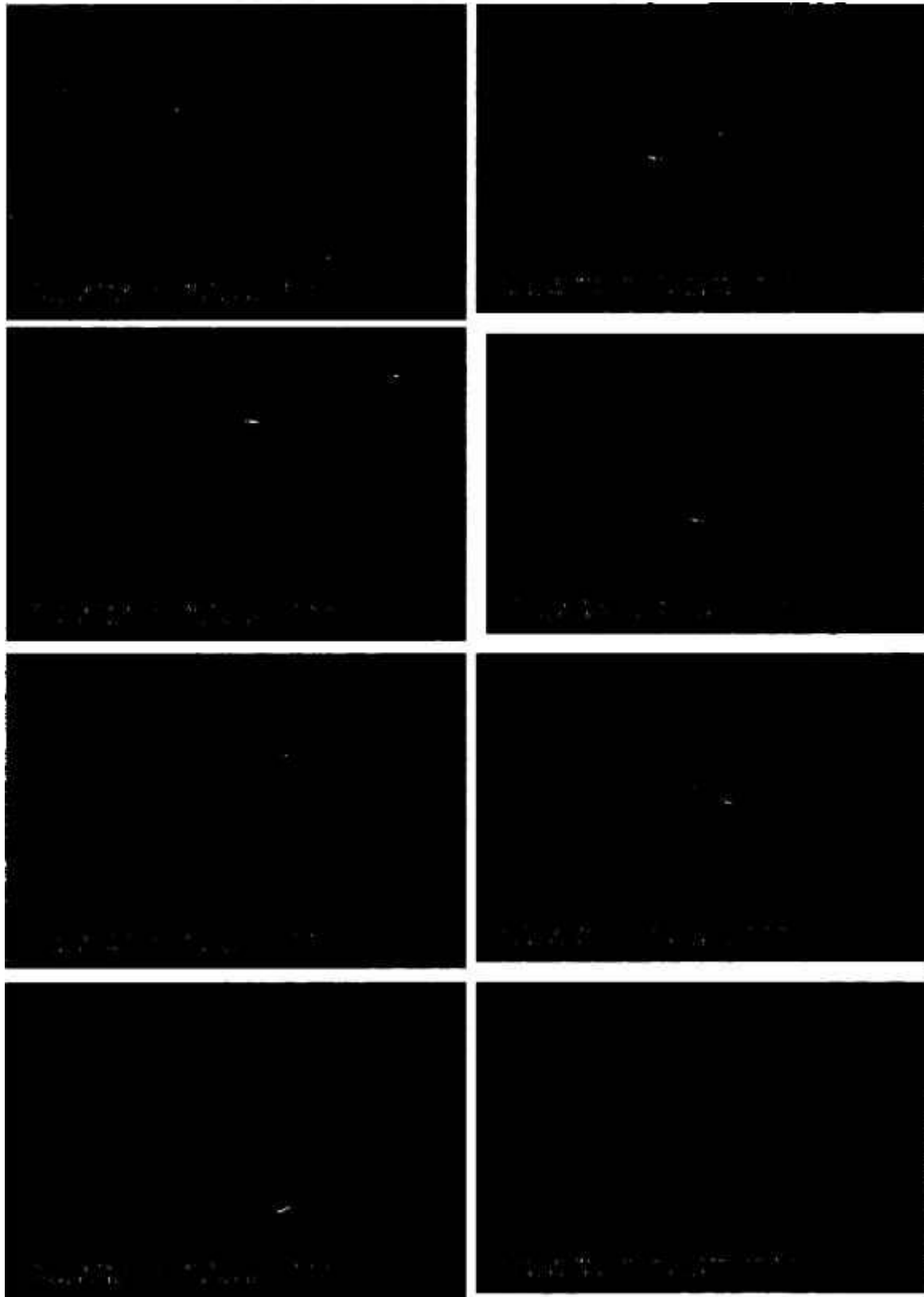


Figura 35: Micrografias MEV, mostrando precipitados na amostra TT8.

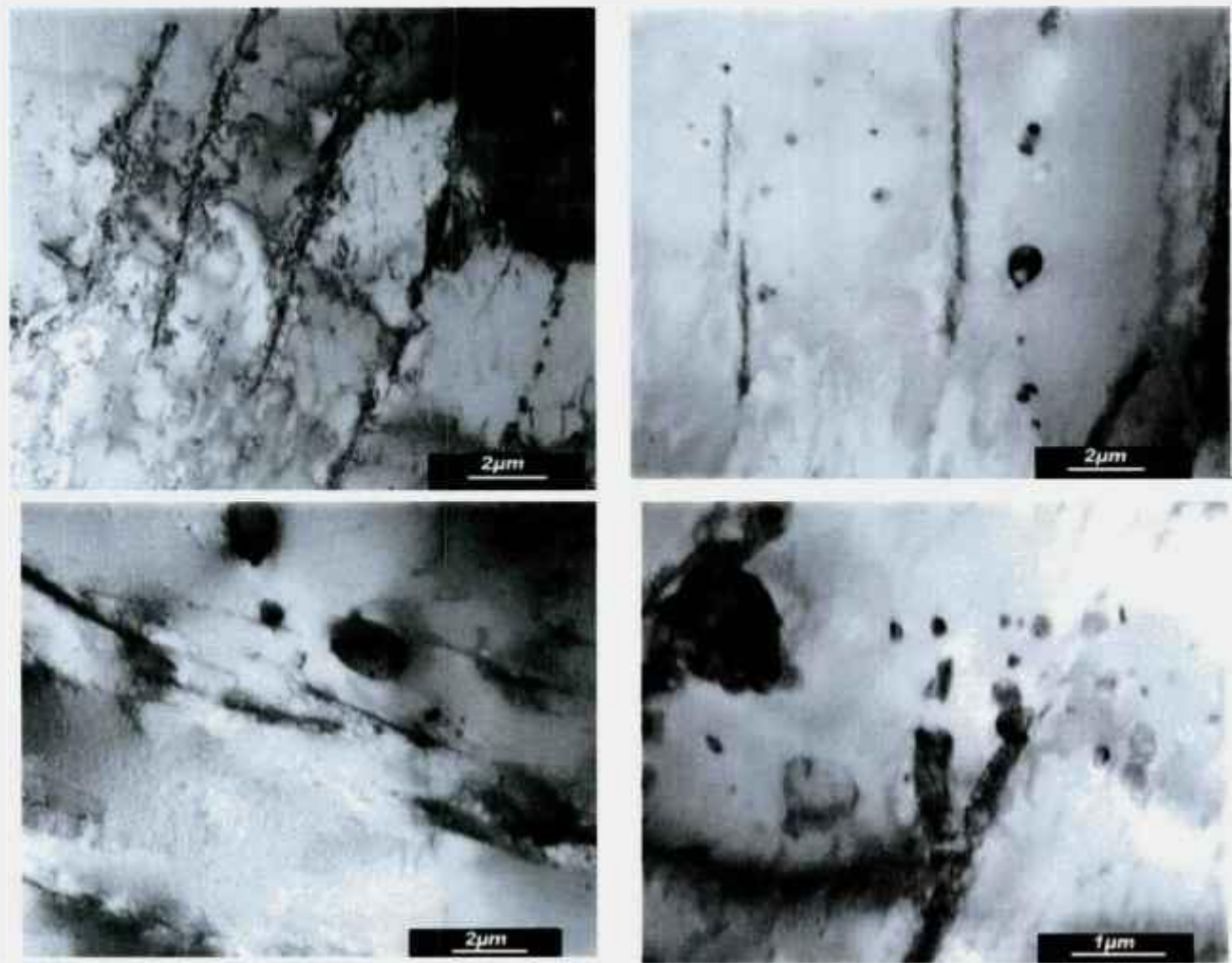


Figura 36: Micrografias MET da amostra TT8.



Figura 37: Micrografias MEV, mostrando precipitados na amostra TT7.

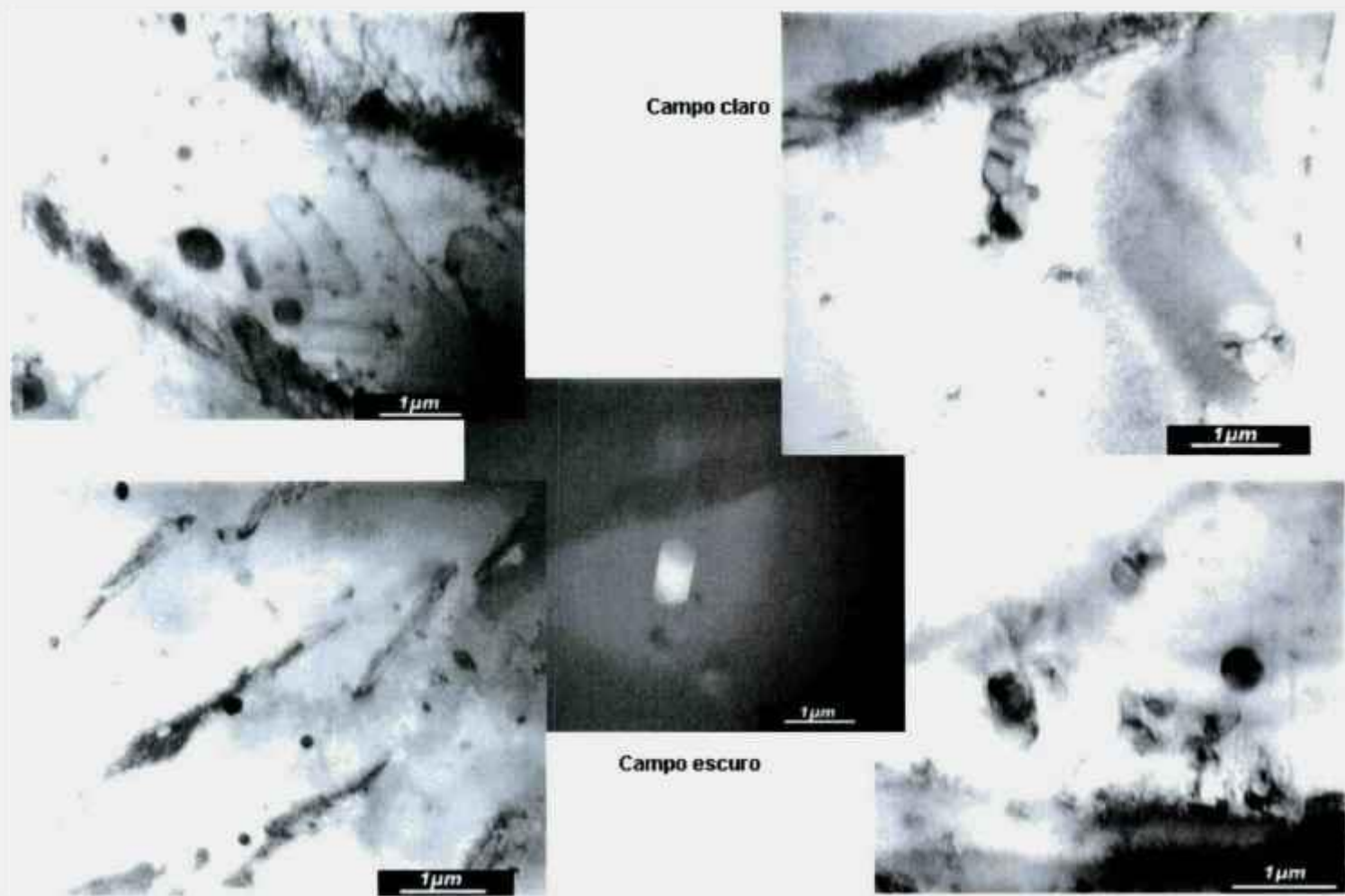


Figura 38: Micrografias MET mostrando precipitação na amostra TT7.

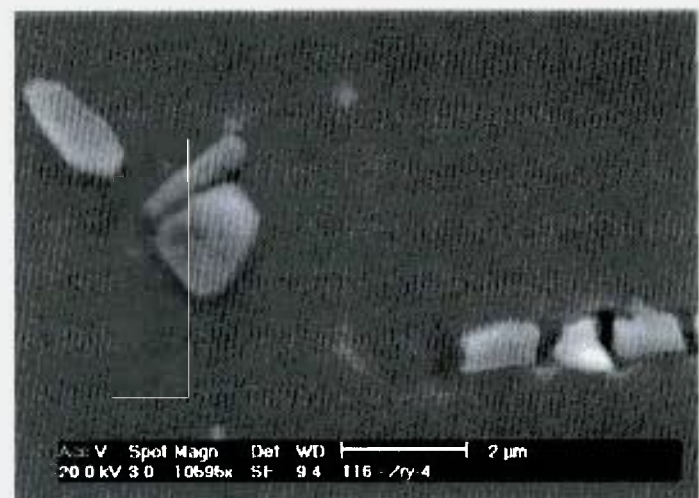


Figura 39: Micrografias MEV mostrando precipitados na amostra TT6.

As micrografias MET apresentadas na figura 40 mostram precipitados de vários tamanhos e formas, encontrados tanto em contornos de grãos quanto fora deles e os aspectos das regiões onde eles ocorrem, mostrando linhas de discordâncias ancoradas por precipitados, como nas amostras anteriores.

A grande maioria dos precipitados encontrados na amostra TT5 possuem tamanho menor que $0,2 \mu\text{m}$. Embora pequenos, eles ocorrem em grande quantidade e se apresentam uniformemente distribuídos. Esses resultados podem ser observados nas micrografias MEV da figura 41(a), onde, porém, alguns precipitados de tamanho consideravelmente maior podem ser observados. Na figura 41(b) são apresentados alguns desses grandes precipitados, cujos tamanhos variam de $1 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$, aproximadamente.

Precipitados com tamanho maior que $0,2 \mu\text{m}$ não foram observados em MET, exceto em apenas uma das micrografias, da figura 42, que apresenta uma partícula com tamanho de aproximadamente $0,89 \mu\text{m}$, o que mostra ser raro esse tipo de precipitado. Um grande número de discordâncias também podem ser observados nessas micrografias.

Na amostra TT4, com o maior grau de deformação, as partículas de segunda fase apresentam uma distribuição espalhada de tamanhos, cujo valor máximo é de $1,4 \mu\text{m}$. O tamanho médio dessas partículas é de $0,4 \mu\text{m}$. A figura 43 apresenta algumas micrografias MEV sobre a precipitação dessas partículas. Algumas delas podem ser vistas em contornos de grão, mas a grande maioria ocorre intragranularmente, apresentando-se de maneira enfileirada uma após outra.

Nas micrografias MET da figura 44 é possível encontrar partículas de vários tipos e tamanhos: pequenos precipitados esféricos com tamanho entre $0,2 \mu\text{m}$ e $0,4 \mu\text{m}$; precipitado de forma retilínea, com linhas de falhas de empilhamento na superfície e tamanho aproximado de $1 \mu\text{m}$ e um pequeno aglomerado contendo uma partícula esférica de $0,5 \mu\text{m}$ e outra de forma mais ovalada com tamanho de $0,8 \mu\text{m}$. A figura 45 apresenta micrografias MET com

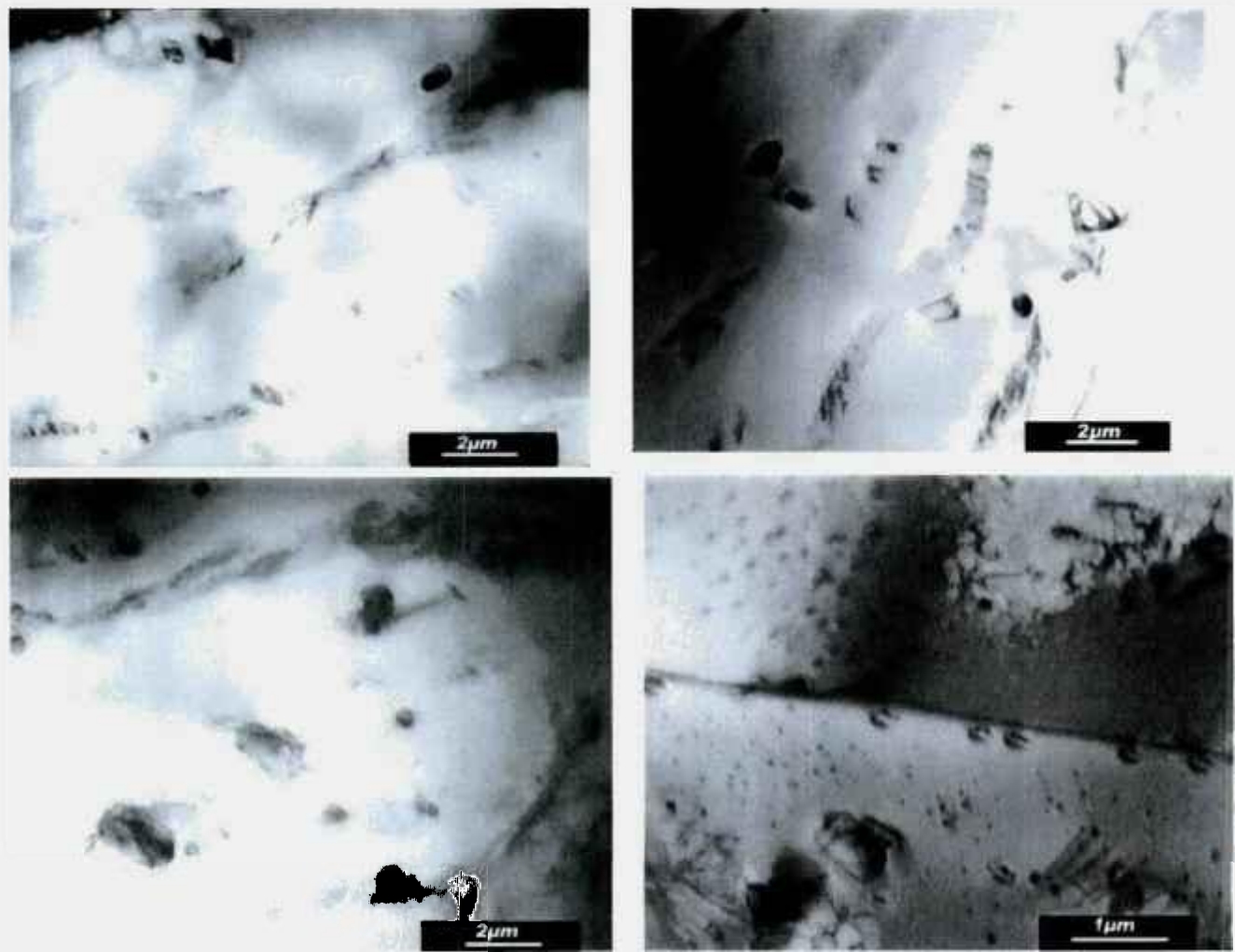


Figura 40: Micrografias MET da amostra TT6.



Figura 41: Micrografias MEV mostrando precipitados na amostra TT5.

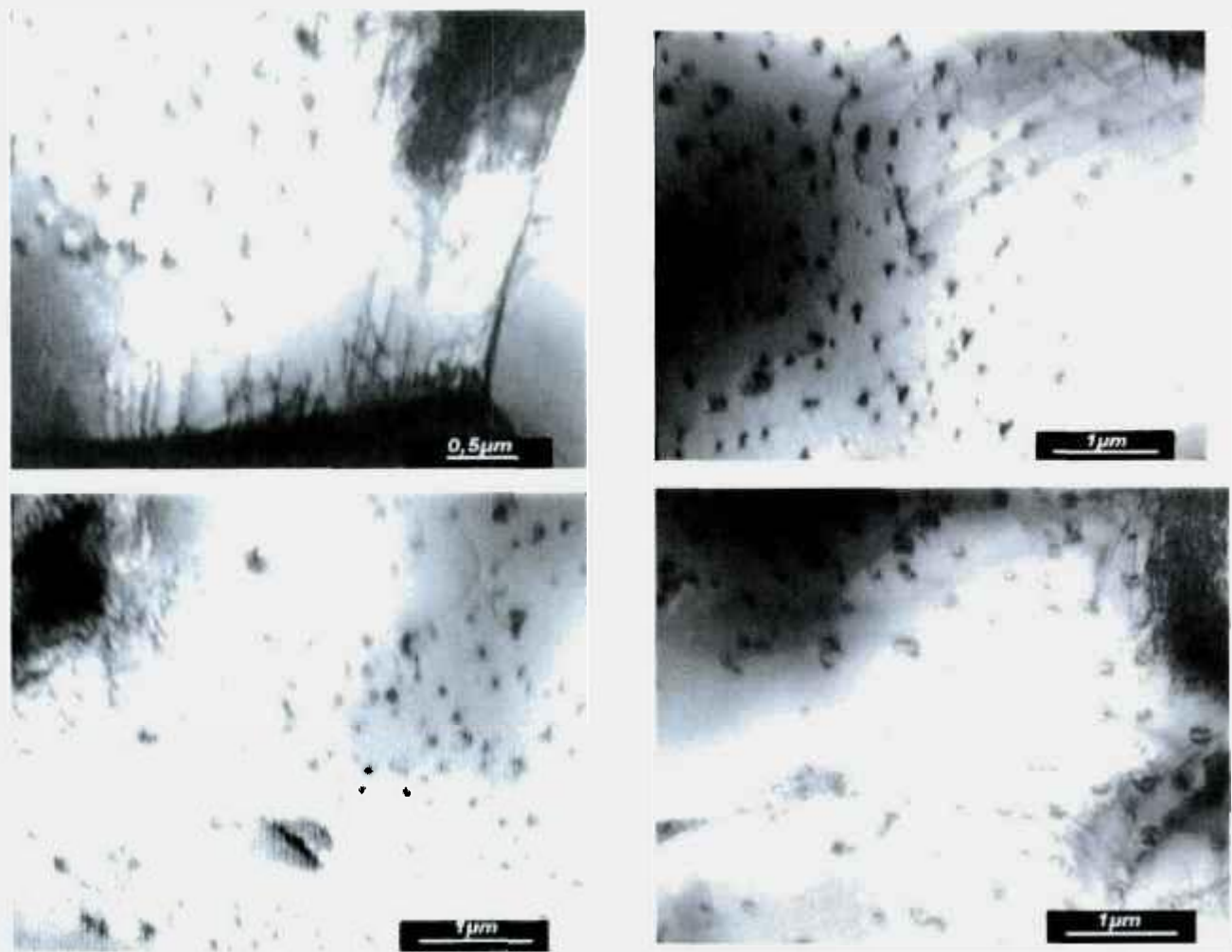
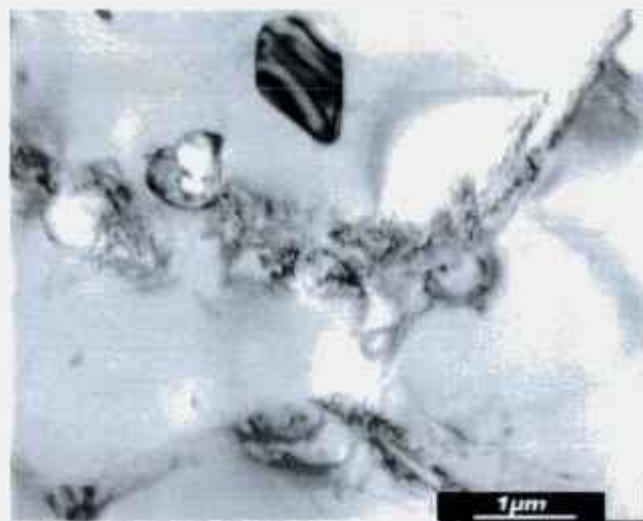


Figura 42: Micrografias MET da amostra TT5.



Figura 43: Micrografias MEV, mostrando precipitação na amostra TT4.



Campo claro



Campo escuro

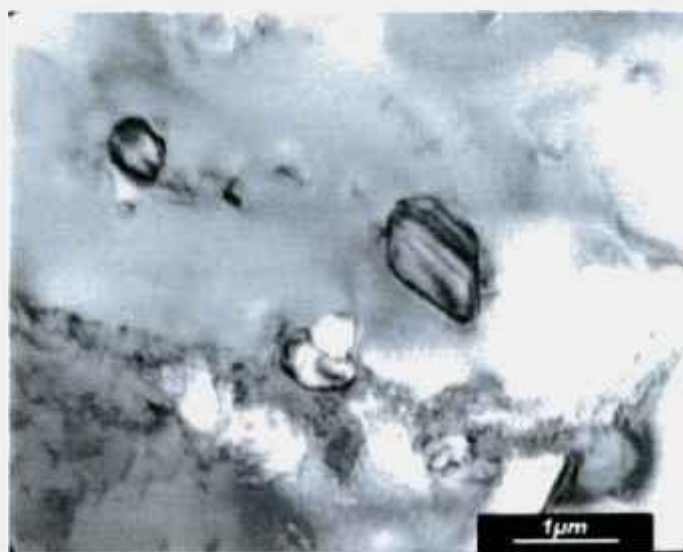


Figura 44: Micrografias MET, com exemplos de tipos de precipitados da amostra TT4.



Figura 45: Micrografias MET da amostra TT4.

uma grande variedade de precipitados, cujos tamanhos vão desde 0,07 μm até aproximadamente 1,1 μm . Além desses precipitados é possível observar também um grande número de linhas de discordâncias.

A presença de grande número dessas linhas de discordâncias, concentradas em uma mesma região, representam paredes de discordâncias que se acumulam com a deformação imposta pela laminação.

De maneira resumida, os grandes precipitados encontrados no tratamento TT8 vão sendo quebrados em precipitados menores, a medida que o grau de deformação, imposto pela laminação, aumenta. Precipitados mais finos vão se tornando cada mais numerosos, enquanto os precipitados maiores tornam-se mais raros.

Na amostra TT6, com 30% de deformação, essa seqüência é interrompida por precipitados que voltam a crescer, o que leva a crer que partículas com raio pouco maior que o crítico, que é diretamente proporcional a energia de interface, ainda estão presentes na amostra.

A intensa precipitação de precipitados com tamanhos pequenos que ocorre na amostra TT5, dará lugar ao crescimento de partículas maiores, devido ao coalescimento dessas partículas, com distribuição variada de tamanho.

VI - Conclusões

Os diferentes tratamentos térmicos realizados nas amostras de zircaloy-4 resultaram em microestruturas típicas de cada processo, onde a precipitação mais intensa ocorreu na amostra TT3, bastante deformada durante a laminação a frio de 65,5%.

A precipitação tem papel importante na dureza do material. Quanto mais intensa for a precipitação, maior será o valor de dureza. A amostra TT3, que apresenta a maior precipitação possui dureza HV=198, sendo somente suplantada pela amostra TT1, que devido a presença da estrutura de Widmanstätten e mesmo associada a uma pequena precipitação, produz o maior valor de dureza dentre todas as amostras, atingindo HV=235.

A comparação dos resultados com o esquema proposto por Chemelle para os precipitados de zircaloy-2, oferece uma boa correlação quanto à forma, apresentando pequenos precipitados esféricos, com tamanho entre 0,15 μm e 0,36 μm , precipitados de formas retilíneas acompanhados por uma estrutura de linhas finas em sua superfície, com tamanho de 0,33 μm a 0,7 μm , e precipitados grandes de formas angulares, com tamanhos encontrados entre 0,62 μm e 2,0 μm . Os aglomerados porém, podem ser formados com partículas classificadas como sendo de tipos diferentes, divergindo portanto da classificação proposta para o zircaloy-2.

O tamanho dos precipitados encontrados apresenta um intervalo de variação maior que o do zircaloy-2. Isto significa que as partículas de segunda fase encontradas para o zircaloy-4 são comparativamente maiores que as mencionadas na literatura, para o zircaloy-2.

A precipitação ocorre de maneira mais intensa na forma intragranular, sendo os contornos de uma sub-estrutura, a região preferencial de precipitação.

Embora a maioria das partículas identificadas através de SAD possua estrutura cristalina hc, algumas partículas com estrutura cfc também foram encontradas.

Quanto maior o grau de deformação imposta ao material, menor o tamanho médio final de grão. O maior tamanho médio de grão encontrado é de aproximadamente 51 μm para uma deformação de 10% enquanto o menor valor foi de 15 μm para uma deformação de 50%.

Apêndice A

Estrutura Cristalina do Tipo Fase de Laves (AB_2)

Uma estrutura cristalina do tipo fase de Laves corresponde a compostos que apresentam composição química com fórmula AB_2 , como por exemplo KNa_2 , $MgZn_2$, $TiFe_2$. São chamados de compostos de fator tamanho, pois graças a relação entre o tamanho dos átomos constituintes é possível o empilhamento de uma forma bastante compacta, o que possibilita a formação de estruturas cristalinas muito complexas.

A relação entre o tamanho dos constituintes dessas fases está em torno de 22,5%, o que permite que eles se empilhem em estruturas cristalinas com um número de coordenação maior que o máximo permitido (12), ao se supor que os átomos sejam esferas compactas iguais.

Nessas estruturas, cada átomo A possui 16 vizinhos (4A e 12B), e cada átomo B tem 12 vizinhos, de modo que o número de coordenação médio é 13,33. Evidentemente, as ligações entre elétrons livres favorecem esse número de coordenação elevado. Quando átomos diferentes se atraem, a natureza da ligação resultante pode variar de acordo com os fatores que determinam a atração. Se a liga é formada por elementos puramente metálicos, a estrutura é freqüentemente uma solução sólida ordenada, ou uma super rede, na qual as duas espécies se distribuem numa determinada estrutura regular e alternada. Porém, quando os componentes diferem eletroquimicamente, a ligação entre os respectivos átomos será parcialmente iônica, e a estrutura então é designada como composto intermetálico. No limite, quando um composto é fortemente eletronegativo forma-se um verdadeiro composto químico, e a substância deixa de ser metálica.

A estrutura cristalina das fases de Laves é composta por camadas com simetria trigonal, sendo uma rede triangular, cujos vértices formam um empacotamento fechado bi-dimensional, e uma rede denominada Kagomé, pela semelhança com um cesto japonês de bambu trançado, que corresponde a uma rede composta por triângulos e hexágonos, como mostra a figura A1.

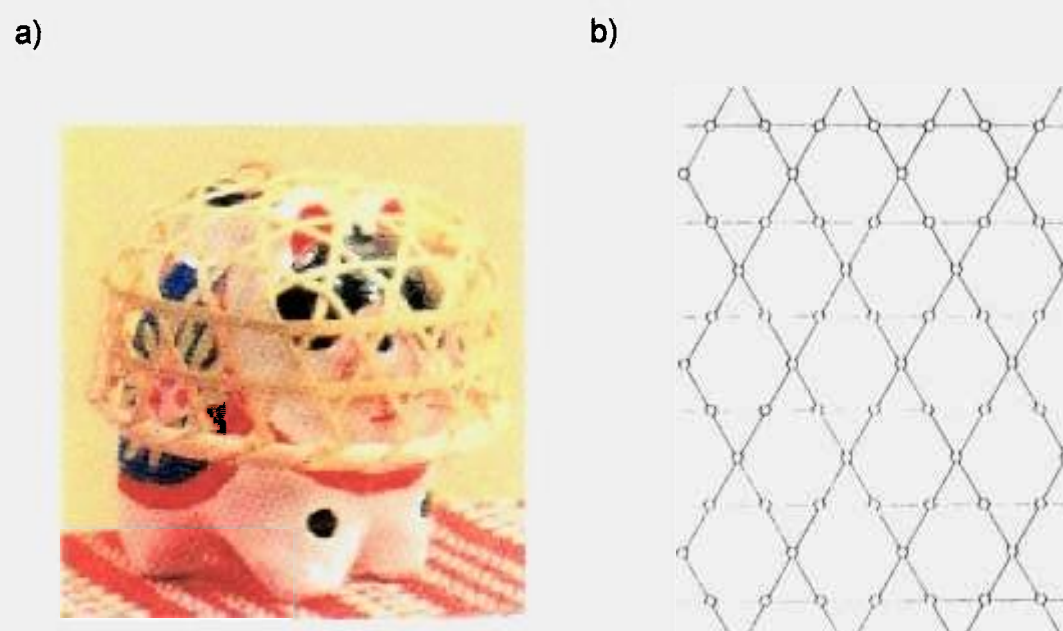


Figura A1: a) Cesto trançado de bambu denominado Kagomé; b) Rede de Kagomé assim denominada devido a semelhança com o trabalho artesanal.

As fases de Laves AB_2 são formadas ^[42] obedecendo a seguinte seqüência, mostrada na figura A2: (1) uma rede de Kagomé de átomos B' , sobre a qual é empilhada (2) uma rede triangular de átomos A' centrado em seus hexágonos, (3) uma rede triangular de átomos B'' centrado no meio dos triângulos que apresentam orientação Δ , na camada anterior, seguido por uma (4) terceira rede triangular de átomos A'' , centrando os triângulos (com orientação ∇) da parte restante da rede de Kagomé. Uma outra (5) rede de Kagomé B''' colocada sobre essas camadas, com seus triângulos ∇ sobre os átomos B'' , portanto sobre os triângulos Δ da primeira rede de Kagomé, formam um sanduíche, centro-simétrico com relação ao átomos B'' .

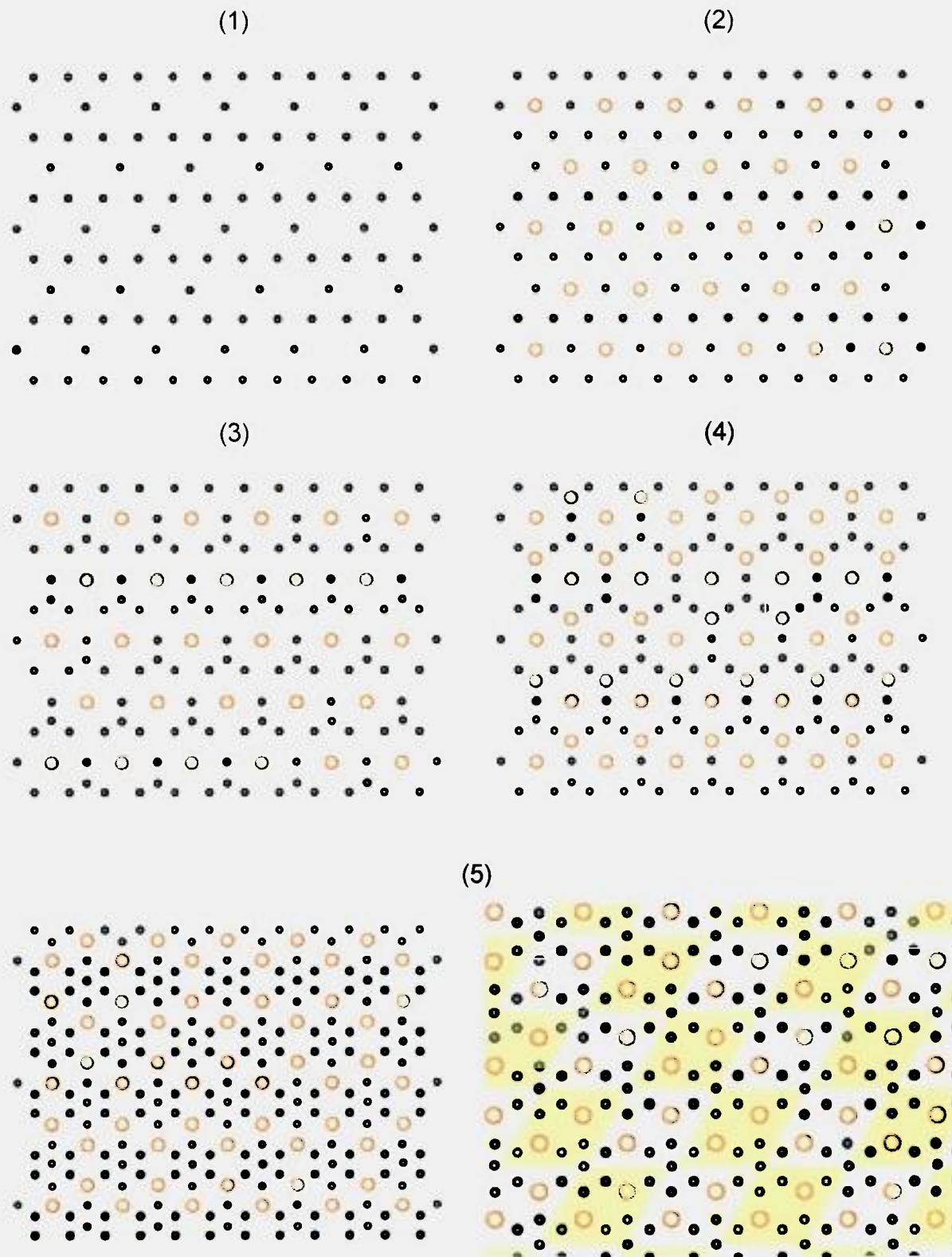


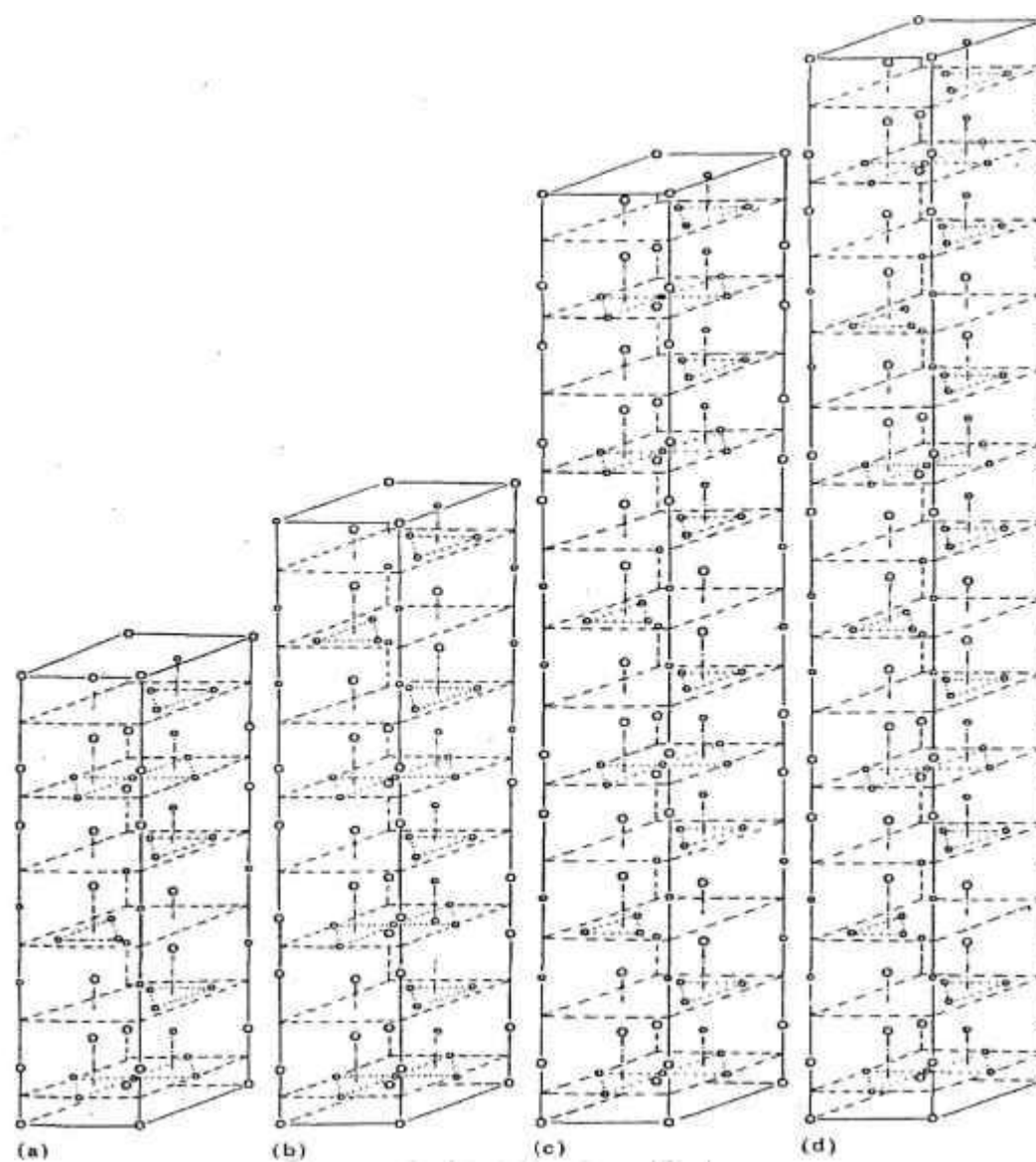
Figura A2: Superposição coordenada, preenchendo as redes de Kagomé, como observado em fases de Laves ^[42].

Se considerarmos a distância entre vizinhos mais próximos na rede de Kagomé igual a 1, teremos que a distância entre pontos equivalentes nessa rede e entre átomos em cada uma das redes triangulares será igual a 2. A distância interplanar de rede de Kagomé à rede de Kagomé será de $\sqrt{8/3}$, e três redes triangulares estarão, respectivamente a 3/8, 4/8 e 5/8 da distância entre esses planos.

A segunda rede de Kagomé pode ser tomada como o começo de uma seqüência similar, ou uma seqüência alternativa, onde a camada B'' é colocada no centro do triângulo de orientação ∇ , na rede de Kagomé abaixo dele. Se o primeiro empilhamento descrito, de Kagomé à Kagomé, é chamado Δ , e o empilhamento alternativo ∇ , então uma variedade de estruturas similares serão descritas por várias seqüências de Δ e ∇ .

A seqüência de repetidos Δ empilhados formam uma estrutura de simetria cúbica, com redes de Kagomé, em todas as quatro orientações (111). Se ∇ forem repetidos, acabam formando a mesma estrutura em orientação gêmea. Esta é a fase cúbica de Laves C15, tipificada por MgCu_2 . A seqüência repetida de $\Delta\nabla$, forma a estrutura hexagonal C14, tipificada por MgZn_2 , e a seqüência $\Delta\Delta\nabla\nabla$ forma a estrutura hexagonal C36, tipificada por MgNi_2 .

Estruturas politipo hexagonais são encontradas no zircaloy-4, em precipitados do tipo fase de Laves, ZCr_2 e $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$. A relação entre os raios do Zr e Fe (21,4%) e Zr e Cr (20,9%), favorecem estruturas desse tipo, que formam uma longa cadeia de átomos empilhados. A figura A3 mostra as possíveis estruturas da fase de Laves ZrCr_2 , encontradas no zircaloy-4^[43].



nH:

H: rede hexagonal

n: número de camadas contidas em uma célula unitária

Figura A3: Estruturas de: (a)6H; (b)8H; (c)12H;(d)14H politipos da fase de Laves $ZrCr_2$ ^[43].

Os precipitados $Zr(Fe, Cr)_2$ são chamados de fases pseudo-binárias pois na realidade são constituídos por três elementos, sendo que dois deles (Fe e Cr), tendem a ocupar aleatoriamente as posições reservadas aos átomos B nas estruturas das fases de Laves.

Quando um átomo ocupa a posição de outro dentro da célula, ele altera a relação elétrons/átomo, produzindo modificações na estrutura. Tomando como exemplo o sistema Mg-Cu-Al ^[44], num intervalo de $MgCu_2 - MgAl_2$, quando se substitui o Cu pelo Al, a estrutura cúbica $MgCu_2$ se estende até cerca de 1,8 elétrons/átomo, e é sucedida por um estrutura hexagonal acima de 2,07 elétrons/átomo em altas temperaturas, ou 1,88 elétrons/átomo em baixa temperatura. A estrutura hexagonal ocorre entre 1,88 e 2,07 elétrons por átomo, em temperaturas mais baixas. Portanto, é de se esperar que falhas de empilhamento ocorram durante a cristalização de ligas desse sistema, onde a razão elétrons/átomos recaia entre 1,88 e 2,07, pois as regiões de estabilidade de duas das estruturas se sobrepõe nesse intervalo.

VIII - Apêndice B

Cálculo do tamanho de grão das amostras de zircaloy-4

Algumas considerações podem ser feitas quanto aos valores de tamanho de grão obtidos para as amostras de zircaloy-4, devido aos erros inerentes aos métodos utilizados para a obtenção desses resultados.

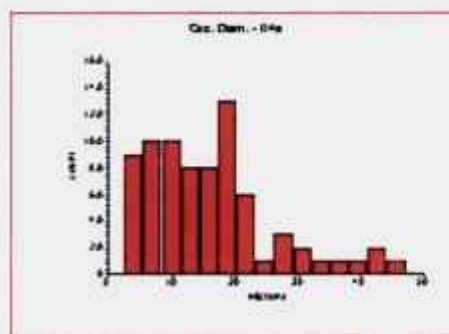
O crescimento do filme fino, durante a anodização, apresenta espessura que varia com a orientação dos grãos, o que produz um mosaico de cores quando observado sob luz polarizada. Se grãos vizinhos produzirem camadas com valores de espessura muito próximos, a diferenciação sutil de tonalidade entre eles pode não ser identificada, o que leva ao erro de considerar como sendo apenas um só, dois ou mais grãos vizinhos, acarretando um valor maior de tamanho, que não corresponde a realidade.

No processamento de análises digitais, a delimitação das fronteiras entre os grãos, que encerra a área desejada a ser medida, também pode produzir erros, dependendo da espessura do traço delimitador, ou seja, na quantidade de pixels que será desprezada ao se calcular a área inserida por esse contorno. Os valores calculados dessa forma serão menores que os reais.

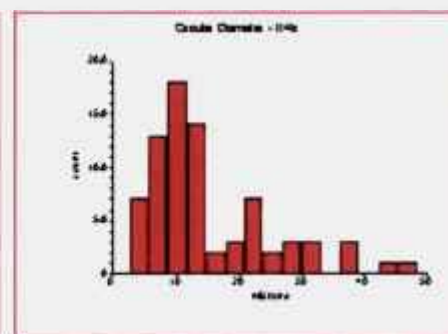
Outro fator que influencia na valor do tamanho dos grãos é a forma que esses grãos possuem e que não são levadas em consideração. Ao se efetuar os cálculos, por simplificação, todos os grãos são considerados como sendo circunferências, cujas áreas calculadas para cada grão, levarão a um valor de diâmetro médio equivalente, que corresponde ao tamanho médio de grão calculado.

Os resultados obtidos através de análise de imagem digital são apresentados em forma de histograma, para cada região da amostra, acompanhado do valor de uma média simples dos dados, sem que nenhuma aproximação ou análise estatística tenha sido realizada. Exemplos de resultados são apresentados na figura abaixo.

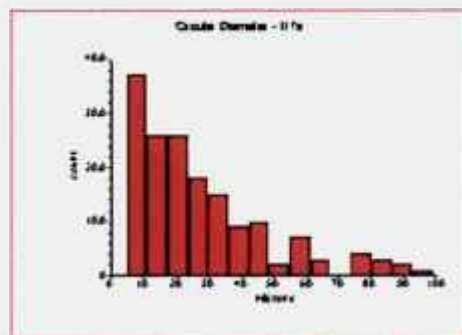
Min.: 2,7 μm Max.: 47,1 μm
Média: 16,1 μm



Min.: 2,8 μm Max.: 48,4 μm
Média: 15,3 μm



Min.: 5 μm Max.: 99 μm
Média: 27,8 μm



Min.: 6 μm Max.: 92,9 μm
Média: 26,6 μm

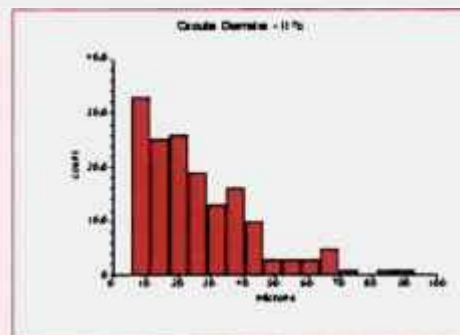


Figura B1: Histogramas para cálculo de tamanho de grão

Para obter resultados mais precisos seria necessário a análise de uma quantidade expressiva de regiões da amostra, com o cálculo do maior número possível de grãos de cada região. Dessa forma um ajuste a uma distribuição de probabilidades seria possível, e o tamanho médio de grão, assim como o desvio padrão dessa medida, estaria mais próximo do valor real.

O resultados obtidos neste trabalho foram realizados em algumas regiões da amostra, e o valor médio obtido para o tamanho de grão se resumiu na média das médias encontradas. Embora essas medidas possam conter erros, elas servem para um indicação de tendência do que realmente aconteceu com o tamanho de grão, durante a deformação das amostras.

IX - Referências

- [1] – Miller; G. L. – **Metallurgy of the Rarer Metals**, volume 2 – Zirconium. Butterworths Scientific Publications. London, 1957.
- [2] - Herenguel, J. – **Metalurgia Especial, Tomo III: El Circonio y sus Aleaciones**. URMO, S. A. de Ediciones. España, 1976.
- [3] – Lustman, B; Kerze Jr., F. – **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955.
- [4] – Canay, M.; Arias, D. – **Fases precipitadas en el sistema Zr 1Nb 1Sn 0,10 (ZIRLO)**. XXVI Reunion Anual de la Asociacion Argentina de Tecnologia Nuclear (AATN), 1999.
- [5] – Schemel, J. H. – **ASTM Manual on Zirconium and Hafnium**. American Society for Testing and Materials, 1977.
- [6] – Horváth, j.; Dymant, F.; Mehrer, H. – **Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium**. Journal of Nuclear Materials, vol 126, p. 206-214, 1984.
- [7] – Hood, G. M. – **The anomalous self-diffusion in α -Zr**. Journal of Nuclear Materials, vol., p 292 – 295, 1985.
- [8] – Hood, G. M. – **Diffusion and vacancy properties of α - Zr**. Journal of Nuclear Materials, vol. 139, p 179-184, 1986.
- [9] – Fuse, M. – **Evaluation of self-interstitial properties in hcp zirconium using a computer simulation**. Journal of Nuclear Materials, vol. 136, p 250 – 257, 1985.

- [10] – Tendler, R.; Abriata, J. P. – **Atomic size and fast diffusion of metallic impurities in zirconium.** Journal of Nuclear Materials, vol. 150, p 251-258, 1987.
- [11] – Hood, G. M. – **Point defect diffusion in α -Zr.** Journal of Nuclear Materials, vol. 159, p 149-175, 1988.
- [12] – Evans, J. H.; Foreman, A. J. E.; McElroy, R. J. – **Anisotropic diffusion of self-interstitials in zirconium.** Journal of Nuclear Materials, vol. 168, p 340-342, 1989.
- [13] – Vieregge, K.; Herzig, Chr (!!?) – **Grain boundary diffusion in α -zirconium.** Journal of Nuclear Materials, vol. 173, p 118-129, 1990.
- [14] - Lemaignan, C.; Motta, A. T. – **Zirconium alloys in nuclear applications.** Materials Science and Technology, chapter 7 (vol. 10B), 1995
- [15] - Chemelle, P.; Knorr, D. B.; Van der Sand, J. B.; Pelloux, R. M. – **Morphology and composition of second phase particles in zircaloy-2.** Journal of Nuclear Materials, vol 113, p. 58 – 64, 1983.
- [16] - Shaltiel, D.; Jacob, I.; Davidov, D. – **Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-phase pseudobinary compounds.** Journal of the Less-Common Metals, vol 53, p. 117-131, 1977.
- [17] - Meng, X. Y.; Northwood, D. O. – **A TEM study of the C15 type Zr(CrFe)₂ Laves phase in zircaloy-4.** Journal of Nuclear Materials, vol. 136, p. 83-90, 1985.

- [18] - Meng, X. Y.; Northwood, D. O. – **A study of the structure of $Zr(CrFe)_2$ Laves phase precipitates in a Zr-Cr-Fe alloy.** Journal of Nuclear Materials, vol 137, p. 217-226, 1986.
- [19] - Arias, D.; Palacios, T.; Turrillo, C. – **Composition of precipitates present in zircaloy-2 and 4.** Journal of Nuclear Materials, vol 148, p 227-229, 1987.
- [20] - Meng, X.; Northwood, D. O. – **Second phase particles in zircaloy-2.** Journal of Nuclear Materials, vol. 168, p. 125-136, 1989.
- [21] - Gros, J. P.; Wadier, J. F. – **Precipitate growth kinetics in zircaloy-4.** Journal of Nuclear Materials, vol. 172, p. 85-96, 1990.
- [22] - Uno, M.; Kamiyama, T.; Anada, H.; Miyake, C.; Suzuki K. – **Small angle X-ray scattering of small precipitates in zircaloy.** Journal of Nuclear Materials, vol. 231, p. 34-38, 1996.
- [23] - Crépin, J.; Bretheau, T.; Caldemaïson, D. – **Microstructural study of β 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.
- [24] - Erwin, K. T.; Delaire, O.; Motta, A. T.; Chu, Y. S.; Mancini, D. C.; Birtcher, R. C. – **Observation of second-phase particles in bulk zirconium alloys using synchrotron radiation.** Journal of Nuclear Materials, vol. 294, p. 299-304, 2001.
- [25] – Hofmann, P.; Spino, J. – **Chemical interactions between simulated fission products and zircaloy-4 at elevated temperatures, including influence on ductility and time-to-failure.** Journal of Nuclear Materials, vol. 102, p. 117-134, 1981.

- [26] - Kubo, T.; Wakashima, Y.; Amano, K.; Nagai, M. – **Effects of crystallographic orientation on plastic deformation and SCC initiation of zirconium alloys.** Journal of Nuclear Materials, vol. 132, p 1-9, 1984.
- [27] - Williford, R. E. – **Chemically assisted crack nucleation in zircaloy.** Journal of Nuclear Materials, vol 132, p 52-61, 1985.
- [28] - Kubo, T.; Wakashima, Y.; Imahashi, H.; Nagai, M. – **Effects of intermetallic particles on the SCC initiation of zirconium alloys.** Journal of Nuclear Materials, vol 132, p 126-136, 1985.
- [29] - Kubo, T.; Wakashima, Y.; Imahashi, H.; Nagai, M. – **Distribution of intermetallic particles and its effects on SCC of zirconium alloys.** Journal of Nuclear Materials, vol 138, p 256-267, 1986.
- [30] - Wadekar, S. L.; Raman, V. V.; Banerjee, S.; Asundi, M. K. – **Structure – property correlation of Zr-base alloys.** Journal of Nuclear Materials, vol 151, p 162-171, 1988.
- [31] - Gilbert, R. W.; Griffiths, M.; Carpenter, G. J. C. - **Amorphous intermetallics in neutron irradiated zircalloys after high fluences,** Journal of Nuclear Materials, vol. 135, p. 265-268, 1985.
- [32] - Yang, W. J. S.; Tucker, R. P.; Cheng, B.; Adamson, R. B. - **Precipitates in zircaloy: identification and the effects of irradiation and thermal treatment,** Journal of Nuclear Materials, vol. 138, p. 185-195, 1986.
- [33] - Griffiths, M.; Gilbert, R. W.; Carpenter, G. J. C. - **Phase instability, decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in zircaloy-2 and zircaloy-4 during neutron irradiation,** Journal of Nuclear Materials, vol. 150, p. 53-66, 1987.

- [34] - Yang, W. J. S. - **Precipitate stability in neutron-irradiated zircaloy-4**, Journal of Nuclear Materials, vol. 158, p. 71-80, 1988.
- [35] - Kai, J. J.; Huang, W. I.; Chou, H. Y. - **The microstructural evolution of zircaloy-4 subjected to proton irradiation**, Journal of Nuclear Materials, vol. 170, p. 193-209, 1990.
- [36] - Griffiths, M. - **Comments on precipitate stability in neutron-irradiated zircaloy-4**, Journal of Nuclear Materials, vol. 170, p. 294-300, 1990.
- [37] - Motta, A. T.; Lemaignan, C. - **A ballistic mixing model for the amorphization of precipitates in zircaloy-4 under neutron irradiation**, Journal of Nuclear Materials, vol. 195, p. 277-285, 1992.
- [38] - Etoh, Y., Shimada, S. - **Neutron irradiation effects on intermetallic precipitates in zircaloy as a function of fluence**, Journal of Nuclear Materials, vol. 200, p. 59-69, 1993.
- [39] - Pêcheur, D., Lefebvre, F., Motta, A. T., Lemaignan, C., Charquet, D. - **Effect of irradiation on the precipitate stability in Zr alloy**, Journal of Nuclear Materials, vol. 205, p. 445-451, 1993.
- [40] - Kaufmann, P. D.; Danielson, P.; Baroch, E. F., **Zirconium in Nuclear Applications – Improved Metallography of Zirconium Alloys**, American Society for Testing and Materials, p. 52-62, 1974.
- [41] - Green, J. A. S. – **Influence of texture on the corrosion and film formation of a titanium single crystal**. Corrosion, vol 30, p 175-176, 1974.
- [42] – Frank, F. C.; Kasper, J. S. – **Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures**. Acta Crystallographica, vol. 12, p. 483-499, 1959.

[43] – Meng, X. Y.; Northwood, D. O. – **Polytype structure in Zr-Cr-Fe Laves phase.** Journal of Less-Common Metals, vol. 125, p. 33-44, 1986.

[44] – Komura, Y. – **Stacking faults and two new modifications of the laves phase in Mg-Cu-Al system.** Acta Crystallographica, vol. 15, p. 770-778, 1962.