



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE  
LIGAS DE ZIRCÔNIO-NÍOBIO SUBMETIDAS  
A TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS**

**MARCO GHUNGH YAMAUIE**

**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. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo  
1994**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

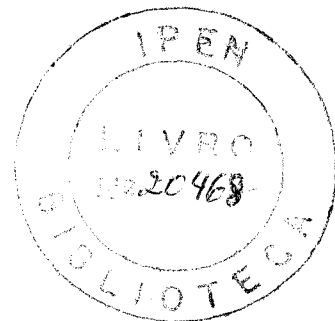
**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE  
LIGAS ZIRCÔNIO-NIÓBIO SUBMETIDAS  
A TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS**

**Marco Ghungh Yamaue**

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. Waldemar Alfredo Monteiro

São Paulo  
1994



**À Marilda pela paciência  
Aos meus filhos pela ausência**

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A CNEN pelo apoio financeiro (bolsa pró-nuclear).

À Florinda Vieira pelos serviços fotográficos.

À Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP) pelas facilidades para execução deste trabalho.

À Lea Sarita Montagna, Celso V. Morais e Nildemar A. M. Ferreira pela colaboração nos estudos e caracterizações microestruturais por microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

À Stela Maria de Carvalho Fernandes e Marina Fuser Pillis pelo auxílio, incentivo, colaboração e companheirismo sem o que este trabalho certamente não teria sido possível.

Aos amigos Pedro Carlos R. Nunes, Armando G. F. Padial, Olandir Vercino Correa, Thomaz Augusto Restivo, Januario Caruso, Nelma Albanes, Vladimir Araújo de Sousa, Luis Genova, Hidetochi Takiishi, Luis G. Martinez e Andrea Eugenio, pela colaboração no decorrer do trabalho.

Aos colegas em geral do departamento de Metalurgia Nuclear e da COPESP pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos que direta e indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

# "CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS ZIRCÔNIO-NIÓBIO SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TERMOMECAÑICOS"

Marco Ghungh Yamaue

## RESUMO

O maior interesse deste trabalho foi o referente a caracterização da liga Zr-Nb, após tratamentos térmicos e mecânicos, para determinar a influência da adição de Nb na microestrutura final destas ligas.

Foi observado variações na microestrutura das ligas fundidas, solubilizadas e laminadas a frio e também durante os processos de recuperação e recristalização.

Em relação ao processo de conformação, a ductilidade diminui com o aumento do teor de Nb.

A presença do Nb como elemento de liga no Zr causa uma diminuição na cinética de recuperação.

No processo de recristalização foi determinado que para as ligas com concentração acima de 0,25% Nb, o tratamento se completa a 850 °C após 1 hora, enquanto que para a liga Zr-0,25% Nb, a recristalização já ocorre a 650 °C após 1/2 hora.

# "Microstructural Characterization of the Zirconium-Niobium Alloys After Thermomechanical Treatments"

Marco Ghungh Yamaue

## ABSTRACT

The aim of this work concerns on the characterization of the Zr-Nb alloys after thermal and mechanical treatments to finding the influence due to the niobium addition on the final microstructure of these alloys.

It was observed important variations on the microstructure of the as cast, as solubilized, as cold-rolled and also during the recovery and recrystallization process on the Zr-Nb alloys.

Relating deformation process of these alloys the ductility decreases with increasing level of niobium.

The presence of niobium in the Zr alloy only causes a small decrease relating to the recovery kinetics of them.

In the recrystallization processes, it was found that for alloys with percentages above 0.25 wt% Nb, the treatment is complete at 850 °C after one hour while for the Zr-0.25 wt% Nb it occurs at 650 °C for 1/2 hour.

# ÍNDICE DE ASSUNTOS

- Agradecimentos	
- Resumo	
- Abstract	
- Índice de Assuntos	i
- Índice de Diagramas	iii
- Índice de Tabelas	iii
- Índice de Figuras	iv
- Índice de Gráficos	iv
- Índice de Micrografias	v

## Paginas

<b>Capítulo I</b> .....	1
Introdução.....	1
1.1 - Microestrutura.....	2
1.1.1 - Elementos Estruturais.....	2
1.1.2 - Tipos de Estruturas de Duas Fases.....	4
1.2 - Estrutura Cristalina.....	6
1.2.1 - Fases Cristalinas do Zircônio.....	6
1.2.2 - Sistemas de Indexação da Estrutura hc.....	8
1.2.2.1 - Índices de Direções.....	8
1.2.2.2 - Índices de Planos.....	9
1.2.3 - Defeitos na Estrutura hc.....	10

1.2.3.1 - Defeitos Pontuais e Intersticiais.....	10
1.2.3.2 - Discordâncias.....	11
1.3 - Mecanismos de Deformação em Metais hc.....	13
1.3.1 - Mecanismo de Deformação no Zr.....	14
1.3.2 - Maclas.....	16
1.4 - Transformação de Fase.....	17
1.4.1 - Fases na Liga Binária Zr-Nb.....	17
1.5 - Recristalização.....	19
1.5.1 - Recristalização em Ligas Bifásicas.....	21
1.5.2 - Crescimento de Grão.....	22
1.5.3 - Recristalização Secundária.....	23
<b>Capítulo II</b> .....	24
Materiais e Métodos.....	24
2.1 - Materiais.....	24
2.2 - Técnica Experimental.....	27
2.3 - Preparação de Amostras.....	29
2.4 - Microscopia Óptica.....	29
2.5 - Microscopia Eletrônica.....	29
2.6 - Ensaio de Microdureza.....	30
2.7 - Metalografia Quantitativa.....	30
<b>Capítulo III</b> .....	32
Resultados e Discussões.....	32
3.1 - Resultados.....	32
3.1.1 - Microdureza.....	32
3.1.2 - Observações Microestruturais.....	36
3.1.3 - Microanálise.....	36
3.2 - Discussão.....	39
3.2.1 - Microestrutura Bruta de Fusão.....	39
3.2.2 - Microestrutura de Deformação.....	41



3.2.3 - Microestrutura de Recozimento. ....	42
3.2.4 - Microanálise. ....	49
<b>Capítulo IV</b> .....	<b>53</b>
Conclusão. ....	53
Sugestões Para Trabalhos Futuros. ....	54
Referência Bibliográfica. ....	55

## ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 - Fluxograma de Ensaio .....	27
---	----

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Vetor de Burgers de Discordâncias em Metais hc .....	12
TABELA 2 - Tipos de Discordâncias .....	13
TABELA 3 - Modos de Deformação no Zr .....	16
TABELA 4 - Análise Química de Elementos .....	24
TABELA 5 - Análise Química de Elementos .....	25
TABELA 6 - Análise Por Microsonda Eletrônica.....	26
TABELA 7 Microdureza X Tratamentos.....	31
TABELA 8 - Tamanho de Grão ( $\mu\text{m}$ ) X Tratamento .....	35

## ÍNDICE DE FIGURAS

figura 1 - Tipos de Estrutura de Duas Fases.....	4
figura 2.1 - Transformação do tipo: dispersão - esqueleto - "duplex" .....	5
figura 2.2 - Transformação do tipo: "duplex"- dispersão .....	6
figura 3 - Célula unitária hc .....	7
figura 4 - Estrutura hc com doisátomos por célula .....	7
figura 5 - Simetria hexagonal e as distâncias entre os átomos .....	7
figura 6 - Índice de Miller de três eixos com direções no plano basal .....	8
figura 7 - Índice de Miller-Bravais de 4 eixos com direções no plano basal .....	8
figura 8 - Planos cristalinos do sistema hc, com índice dos planos no sistema Miller-Bravais .....	10
figura 9 - Interstício octaédrico .....	10
figura 10 - Interstício tetraédrico .....	10
figura 11 - Vetores de Burgers na rede hc .....	11
figura 12 - Diagrama de fase Zr-Nb de C. E. Lundin and R. H. Cox <sup>[23]</sup> .....	18

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Microdureza X Variação de Nb na liga .....	33
GRÁFICO 2 - Variação da Microdureza X Laminação .....	33
GRÁFICO 3 - Microdureza X Temperatura de Recozimento.....	34
GRÁFICO 4 - Microdureza X Deformação da Liga Recristalizada .....	34
GRAFICO 5 - % de Segunda Fase x Temperatura de Recozimento.....	51

## ÍNCIDE DE MICROGRAFIAS

- Micrografia 1 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 oC por 4 h, observa-se precipitação nos contornos de grão  $\alpha$ Zr, as setas indicam os locais das análises efetuadas na matriz e nos precipitados por EDS. 36
- Micrografia 2 - MET da Liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 1000 oC por 1 h, observa-se uma fina precipitação no interior dos grãos enriquecido em Nb, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 37
- Micrografia 3 - MEV da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 700 oC por 4 h. Observa-se uma estrutura bifásica  $\alpha$ Zr- $\beta$ Zr, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 38
- Micrografia 4 - MO da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 850 oC por 1 h. Observa-se uma estrutura bifásica  $\alpha$ Zr- $\alpha'$ Zr, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 38
- Micrografia 5 - MET da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 750 oC por 2 h. Observa-se uma estrutura bifásica  $\alpha$ Zr- $\alpha'$ Zr, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS. 39
- Micrografia 6 - MO da liga Zr-0,25% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo "Basketweave". 40
- Micrografia 7 - MO da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo placa paralela. 40
- Micrografia 8 - MET da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se os sub-grãos  $\alpha$ Zr circundados pela fase  $\beta$ Zr nos contornos de sub-grãos, caracterizando um sub-grão tipo esqueleto. 40
- Micrografia 9 - MET da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 5%. Observa-se o paralelismo das discordâncias criadas. 41
- Micrografia 10 - MET da liga Zr-1,5% Nb solubilizada e laminada 20%. Observa-se que o arranjo de discordâncias tende ao celular. 42

- Micrografia 11 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 450 oC por 1 h. Observa-se que a esta temperatura ocorreu somente diminuição do número de discordâncias. 43
- Micrografia 12 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 550 oC por 1h. Observa-se a nucleação e crescimento de grãos livres de discordâncias indicando início da recristalização. 43
- Micrografia 13 - MO da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida a 650 por 1 h. Observa-se pouca variação em relação ao estado laminado, apenas uma diminuição das bandas de deformação. 44
- Micrografia 14 - MO da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 60%, recozida 850 oC 1 h. Observam-se grãos da fase  $\alpha'$ Zr e  $\alpha$ Zr após tempera, correspondente à recristalização na região de duas fases. 45
- Micrografia 15 - MO da liga Zr-0,25% Nb e laminada 60% recozida 750 oC por 1 h. Observa-se a completa recristalização completa na fase  $\alpha$ Zr. 46
- Micrografia 16 - MO da liga Zr-0,25% Nb laminada 60% recozida 850 oC por 1 h. Observa-se que os grãos são mais irregulares e menores que os da figura 15. 46
- Micrografia 17 - MO da liga Zr-0,25% Nb como recebida e recozida 1000oC por 1 h. Observa-se que ocorreu apenas um alargamento da microestrutura Widmanstätten "Basketweave". 46
- Micrografia 18 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% recozida 850 oC por 1 h. Observa-se grande número de maclas correspondentes à transformação  $\beta$ Zr  $\rightarrow$   $\alpha'$ Zr, e grãos da fase  $\alpha$ Zr livres de maclas o que caracteriza recristalização de duas fases. 47
- Micrografia 19 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 oC por 4h.. Observa-se ausência de maclas na fase  $\alpha$ Zr, e a fase  $\beta$ Zr com contornos bem definidos. 48
- Micrografia 20 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% e recozida 1050 oC por 1 h.. Observa-se as maclas produzidas pela transformação martensítica da fase  $\beta$ Zr para a fase  $\alpha'$ Zr. 49

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO.

Desde épocas remotas, o homem descobriu que as propriedades apresentadas por materiais metálicos são variáveis com a forma de trabalho ou tratamentos a que são submetidos. O caso mais conhecido é o do aço. Entretanto, esta noção pode ser estendida a praticamente todos os metais.

Atualmente, os modelos que melhor descrevem as mudanças nas propriedades dos materiais, segundo os tratamentos a que são submetidos, propõem que as variações microestruturais que acompanham os tratamentos são as responsáveis por tais mudanças.

Com a necessidade de aplicações muito especializadas, cresceu a demanda por materiais com características específicas. Muitas vezes, não se encontra materiais com características intrínsecas que possam ser prontamente utilizados, fazendo com que haja necessidade de se pesquisar novos materiais bem como processos que melhorem determinadas características de materiais já existentes.

O número de materiais com características especiais para cada caso de aplicação é limitado, e muitas vezes, não se encontra nenhum material puro que apresente todas as características necessárias a uma utilização específica. A fabricação de ligas resolveu em parte este problema. As ligas e, mais recentemente, os compósitos são grandemente utilizados para promover mudanças de características necessárias aos materiais em uma utilização específica.

No caso de materiais de utilização nuclear, várias restrições específicas limitam a gama de materiais disponíveis, devido à segurança necessária às instalações bem como pelas características especiais necessárias aos materiais.

Uma das características especiais dos materiais para utilização na indústria nuclear é a baixa secção de choque de absorção de neutrons, necessária a vários componentes que fazem parte do sistema de geração de energia, como, por exemplo, do material de recobrimento dos detectores, dos materiais de contenção do combustível fissil, dos materiais de contenção de amostras a serem irradiadas, das grades espaçadoras, etc.

O Zr apresenta a característica de possuir baixa absorção de neutrons térmicos (0,18 barns), possuindo ainda alto ponto de fusão e razoáveis propriedades em relação a corrosão no ambiente de utilização e boa manutenção das propriedades mecânicas<sup>[1]</sup>.

Para sua utilização em reatores de potência, entretanto, algumas características como a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas necessitam serem melhoradas. Várias ligas

foram desenvolvidas e testadas com o intuito de produzir as melhorias requeridas. A série Zircaloy e a liga binária Zr-Nb são exemplos. O Nb como elemento de liga do Zr é atrativo para utilização nuclear pois possui a menor seção de choque de absorção de neutrons térmicos dos elementos do grupo V e VIA. Os elementos destes grupos poderiam beneficiar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do Zr<sup>[2]</sup>.

Atualmente, as ligas de Zr-Nb mais utilizadas possuem a composição nominal de Zr-1% Nb e Zr-2.5% Nb. Sendo que na URSS a liga de 1% Nb é utilizada como encamisante do combustível e a liga de 2.5% Nb, como material estrutural no interior do reator. No Canadá a liga Zr-2.5% Nb é utilizada como tubo guia dos tubos de pressão<sup>[3]</sup>

Este trabalho visa determinar quais as mudanças microestruturais ocorridas em ligas de Zr-Nb por processamentos termomecânicos, correlacionando as variações microestruturais produzidas pelo processamento com a variação do teor de Nb na liga.

## **1.1 - MICROESTRUTURA.**

Segundo H. Hornbogen<sup>[4]</sup> o nível estrutural da microestrutura está situado entre os níveis estruturais da fase e da estrutura macroscópica. O termo "microestrutura" foi reservado durante muito tempo a objetos visíveis ao microscópio óptico. Entretanto, com o advento da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) o campo de observação ampliou-se muito e uma nova definição para o termo se fez necessária.

A definição proposta por Hornbogen, é que a microestrutura é idêntica ao arranjo no espaço tridimensional de qualquer tipo de defeito de não equilíbrio, incluindo interfaces e poros.

Assim, os elementos básicos da microestrutura dos materiais cristalinos são constituídos de defeitos tais como: vazios, trincas, contornos de grão, contornos de subgrãos, contornos de macla, falhas de empilhamento, discordâncias, defeitos puntiformes, em associação com elementos estruturais tais como fases e inclusões, ou seja, a microestrutura compreende toda descontinuidade dentro e entre as fases.

### **1.1.1 - ELEMENTOS ESTRUTURAIS.**

Os elementos-base da microestrutura são os defeitos de rede e interfaces. Eles podem ser ordenados de acordo com suas dimensões geométricas. Assim, temos:

DEFEITOS	DIMENSÃO	DIMENSÃO DE DENSIDADE	ENERGIA ESPECÍFICA
1- vacância	0	$m^{-3}$	J
2- discordância	1	$m^{-2}$	$Jm^{-1}$
3- contornos de grão	2	$m^{-1}$	$Jm^{-2}$
4- poros e partículas	3	$m^0$	$Jm^{-3}$

A caracterização quantitativa de uma microestrutura inicia-se com informações sobre a estrutura dos defeitos, associada com informações sobre suas quantidades, sendo que suas dimensões variam com a dimensão geométrica dos defeitos e dessa forma pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
 0 - \text{dimensional} & \quad \rho_0 = \rho_v = \Sigma N/V = [m^{-3}] \\
 1 - \text{dimensional} & \quad \rho_1 = \rho_d = \Sigma L/V = [m^{-2}] \\
 2 - \text{dimensional} & \quad \rho_2 = \rho_b = \Sigma A/V = [m^{-1}] \\
 3 - \text{dimensional} & \quad \rho_3 = \rho_p = \Sigma V_i/V = [m^0]
 \end{aligned}$$

Onde  $\rho$  é a densidade e os subscritos estendem para dimensão certos tipos de defeitos que têm sido utilizados como exemplo,  $v$  = vacância,  $d$  = discordância,  $b$  = contorno,  $p$  = partícula. Sendo que  $N$ ,  $L$ ,  $A$  e  $V_i$  são número, comprimento, área e volume dos defeitos, respectivamente.

Existe uma relação entre a densidade  $\rho_i$  e o espaçamento médio  $S_i$  dos defeitos dada por:

$$S_v = \rho_v^{-1/3} [m], S_d = \rho_d^{-1/2} [m], S_b = \rho_b^{-1} [m], S_p = \rho_p^{-1/3} d_b [m]$$

Em adição ao espaçamento e densidade, funções estatísticas e geométricas são requeridas para uma descrição da microestrutura.

Outros fatores a serem levados em conta para uma caracterização microestrutural são:

- distribuição de orientação do cristal (textura);
- distribuição local (ordenada, ao acaso e em grupo);
- espessura de elementos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais;
- orientação dos elementos no espaço (anisotropia microestrutural);

Como se vê, uma descrição completa da microestrutura é difícil de ser realizada, dado o grande número de elementos e técnicas necessárias para efetuar uma caracterização. Isto é particularmente verdadeiro, se for necessária uma descrição quantitativa dos elementos

constituintes. Em geral, são analisados somente os elementos microestruturais que sofrem variação durante um dado processamento e que podem ser relacionadas com mudanças qualitativas das propriedades.

### 1.1.2 - TIPOS DE ESTRUTURAS DE DUAS FASES.

A dispersão de partículas no espaço não é o único tipo de microestrutura de duas fases que existe, dependendo da fração volumétrica, espessura e distribuição das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Diferentes tipos podem ser definidos. Para uma estrutura de duas fases, uma forma de descrição das microestruturas, que consistem de grãos equiaxiais ou partículas, pode ser definida. Para esta descrição, a densidade de contornos de grãos e os tipos de interface, bem como a fração volumétrica ou superficial das fases são utilizadas. A figura 1 mostra alguns tipos de estrutura de duas fases.

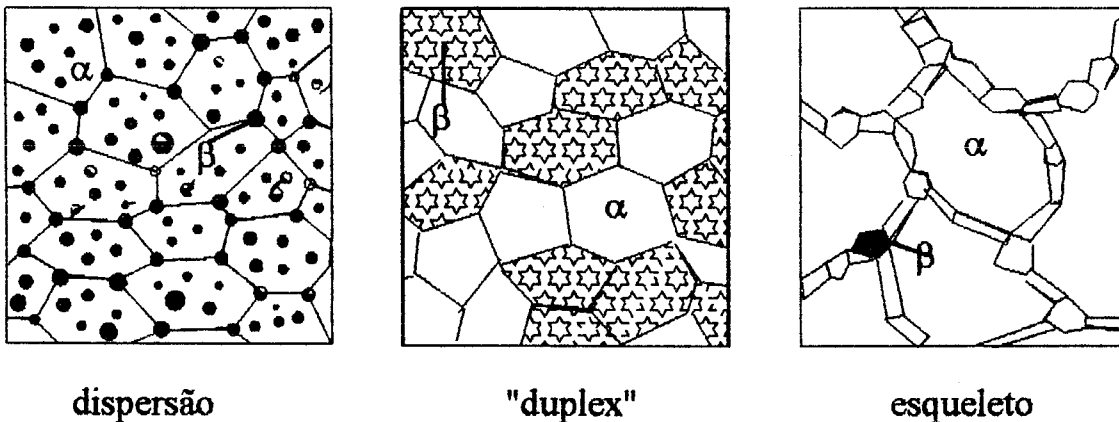


figura 1 - Tipos de Estrutura de Duas Fases.

A densidade total de contornos é dada por:

$$\rho_b = \rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} + \rho_{\alpha\beta}$$

sendo que  $\rho_{\alpha\alpha}$  representa a densidade dos contornos  $\alpha\alpha$ ,  $\rho_{\beta\beta}$  representa a densidade dos contornos  $\beta\beta$ , e  $\rho_{\alpha\beta}$  representa a densidade dos contornos  $\alpha\beta$ .

A fração volumétrica ou superficial total das fases é dada por:

$$f_t = f_\alpha + f_\beta = 1$$

onde  $f_\alpha = A_\alpha/A$  e  $f_\beta = A_\beta/A$

Algumas vezes é razoável relacionar densidades de contornos  $\alpha$  e  $\beta$  com a estrutura de grãos da matriz, pela utilização da razão entre as densidades, no caso, a razão entre os contornos  $\alpha\beta$  ( $\rho_{\alpha\beta}$ ),  $\alpha\alpha$  ( $\rho_{\alpha\alpha}$ ) e  $\beta\beta$  ( $\rho_{\beta\beta}$ ) em relação a densidade total  $\rho_b$ .



Desta forma, uma dispersão fina da fase  $\beta$  é definida pela razão entre os contornos muito maior que 1,  $\rho_{\beta}/\rho_{\alpha\alpha} > 1$ . Uma dispersão de  $\beta$  ideal, pode não conter contornos  $\beta\beta$ . E a fração volumétrica da fase  $f_{\beta} < 1/6$ .

Se as partículas  $\beta$  formam-se nos contornos  $\alpha\alpha$  e os envolve totalmente, uma estrutura esqueleto ("net") pode ser formada com o desaparecimento dos contornos  $\alpha\alpha$ , e o contato  $\beta\beta$  podem formar um densidade de contorno  $\rho_{\alpha\alpha} = 0$ , sendo que a fração superficial ou volumétrica da fase  $\beta$  deve ser  $f_{\beta} < 1/3$ .

Para uma relação em que a fase  $\beta$  possua uma fração superficial na faixa de  $1/3 < f_{\beta} < 2/3$  temos a estrutura "duplex". A estrutura "duplex" ideal ( $f_{\alpha} = f_{\beta} = 50\%$ ) deve possuir as seguintes relações de densidade de contornos,  $\rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} = \rho_{\alpha\beta}$  e que  $2\rho_{\alpha\alpha}$  e  $2\rho_{\beta\beta} = \rho_{\alpha\beta}$ . Além disso, a relação da fração superficial ou volumétrica das fases é dada por  $f_{\alpha} = f_{\beta} = f_{\beta}/2$ .

Algumas vezes, por várias razões, uma microestrutura pode assumir geometrias ou formas de distribuição das fases características. Nestes casos, tais microestruturas podem receber nomes específicos como estrutura bainítica, estrutura Widmanstätten, etc.

Em ligas sensíveis a tratamentos térmicos, pode-se promover uma variação da microestrutura dependendo do tratamento a que a liga é submetida. Por exemplo são comuns as variações microestruturais: Transformação da microestrutura de dispersão  $\leftrightarrow$  esqueleto  $\leftrightarrow$  "duplex". Transformação da microestrutura de "duplex"  $\leftrightarrow$  dispersão que podem ser vistas na figura (2.1) e figura (2.2)

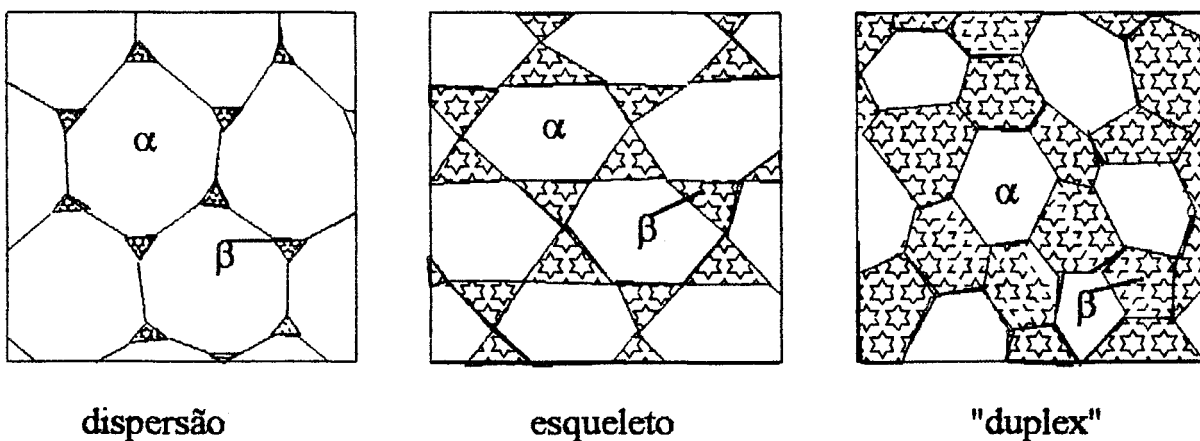
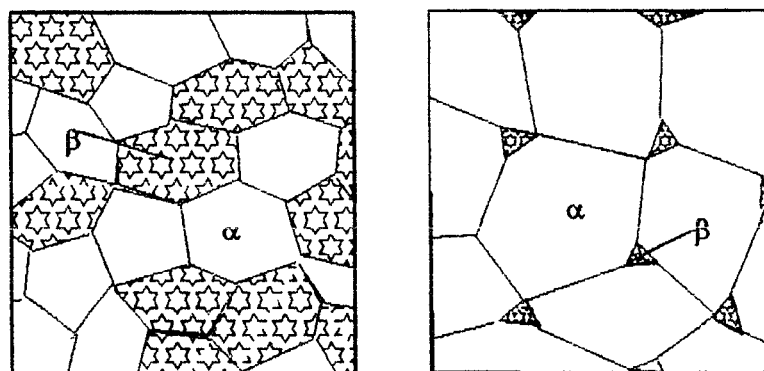


figura 2.1 - Transformação do tipo: dispersão - esqueleto - "duplex"



"duplex"

dispersão

figura 2.2 - Transformação do tipo: "duplex"- dispersão

## 1.2 - ESTRUTURA CRISTALINA.

### 1.2.1 - FASES CRISTALINAS DO ZIRCÔNIO.

O zircônio apresenta uma mudança na estrutura cristalina para uma temperatura de 863 °C, sendo que para temperaturas superiores, se encontra na fase Beta ( $\beta$ ) de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), e para temperaturas inferiores se encontra na fase Alfa ( $\alpha$ ) de estrutura cristalina hexagonal compacta (hc).

Daremos maior atenção à fase  $\alpha$  do Zircônio, visto que a fase  $\beta$  apresenta uma estrutura cúbica ccc comum na literatura.

A estrutura hexagonal compacta hc apresenta uma configuração de grande densidade possuindo como célula unitária  $a_1 = a_2 \perp c$  e ângulos correspondentes  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , e  $\gamma = 120^\circ$  podendo ser visto na figura 3, a simetria hexagonal desta rede pode ser ilustrada por meio de prismas hexagonais. Tais prismas contêm três células unitárias em diferentes orientações.

As posições atômicas na estrutura hexagonal compacta são mostradas na figura 4. Os átomos estão situados nos pontos de rede e em coordenadas  $(2/3, 1/3, 1/2)$ , ou alternativamente em  $(1/3, 2/3, 1/2)$ , os vizinhos dos átomos no interior da célula são diferentes dos vizinhos dos vértices e as posições dos átomos neste exemplo não constituem uma rede espacial. A rede mostrada continua hexagonal, entretanto, com dois átomos associados com cada ponto de rede, como nas coordenadas  $(0, 0, 0)$  e  $(2/3, 1/3, 1/2)$ . Este arranjo é conhecido como uma estrutura dupla de rede e possui 2 átomos na célula primitiva.

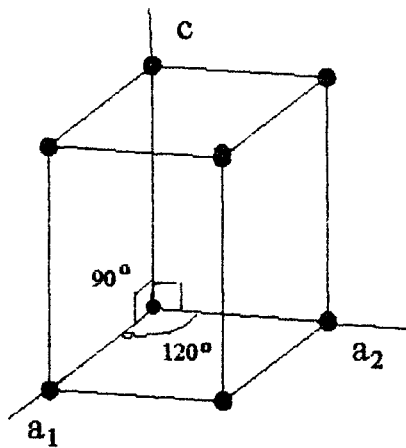


figura 3 - Célula unitária hc

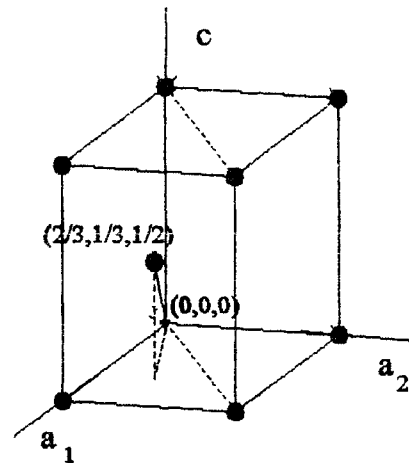


figura 4 - Estrutura hc com dois átomos por célula

Se os átomos são assumidos como esferas rígidas, a estrutura compacta em um plano produz uma série de hexágonos regulares. A falha de empilhamento dos planos compactos de átomos uns sobre os outros, pode produzir uma estrutura cristalina cfc quando a seqüência de empilhamento é BCABC e, uma estrutura hc quando a seqüência é BABA.

Em uma estrutura compacta ideal, o número de coordenação (ou seja, o número de vizinhos mais próximos) para ambas as estruturas cfc e hc é 12.

A menor distância entre centros de átomos ao longo de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , é usualmente chamada de  $\langle a \rangle$  e ao longo de  $\vec{c}$  é chamada de  $\langle c \rangle$ . A dimensão da rede em termos dos parâmetros de rede é mostrada na figura 5. A razão axial teórica  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ .

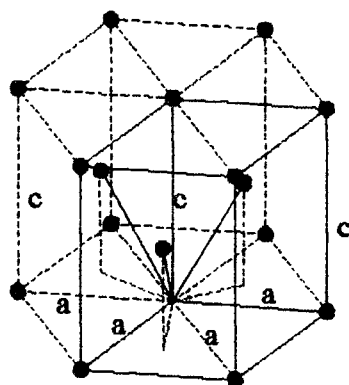


figura 5 - Simetria hexagonal e as distâncias entre os átomos

Não existem metais puros com a razão axial teórica  $c/a$  ideal, muito embora o cobalto e o magnésio estejam bem próximos deste valor. No caso do zircônio os parâmetros de rede são  $a = 3,231 \text{ \AA}$  e  $c = 5,147 \text{ \AA}$  e possui na temperatura ambiente a razão axial  $c/a = 1,593$ .

## 1.2.2 - SISTEMAS DE INDEXAÇÃO DA ESTRUTURA hc.

### 1.2.2.1 - ÍNDICES DE DIREÇÕES.

Existem três diferentes sistemas axiais que podem ser utilizados para se definir direções e planos na estrutura hexagonal: o índice de Miller de três eixos, o índice de Miller-Bravais de quatro eixos e o índice de Miller-Bravais de quatro eixos com três índices.

O índice de Miller de três eixos, baseia-se na célula unitária primitiva sobre três vetores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{c}$  que a define, mostrado na figura 6, qualquer direção d3 deve ter três índices U, V, W, dados por:

$$\vec{d}_3 = U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 + W\vec{c}$$

Direções cristalográficas equivalentes podem não possuir a mesma forma, por exemplo as direções de empacotamento no plano basal possuem índice de Miller [100], [110] e [010].

O sistema de quatro eixos de Miller-Bravais mostrado na figura 7 é baseado sobre os vetores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  e  $\vec{c}$

O vetor  $\vec{a}_3$  é redundante desde que  $\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ ; neste sistema uma direção d4 deve ter quatro índices u,v,t,w desta forma:

$$\vec{d}_4 = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + t\vec{a}_3 + w\vec{c}$$

A condição de que  $u + v + t = 0$  é, agora, imposta e direções cristalográficas equivalentes possuem índices similares, por exemplo, as direções de empacotamento tornam-se [2110], [1120], [1210].

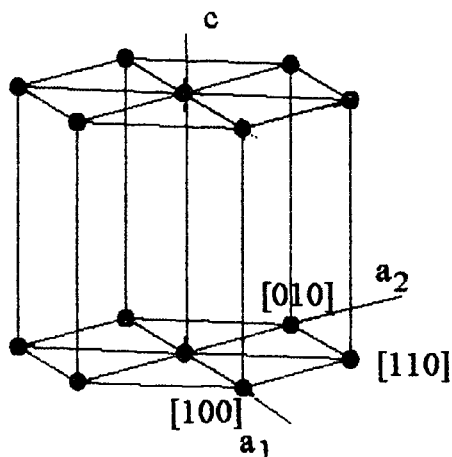


figura 6 - Índice de Miller de três eixos com direções no plano basal

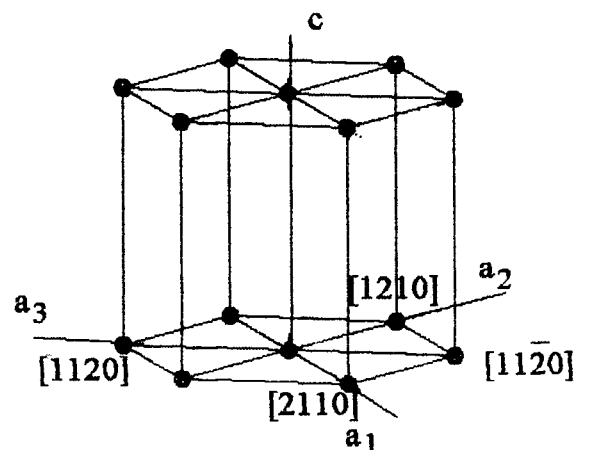


figura 7 - Índice de Miller-Bravais de 4 eixos com direções no plano basal

O índice  $t$  é algumas vezes substituído por um ponto, produzindo o sistema de notação de 4 eixos e 3 índices  $uv.w$ . Neste sistema, a similaridade de direções é novamente obscurecida e muitas confusões podem surgir ao se considerar direções no sistema de 3 eixos, ao invés do sistema de 4 eixos mais 3 índices. Desta forma o último sistema não é recomendado.

Para se converter os índices de Miller  $U V W$  nos índices de Miller-Bravais  $u v t w$ , pode-se utilizar as seguintes equações:

$$U = u-t, \quad V = v-t, \quad W = w$$

### 1.2.2.2 - ÍNDICES DE PLANOS.

Existem dois métodos para se obter os índices de um plano. O método usual é pela interseção dos planos sobre os respectivos eixos da rede direta, em múltiplos de frações da distância unitária ao longo de cada eixo. Os recíprocos dos valores reduzidos aos menores inteiros, possuindo a mesma razão são os índices dos planos.

Um método alternativo é o de definir o índice de planos como os componentes do vetor no espaço recíproco. Isto é particularmente útil, quando se procede com padrões de difração eletrônico. Assim, um plano com índices de Miller  $(hkl)$  faz com que se intercepte  $\bar{a}_1/h$ ,  $\bar{a}_2/k$ ,  $\bar{c}/l$  sobre os eixos da rede direta. Pela definição de rede recíproca tem-se um vetor  $r^*$  normal ao plano, do tipo:

$$r^* = h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{c}^*$$

onde  $r^*$  é referido para a base da rede recíproca. Assim, o índice de Miller de um plano é proporcional ao recíproco dos interceptos, com os planos medidos sobre os vetores base da rede direta ou como os componentes de uma direção na rede recíproca.

Importantes planos e direções na rede hexagonal são ilustrados na figura 8. Existem três importantes eixos zonais (direção de interseção de planos) denominados de  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ .

O eixo zonal  $\langle 0001 \rangle$  contém planos do tipo  $\{hki0\}$  que intercepta o plano basal a  $90^\circ$ . As zonas  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  contém planos do tipo  $\{1\bar{1}0n\}$ . Os planos da família  $\{1\bar{1}00\}$  são conhecidos como planos prismáticos do tipo I. A zona  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  contém planos do tipo  $\{1\bar{2}1n\}$ . Os planos da família  $\{1\bar{2}10\}$  são conhecidos como planos prismáticos do tipo II.

Planos do tipo  $\{hkin\}$ , com  $n \neq 0$  são conhecidos como planos piramidais.

A figura 8, mostra os planos piramidal I, piramidal II e prismático, além do plano basal do sistema  $hc$ .

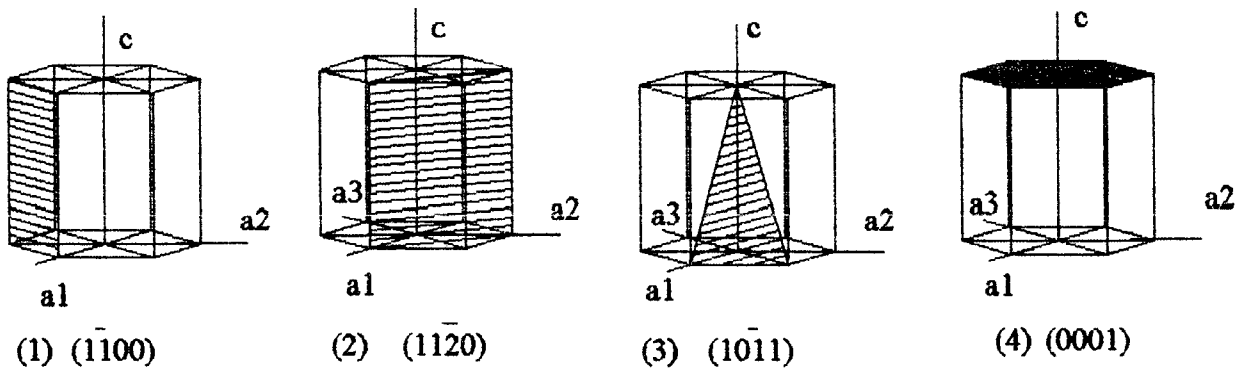


figura 8 - Planos cristalinos do sistema hc, com índice dos planos no sistema Miller-Bravais

## 1.2.3 - DEFEITOS NA ESTRUTURA hc.

### 1.2.3.1 - DEFEITOS PONTUAIS E INTERSTICIAIS.

Os interstícios na estrutura hc são similares aos do sistema cfc. Para a estrutura ideal, os interstícios octaédricos mostrados na figura 9, são circundados por átomos arranjados sobre um octaedro regular. Estes interstícios possuem coordenadas  $(1/3, 2/3, 1/4)$  e  $(1/3, 2/3, 3/4)$ .

Existem também quatro interstícios tetraédricos por célula unitária, mostrados na figura 10, com coordenadas  $(2/3, 1/3, 1/8)$ ,  $(2/3, 1/3, 7/8)$ ,  $(0, 0, 3/8)$  e  $(0, 0, 5/8)$ .

Por considerações volumétricas sobre os interstícios, vê-se que os sítios octaédricos podem conter um átomo intersticial maior que os sítios tetraédricos. Em consequência, átomos intersticiais largos como o carbono, oxigênio e nitrogênio, são mais prováveis de ocuparem as posições octaédricas.

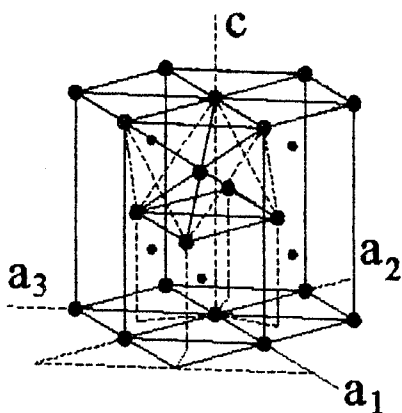


figura 9 - Interstício octaédrico

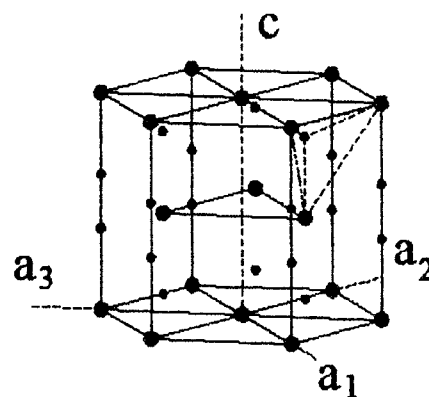


figura 10 - Interstício tetraédrico

No caso de impurezas pequenas como o hidrogênio, os sítios tetraédricos são favorecidos sobre os sítios octaédricos.

### 1.2.3.2 - DISCORDÂNCIAS.

As possíveis discordâncias em estruturas hc, podem ser visualizadas segundo uma bipirâmide, onde os vetores de Burgers são representados por meio dos eixos e dos lados da base triangular conforme figura 11.

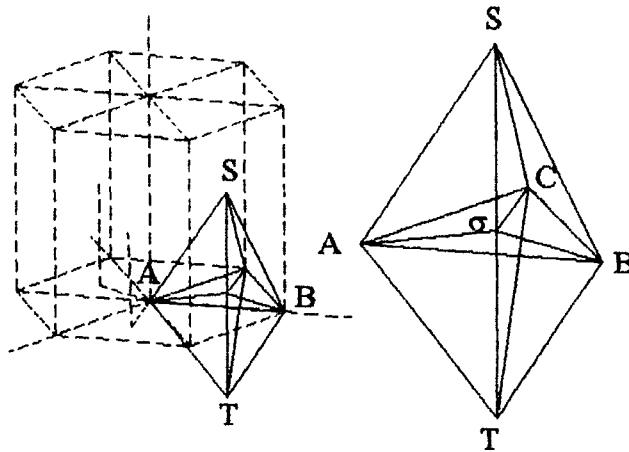


figura 11 - Vetores de Burgers na rede hc

O vetor de Burgers destas discordâncias são listados na tabela 1, onde os índices de Miller-Bravais são utilizados para descrever estes vetores[5 - 6].

TIPO DE DISCORDÂNCIA	VETOR DE BURGERS	ÍNDICE DO VETOR DE BURGERS - MILLER-BRAVAIS
PERFETA		
AB, BC, CA	$\langle \bar{a} \rangle$	$1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$
ST, TS	$\langle \bar{c} \rangle$	$\langle 0001 \rangle$
ST + AB	$\langle \bar{c} + \bar{a} \rangle$	$1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$
IMPERFEITAS		
A $\sigma$ , B $\sigma$ , C $\sigma$	$\langle 2/3 \bar{a} + 1/3 \bar{a} \rangle$	$1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$
$\sigma$ S, $\sigma$ T	$\langle \bar{c}/2 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$
AS, BS	$\langle 2/3 \bar{a} + 1/3 \bar{a} + \bar{c}/2 \rangle$	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$

TABELA 1 - Vetor de Burgers de Discordâncias em Metais hc

Existem assim três possíveis tipos de discordâncias perfeitas e três possíveis tipos de discordâncias parciais.

#### Tipos

- I - Seis discordâncias perfeitas  $\langle a \rangle$  com vetor de Burgers AB, BA, CA, BA, CB, e AC do tipo  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ .
- II - Duas discordâncias perfeitas  $\langle c \rangle$  com vetor de Burgers ST e TS do tipo  $\langle 0001 \rangle$
- III - Doze perfeitas discordâncias  $(a+c)$  SA/TB, SA/TC, SB/TA, SB/TC, SC/TA, e SC/TB assim como seus negativos do tipo  $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ .
- IV - Seis discordâncias parciais  $\langle p \rangle$  com o vetor de Burgers A $\sigma$ , B $\sigma$ , C $\sigma$ ,  $\sigma$ A,  $\sigma$ B, e  $\sigma$ C, do tipo  $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ .
- V - Quatro discordâncias parciais  $\langle c/2 \rangle$  com vetor de Burgers  $\sigma$ S,  $\sigma$ T, S $\sigma$  e T $\sigma$  do tipo  $1/2 \langle 0001 \rangle$ .



VI - Doze discordâncias parciais ( $c/2 + p$ ) com vetor de Burgers AS, BS, CS, AT, BT, e CT bem como os seus negativos, do tipo  $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ .

Assumindo uma esfera de empacotamento ideal ( $c/a = 1,633$ ), o quadrado do módulo dos vetores a são listados na tabela 2. Eles são proporcionais à energia elástica relacionada com a discordância[7].

	I	II	III	IV	V	VI
Designação	a	c	(c+a)	p	c/2	(c/2 + p)
Nº de deslocamento por tipo	6	2	12	6	4	12
Vetor de Burgers	$1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$	$1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$
Vetor Energia	$a^2$	$c^2 = 8/3 \cdot a^2$	$11/3 \cdot a^2$	$1/3 \cdot a^2$	$2/3 \cdot a^2$	$a^2$

TABELA 2 - Tipos de Discordâncias

### 1.3 - MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM METAIS hc.

As deformações nos metais são primeiramente limitadas pelo número de sistemas de escorregamento possíveis devido à estrutura cristalina. Como já visto na seção 1.2, os materiais com estrutura hc, possuem uma anisotropia intrínseca que limita o número de possíveis sistemas primários de escorregamento.

Os mecanismos de deformação nos metais hc são mais complexos e menos bem compreendidos que os de metais cúbicos. Nos metais cúbicos, como por exemplo, no cfc, existem 12 sistemas primários de escorregamento, mutuamente idênticos e, simetricamente distribuídos; assim, uma deformação sobre carregamento uni-axial e à baixa razão de carregamento, promove escorregamento simples que pode se tornar múltiplo com o aumento da taxa de deformação. O mesmo mecanismo ocorre para carregamento multiaxial.

Existem três leis bem estabelecidas que governam o comportamento do escorregamento de metais[7,8,9]:

1) Para um dado conjunto de planos de escorregamentos e direções, o cristal opera sobre o sistema (planos e direções) para o qual a diferença entre a resolução da tensão de cisalhamento e a resolução crítica de tensão de cisalhamento é grande;

2) O plano de escorregamento é normalmente o plano contendo o menor espaçamento interplanar, isto é, no qual a densidade atômica é relativamente alta;

3) A direção de escorregamento é sempre aquela que contém o menor vetor de Burgers.

O espaçamento interplanar e a densidade compacta variam com a razão axial  $c/a$  da célula unitária hexagonal. Para razões axiais  $c/a$  acima da normal e normal, o plano basal (0001) é o plano de maior densidade de empacotamento, sendo desta forma o plano principal de escorregamento. Entretanto, se a razão axial  $c/a$  é menor que o normal, como no caso do Zr e Ti, então, o plano prismático é em média mais densamente compacto que o plano basal. Para estes casos, o plano principal de escorregamento é o prismático, com escorregamento  $\langle a \rangle$  no plano  $\{10\bar{1}0\}$ .

Teoricamente, no caso dos metais hc, a anisotropia possibilita 4 sistemas de escorregamento primários, mutuamente independentes, sendo que hoje em dia é aceito, pelo critério de Von Mises[10]. Serem necessários, no mínimo 5 sistemas de escorregamento primários para promover a deformação plástica sem que ocorra trincas no material.

Para explicar a grande deformação plástica apresentada pelo Zr e Ti, várias teorias foram propostas, principalmente referentes aos modos de maclação. Entretanto, a observação de escorregamentos piramidais de segunda ordem determinou o quinto modo independente necessário à deformação. As maclas continuam sendo importantes, pois podem promover a reorientação dos planos desfavoráveis para escorregamento, para uma orientação mais favorável[5,7].

### 1.3.1 - MECANISMO DE DEFORMAÇÃO NO Zr.

Na estrutura  $\alpha$  do Zr os escorregamentos ocorrem (no intervalo desde a temperatura ambiente até em torno de 500 °C) usualmente sobre os planos piramidais de primeira ordem  $\{10\bar{1}0\}$  ao longo da direção  $\langle a \rangle$   $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ [7,11]. Escorregamento também foi observado na mesma direção sobre o plano basal (0001)[7,12]. Em regiões de alta concentração de tensão como no caso de contorno de grão, ocorrem traços de escorregamento  $\{10\bar{1}1\}$ . Um sistema de escorregamento com um componente na direção  $\langle c \rangle$  foi observado somente sob compressão e a altas temperaturas de deformação. Os modos correspondentes de escorregamento são os que ocorrem sobre planos piramidais de primeira e segunda ordem do tipo  $\{10\bar{1}1\}$  e  $\{11\bar{2}1\}$  em uma direção  $\langle c+a \rangle$  [13,14]. Outros planos de escorregamentos com direções menos definidas podem também ser dados por  $\{10\bar{1}2\}$   $\{10\bar{1}3\}$ [15] e  $\{11\bar{2}2\}$ [12]. A tabela 3 mostra os sistemas de escorregamentos e os elementos cristalográficos envolvidos na deformação.

Pelas razões descritas anteriormente, escorregamentos sobre planos não basais com no mínimo um componente  $\langle c \rangle$  são necessários e foram utilizados por muito tempo para explicar a alta ductilidade observada no Zr e em outros metais hc.

O sistema primário de escorregamento operativo no Zr é o escorregamento no sistema prismático sobre planos  $\{10\bar{1}0\}$  na direção  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ; este sistema não contém elementos de deformação ligados à direção  $\langle c \rangle$ . Além disso, escorregamentos prismáticos contêm somente dois modos mutuamente independentes de deformação. Entretanto, para o Zr apresentar alta ductilidade, outros mecanismos de deformação devem estar presentes para compatibilizar o critério de Von Mises. Desde que o escorregamento dos contornos de grão e maclas sejam considerados insuficientes, devido à sua baixa contribuição para o total de deformação, escorregamentos prismáticos com vetores de Burgers do tipo  $(c+a)$  foram considerados necessários para explicar a ductilidade observada.

Além disso, é bem conhecido que a altas temperaturas, processos de escorregamentos termicamente ativados são favorecidos em relação aos sistemas de maclas (uma transformação atômica) e que a ductilidade do Zr aumenta com o aumento da temperatura de deformação[16].

Estas considerações levaram à conclusão da existência de deformação do tipo  $(c+a)$ , sendo que experimentos especiais foram propostos para se verificar a existência deste tipo de deformação. Os experimentos efetuados em monocristais provaram a existência deste tipo de modo de escorregamento. Os monocristais de Zr foram comprimidos para deformar em um dado plano piramidal na direção  $(c+a)$ , a diferentes temperaturas para se verificar adicionalmente o efeito da ativação térmica. Os planos de escorregamento e vetores de Burgers foram determinados por MET de folhas finas na região de escorregamento do monocristal[7].

O resultado destas investigações mostra que um vetor de Burgers do tipo  $(c+a)$  pode ser operativo no escorregamento do Zr, desde a temperatura ambiente até em torno de 75 °C, sendo que com o aumento da temperatura este escorregamento é facilitado. Os planos piramidais  $\{10\bar{1}1\}$  e  $\{11\bar{2}1\}$  provaram ser planos para escorregamentos para discordâncias  $(c+a)$ [5,7].

Além do modo de escorregamento piramidal, a deformação com componente  $\langle c \rangle$  foi primeiramente explicado pelo modo de macla sobre planos piramidais de primeira e segunda ordem.

Sistema de Escorregamento	Elementos Cristalográficos
Basal	$\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
prismatico	$\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
piramidal de primeira ordem	$\{1\bar{1}01\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	$\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$
piramidal de segunda ordem	$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$

TABELA 3 - Modos de Deformação no Zr

### 1.3.2 - MACLAS.

A maioria dos metais hc formam maclas do tipo  $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$  [17] assim o tipo será referido como o tipo de macla normal. Nos metais com uma razão axial c/a perto do normal, denominada de subnormal, sistemas de maclas ocorrem empregando planos piramidais de primeira e segunda ordem de diferentes modos de maclas.

Os elementos de alguns sistemas são completamente determinados, ainda que outros sejam somente parcialmente determinados ou meramente previstos.

Vários modos de maclação podem tornar-se operativos dependendo do metal. Isto é devido, como nos processos de escorregamento `a:

- 1- variação na razão axial c/a;
- 2- Densidade de empacotamento e espaçamento interplanar que podem influir;
- 3- Várias energias de falhas de empilhamento e componentes de transformações correlacionadas da estrutura hexagonal.

Durante maclação, os planos atômicos paralelos aos planos de macla deslocam-se uns sobre os outros por uma quantidade, que é a própria fração do espaçamento interplanar na direção de cisalhamento. Em estruturas de cristais simples como no ccc e cfc, a matriz e as maclas são mutuamente ligadas por cisalhamentos homogêneos. Em estruturas de rede dupla, como nos metais hc, um menor movimento atômico adicional é necessário ao longo de direções que não a de cisalhamento. Estes movimentos são chamados desordenados e são causados pela variação do espaçamento interplanar e pela ondulação dos planos não basais. Estes movimentos, ainda que necessários sob uma escala microscópica, não mudam o cisalhamento homogêneo a nível macroscópico.

Durante maclação, uma mudança significativa da orientação cristalográfica pode ocorrer. A contribuição da maclação para o total da deformação entretanto, é pequena, se comparada com a contribuição devido ao escorregamento.

## 1.4 - TRANSFORMAÇÃO DE FASE.

Segundo Northwood<sup>[18]</sup> que reviu algumas publicações a partir de 1970, a transformação de fase  $\beta - \alpha$  no zircônio pode ocorrer à temperatura de 863 °C por três tipos de mecanismos, denominados:

- 1 - Ativação Térmica, onde ocorreria a nucleação e o crescimento com longo campo de difusão;
- 2 - Martensítico por algum tipo de esforço transversal;
- 3 - Por uma transformação massiva.

O mecanismo de transformação adotado depende da taxa de resfriamento, da pureza, da adição de elementos de liga e da estrutura anterior da fase  $\beta$ .

Em geral, a mudança na estrutura cristalina de hcp - ccc que ocorre em muitos metais de transição é atribuída à alta entropia da fase ccc<sup>[19]</sup>.

A relação cristalográfica de transformação de fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ , foi descrita por Burgers<sup>[20]</sup>, que verificou que o plano (0001) da estrutura  $\alpha$  era paralelo com a direção [111] de  $\beta$ . A partir disso, e do mecanismo de esforço transversal, ele propôs que um esforço transversal paralelo ao plano (211) da rede cúbica na direção [111] resultaria na transformação  $\beta - \alpha$ .

Gaunt e Christian<sup>[21]</sup> relataram uma transformação similar à de Burgers para a transformação em que (001) de  $\beta$  é paralelo ao plano (0001) de  $\alpha$  e a direção  $[1\bar{1}1]$  de  $\beta$   $^{\wedge}$   $[\bar{1}210]$  de  $\alpha$  com um ângulo de 1°31'.

### 1.4.1 - FASES NA LIGA BINÁRIA Zr-Nb.

Não existe uma teoria que descreva a estabilidade de fases nas ligas binárias do zircônio. Contudo, pode-se fazer algumas previsões. Acredita-se que os fatores que determinam a estabilização para  $\alpha$  ou  $\beta$  dos elementos de liga binária, sejam de natureza eletrônica, estrutura cristalina e características eletroquímicas<sup>[18]</sup>. Uy e Burr<sup>[22]</sup> utilizando a valência metálica de Pauli sugeriram que elementos de valência menor que a do zircônio, que é considerada como 4, tendem a estabilizar a fase  $\alpha$ , enquanto que os que possuem valência maior tendem a estabilizar a fase  $\beta$ , sendo que o tamanho do soluto influencia mais para pequenas diferenças na valência.

C. E. Lundin and R. H. Cox<sup>[23]</sup> pesquisaram o sistema Zr-Nb para estabelecer o diagrama de fase de 0 a 100% de adição de Nb na liga; o diagrama de fase para região de alta concentração de Zr é mostrado na figura 12. O diagrama de fase foi determinado por meio de técnicas metalográficas e técnicas de fusão incipiente. As técnicas de fusão incipiente e de ponto de fusão foram calibradas por meio de observação do ponto de fusão de metais puros como o cobre, níquel, platina etc, com seus pontos de fusão bem característicos. Eles determinaram que:

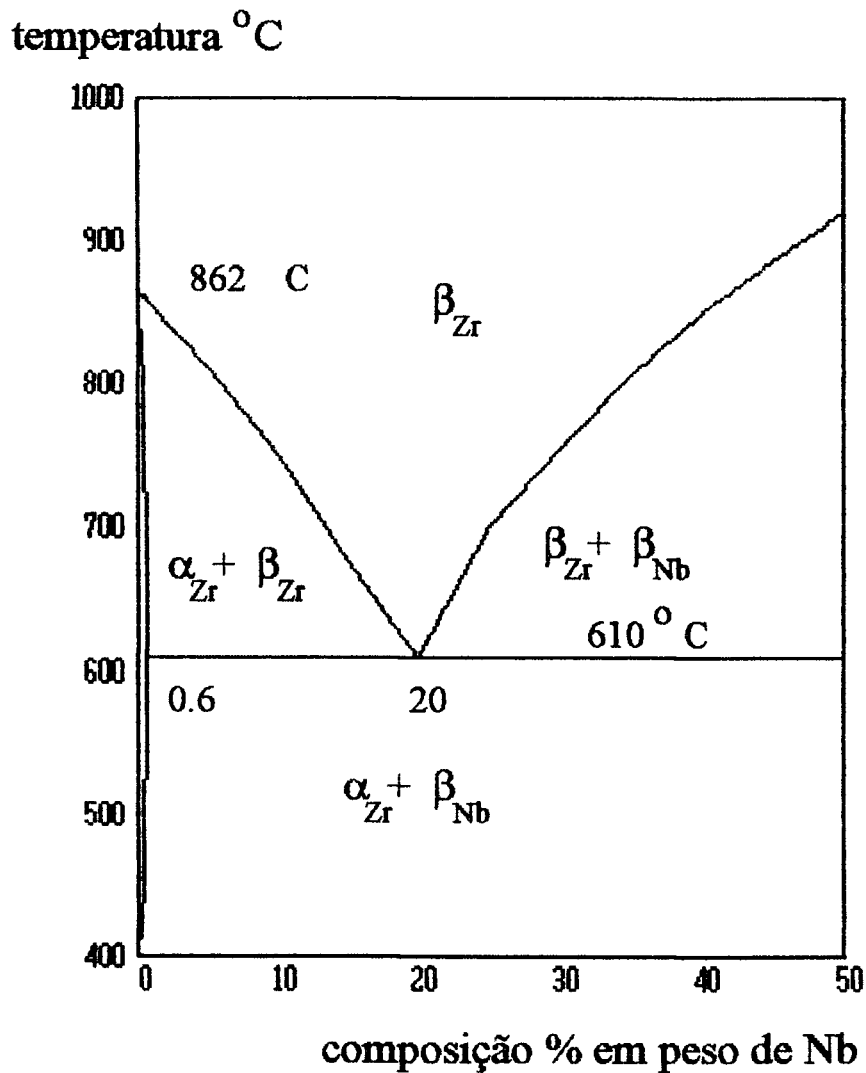


figura 12 - Diagrama de fase Zr-Nb de C. E. Lundin and R. H. Cox<sup>[23]</sup>

1. Existe um mínimo de contorno sólido-líquido na concentração de 22% de Nb a temperatura de 1740 °C;
2. O campo de solução sólida é contínuo na fase cúbica  $\beta$ , acima de 970 °C;

3. A reação eutetóide ocorre na concentração de 20% Nb a 610 °C.

4. O limite de solubilidade sólida do Nb na fase  $\alpha$  do Zr é de 0,6% Nb no nível monotético.

5. A solubilidade do Zr no Nb no plano eutetóide é de 85% de Nb.

A adição de nióbio estabiliza a fase  $\beta$  e, pode produzir outros tipos de transformações. Dependendo da quantidade e tratamentos termomecânicos a que a liga é submetida teríamos, por exemplo:

1 - Transformação para uma fase metaestável de transição, denominada  $\omega$ , que ocorre em ligas com concentração de Nb, relativamente altas;

2 - Transformação direta para compostos intermetálicos ou para a fase  $\alpha'$  martensítica, por meio de uma transformação induzida por tensão pelo mecanismo de cisalhamento.

A fase  $\omega$  é uma fase metaestável que se forma em ligas de zircônio com elementos que tendem a estabilizar a fase  $\beta$ , de estrutura ccc e, pode ser formada diretamente da fase  $\beta$  por têmpera, ou por envelhecimento do material; a transformação durante têmpera envolve pequenas flutuações de composição e a transformação por envelhecimento envolve difusão de grande alcance[24].

A fase  $\alpha'$  é uma fase metaestável que pode ser formada por têmpera vindo da fase  $\beta$  ou por cisalhamento da fase  $\beta$ . As duas transformações envolvem pequena flutuação na composição.

As fases  $\omega$  e  $\alpha'$  promovem um aumento na resistência mecânica da liga; no entanto, à temperatura ambiente são metaestáveis e podem, por aquecimento, voltar à fase  $\alpha$  mais compostos intermetálicos.

O revenimento da fase  $\alpha'$  promove uma precipitação de compostos intermetálicos, promovendo um reforço mecânico por precipitação. Este tratamento é utilizado no processo de fabricação dos tubos guia na liga Zr-2.5% Nb. Williams e Gilbert[25] sugeriram que a mudança na coerência "matriz-precipitado" é a maior responsável pela variação na dureza após revenimento.

## 1.5 - RECRISTALIZAÇÃO.

Todos os trabalhos sobre recristalização concordam que as mudanças que ocorrem em um metal trabalhado a frio, durante a deformação, dependem principalmente da quantidade e do tipo de deformação. O trabalho a frio usualmente causa interação das discordâncias existentes, bem como um aumento no número de discordâncias e de defeitos pontuais, tais

como, os intersticiais e vacâncias que são produzidos devido a vários tipos de interações das discordâncias.

A estrutura resultante do trabalho a frio pode ser descrita como consistindo de pequenas regiões com baixas deformações plásticas, separadas por contornos, de regiões com alta deformação plástica, formada dentro dos grãos metálicos durante o processo de deformação.

Com o avanço da deformação:

- 1- diminui-se o tamanho médio de partículas com baixa deformação;
- 2- aumenta-se a desorientação angular entre as partículas;
- 3- aumenta-se a distorção dos contornos;

As pequenas regiões com baixas deformações, podem ser consideradas como sub-grãos imperfeitos. Este quadro da microestrutura, devido ao trabalho a frio, pode ser utilizado para se compreender o comportamento da recuperação após vários tipos de deformação.

O número e a distribuição de defeitos, principalmente das discordâncias (que pode não ser homogênea devido à sub estrutura celular) são dependentes da pureza, tamanho de grão, e da quantidade, temperatura e modo de deformação. O metal deformado a frio é termodinamicamente instável em relação ao estado recozido.

Se o contorno tiver igual número de discordâncias de sinais opostos, então, por ativação térmica pode ocorrer aniquilação mútua e uma completa recuperação das propriedades pode ser atingida, sem a ocorrência de recristalização.

Por outro lado, se os escorregamentos complexos e curvatura de rede ocorrerem durante a deformação, então um excesso de discordâncias de mesmo sinal pode permanecer no contorno distorcido, e o recozimento pode causar aniquilação e redistribuição das discordâncias, porém, sempre existirá um excesso de discordâncias, e desta forma o processo de recuperação não produz a completa recuperação das propriedades sendo necessário ocorrer a recristalização.

O excesso de discordâncias pode se rearranjar durante o recozimento como ocorre na formação de subgrãos, em que as discordâncias se alinham tornando-se mais perfeitas, fazendo com que surjam os subcontornos. Os subgrãos são definidos por contornos de baixo ângulo, que consistem de arranjos de discordâncias alinhadas em paredes perpendiculares ao plano de escorregamento.

Desta maneira, para a discordância caminhar necessitará dos processos de escalagem e de escorregamento, implicando que os defeitos pontuais são móveis.

Quando um metal trabalhado a frio passa por um tratamento térmico, os defeitos pontuais e discordâncias podem interagir de várias maneiras e o modo pelo qual eles



interagem, pode em grande parte, determinar a razão de recuperação e a extensão de restauração das propriedades anteriores à recristalização.

A migração de defeitos pontuais intersticiais e vacâncias dependem da temperatura fazendo com que existam várias formas e mecanismos de recuperação que ocorrem simultaneamente ou sucessivamente.

A recristalização ocorre pela formação e migração de contornos de alto ângulo resultando em crescimento de novos grãos, livres de deformação, dentro da matriz trabalhada a frio.

A formação (nucleação) de novos grãos pode se dar por migração de subcontornos, coalescimento de subgrãos ou pela migração de contornos existentes anteriormente à deformação.

As chamadas leis de recristalização foram listadas por Burke e Turnbull[26]

- 1- uma deformação mínima é necessária para causar recristalização;
- 2- quanto menor o grau de deformação, mais alta a temperatura para o início da recristalização;
- 3- quanto mais longo o tempo de recozimento menor é a temperatura necessária para ocorrência de recristalização;
- 4- o tamanho final do grão depende do grau de deformação e da temperatura; quanto maior for o grau de deformação e quanto menor a temperatura de recozimento, menor o tamanho de grão;
- 5- com relação ao tamanho de grão anterior à deformação: quanto maior o tamanho, maior a quantidade de deformação requerida para dar equivalente recristalização na mesma temperatura e tempo;
- 6- o grau de deformação, para se obter um mesmo endurecimento, aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Para um dado grau de deformação, quanto maior a temperatura de recristalização maior é o tamanho de grão final;
- 7- aquecimento continuado após o término da recristalização, causa crescimento de grão.

### **1.5.1 - RECRISTALIZAÇÃO EM LIGAS BIFÁSICAS.**

Em comparação com dados de recristalização de metais de uma mesma fase os dados sobre recristalização em ligas de duas fases são escassos. Experimentalmente determinou-se que:

- 1- a recristalização pode ser tanto acelerada como retardada pela presença de partículas dispersas;
- 2- em geral, a aceleração está associada a partículas grandes e/ou distribuição irregular do espaçamento das partículas. O retardamento está associado à presença de partículas pequenas ou de distribuição igualmente espaçadas.

Três condições devem ser satisfeitas para que uma dispersão de precipitados favoreça a recristalização[27]:

- 1- tamanho e forma dos precipitados: os arranjos de discordâncias na matriz encruada, ocorrem junto à partículas não equiaxiais e maiores que  $5000 \text{ \AA}$ ;
- 2- distância entre precipitados: existe uma distância mínima abaixo da qual os subcontornos são bloqueados antes de migrarem o suficiente para se transformarem em contornos de alta energia, com alta mobilidade;
- 3- grau de deformação: existe uma deformação mínima dependente do tamanho das partículas acima da qual, as partículas induzem a nucleação de novos grãos para recristalização.

Em geral, nas ligas existem dois fatores atuando de maneira oposta, e que influenciam no processo de recristalização. De um lado, a energia armazenada, o potencial termodinâmico para recristalização e do outro, a resistência imposta pelos precipitados à migração do contorno. A velocidade de crescimento dos grãos depende destes dois fatores.

## 1.5.2 - CRESCIMENTO DE GRÃO.

Ordinariamente, os grãos crescem durante a recristalização, que envolve a migração de contornos de alto ângulo.

O crescimento de grãos, entretanto, pode ser distinto da recristalização em relação ao mecanismo e à cinética. Enquanto que a energia armazenada pelo trabalho a frio é a "driving force" na recristalização, a "driving force" para o crescimento de grão é creditada à energia interfacial dos contornos.

Cineticamente foi determinado que o crescimento de grão obedece uma equação da forma  $d=kt^n$  onde,  $d$  é o diâmetro do grão,  $k$  é uma constante,  $t$  é o tempo de recozimento e  $n$  é um fator que varia com a temperatura, o trabalho a frio, e o conteúdo e distribuição de impurezas no metal.

### **1.5.3 - RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA.**

A recristalização secundária existe onde um pequeno número de grãos crescem às custas de vários pequenos grãos na matriz. A possibilidade de tensões residuais pode exercer um grande papel na recristalização secundária.

# CAPÍTULO II

## **MATERIAIS E MÉTODOS.**

### **2.1 - MATERIAIS.**

As ligas utilizadas neste trabalho foram adquiridas junto a Material Research Corporation (Orangeburg, New York), possuindo a composição nominal de Zr-0,25% Nb, Zr-0,5% Nb, Zr-1,0% Nb e Zr-1,5% Nb (em peso). Obtido por fusão de feixe eletrônico.

As tabelas 4 e 5 mostram o resultado da análise química semiquantitativa efetuada no laboratório de Espectrografia de Emissão da Coordenadoria de Caracterização de Materiais do IPEN, das ligas como recebida e após laminada.

A tabela 6 mostra a microanálise quantitativa para os elementos Zr e Nb efetuadas no laboratório de Microsonda Eletrônica da Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais do IPEN.

Como pode ser visto, a análise semiquantitativa por Espectrografia de Emissão não apresentou bons resultados para análise do Nb pois esta análise é preferencialmente utilizada para determinação de teores de impurezas. Desta forma, a análise do material como recebido foi efetuada também por análise quantitativa de Microsonda Eletrônica para os elementos Zr e Nb, apresentando melhores resultados. Pelas análises, vê-se que a composição das ligas pode ser considerada como a da composição nominal.

□ Elementos	AMOSTRAS			
	Zr-0,25% Nb como recebido	Zr-0,5% Nb como recebido	Zr-1,0% Nb como recebido	Zr-1,5% Nb como recebido
B	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
P	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Fe	0,03	0,1	0,1	0,1
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni	0,18	0,18	0,05	0,18
Zn	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Si	0,007	0,2	0,07	0,08
Al	0,008	0,2	0,07	0,8
Mn	<0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Mg	0,005	0,05	0,018	0,05
Pb	<0,005	<0,005	0,005	0,015
Sn	<0,004	<0,004	0,1	<0,004
Bi	<0,0018	<0,0018	0,018	0,0018
V	<0,004	0,004	0,004	<0,004
Cu	0,015	0,005	0,005	0,005
Co	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	0,03	0,02	0,02	0,02
Sb	<0,005	<0,005	<0,005	0,04
Nb	0,06	0,4	0,5	0,4
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	0,03	0,03	0,03	0,03

TABELA 4 - Análise Química de Elementos

	AMOSTRAS			
Elemento	Zr-0,25% Nb laminada	Zr-0,5% Nb laminada	Zr-1,0% Nb laminada	Zr-1,5% Nb laminada
B	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
P	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Fe	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	0,005	0,005	0,015	<0,005
Ni	0,18	0,18	0,15	0,05
Zn	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
Si	0,25	0,25	0,01	0,01
Al	0,2	0,25	0,1	0,05
Mn	0,0018	0,005	0,0018	0,0018
Mg	0,15	0,15	0,005	0,018
Pb	0,005	0,005	0,005	0,005
Sn	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Bi	<0,0018	<0,0018	0,018	0,005
V	0,01	<0,004	0,004	0,004
Cu	0,005	0,0018	0,005	0,005
Co	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	0,02	0,02	0,03	0,03
Sb	<0,005	<0,005	0,05	<0,005
Nb	0,15	0,4	0,2	0,4
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	0,03	0,03	0,03	0,03

TABELA 5 - Análise Química de Elementos

	AMOSTRA			
Elemento	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Zr	99,88 ± 0,145	99,338 ± 0,164	99,207 ± 0,087	98,522 ± 0,87
Nb	<BG	0,662 ± 0,164	0,793 ± 0,087	1,478 ± 0,87

TABELA 6 - Análise Por Microsonda Eletrônica

## 2.2 - TÉCNICA EXPERIMENTAL.

Do material de partida foram retiradas amostras retangulares de aproximadamente 3 cm X 0,8 cm X 0,5 cm, que sofreram um tratamento térmico de solubilização a 650 °C pelo tempo de uma hora, em atmosfera protetora de argônio, seguido de têmpera em água.

Após uma decapagem superficial do material solubilizado, o mesmo foi submetido a uma laminação a frio, com vários passes de redução, sendo que os passes iniciais foram de 0,125 mm e os finais de 0,05 mm. Em determinadas porcentagens de redução (5, 10, 20, 40 e 60%) foram retiradas amostras para observação óptica, eletrônica e de microdureza; as amostras dos materiais bruto de fusão e solubilizado também foram observadas.

Com a escolha de uma redução de 60% em espessura (a máxima redução antes do aparecimento de trincas), as amostras receberam um tratamento térmico isócrono, nas temperaturas de 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050 °C, pelo tempo de uma hora, em atmosfera protetora de argônio, seguido de têmpera em água.

A fim de verificar-se comparativamente os dados de recristalização para a liga zircaloy 2, tratamentos de recristalização a 650, 700 e 750 °C por 2 e 4 horas também foram efetuados.

Amostras recristalizadas à temperatura de 700 °C por 4 horas foram novamente laminadas até 60% de redução e recristalizadas a 700 °C por 4 horas para determinar a influência do tamanho de grão nos processos de laminação e recristalização.

Após cada processo, foram retiradas amostras para caracterização microestrutural por microscopia óptica, eletrônica e de microdureza.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular com fluxo de argônio; a variação da temperatura foi de ±2 °C e o fluxo de argônio sobre pressão ligeiramente superior à atmosférica. Todas as amostras sofreram resfriamento em água até a temperatura ambiente.

O diagrama 1 mostra a seqüência de operações efetuadas nas amostras.

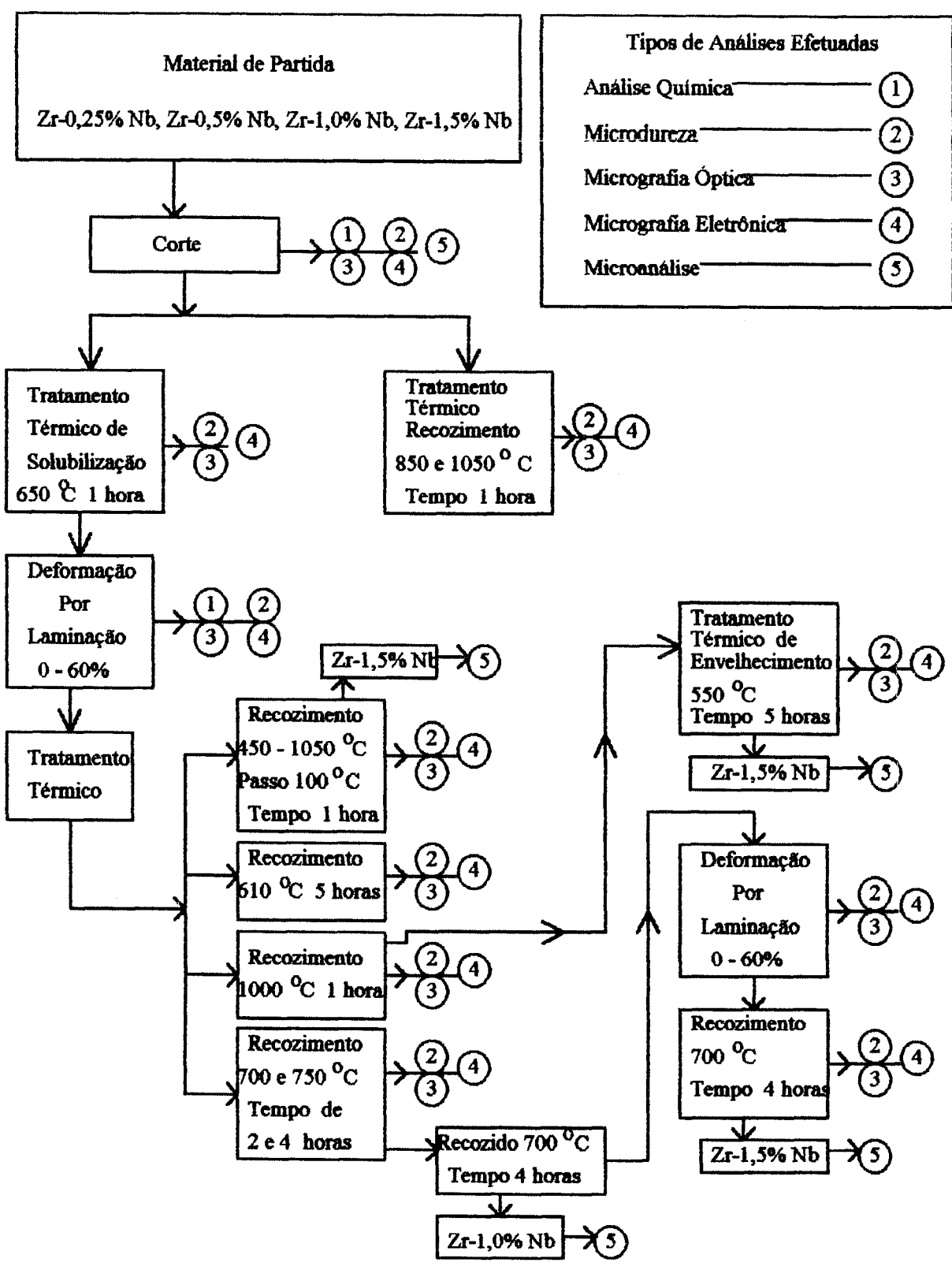


Diagrama 1 - Fluxograma de Ensaio



## **2.3 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.**

As amostras para microscopia óptica e medida de microdureza foram embutidas e sofreram lixamento mecânico em lixa de água com granulometria 180, 320, 400 e 600, seguido de polimento com pasta de diamante de 15, 6, 1  $\mu\text{m}$  e por fim um polimento em alumina 0,05  $\mu\text{m}$ . As determinações de microdureza foram efetuadas nas amostras no estado polido. Para a observação microestrutural por microscopia óptica, após o polimento, as amostras sofreram um ataque químico por uma solução de 22 ml  $\text{HNO}_3$  + 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 3 ml HF. Estas amostras também serviram para a observação em microscópio eletrônico de varredura.

Para a observação por microscopia eletrônica de transmissão, amostras de 3 mm de diâmetro e de cerca de 400  $\mu\text{m}$  de espessura foram retiradas dos espécimes por corte em disco de diamante e sofreram, posteriormente, lixamento cuidadoso em lixa de água de granulometria de 400 e 600 até a espessura de cerca de 150  $\mu\text{m}$ ; em seguida um polimento eletrolítico com jato duplo (Tenupol), em uma solução de 95% de metanol + 5% de ácido perclórico, à uma temperatura de  $-20^\circ\text{C}$ , com uma ddp de 12 V, obtendo-se na parte central dos discos uma área, com espessura suficientemente fina para a passagem dos elétrons (200 KeV).

## **2.4 - MICROSCOPIA ÓPTICA.**

As observações microestruturais das amostras foram realizadas em um microscópio óptico Polyvar - MET Reichert-Jung, para a observação da distribuição e morfologia da matriz e, quando possível, a observação das partículas de segunda fase.

Foi feita também a avaliação do tamanho de grão médio da fase matriz, sendo que a avaliação do tamanho de grão da segunda fase, em alguns casos também pode ser efetuada. Os dados serão discutidos no item resultados e discussões.

## **2.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA.**

As observações por Microscopia Eletrônica de Transmissão foram efetuadas em dois microscópios eletrônicos; o primeiro do IPEN da marca JEOL modelo JEM 200C, o segundo da marca JEOL modelo JEM 2000FXII do "Max Planck Institut - Stuttgart (R.F.A.)", onde foram efetuadas algumas microanálises por EDS. As observações microestruturais e os resultados de microanálise serão discutidos no item de resultados e discussão.

Observações por Microscopia Eletrônica de Varredura foram efetuadas em um microscópio de marca JEOL modelo JEM 640M da COPESP (Coordenadoria de Projetos Especiais). As micrografias e microanálise obtidas serão discutidas no item resultados e discussões.

## 2.6 - ENSAIO DE MICRODUREZA.

Os ensaios de microdureza foram efetuados em um microdurômetro de marca WOLPERT (microdureza Vickers), com cargas de 100 e 200 gf.

As impressões foram efetuadas a espaçamentos de 1 mm, que é suficiente para não ocorrer interferência mútua entre medidas. Foram efetuadas 25 impressões por amostra, medindo-se as duas diagonais das amostras. A microdureza Vickers é definida como:

$$HV = 1.8544 \frac{Q}{\bar{D}^2}$$

onde: HV = microdureza Vickers (kgf/mm<sup>2</sup>)

Q = carga aplicada (kgf)

$\bar{D}$  = média aritmética das duas diagonais da impressão (mm).

Os resultados dos testes de microdureza são mostrados na tabela 7 e suas relações são discutidas no item resultados e discussões.

Muito embora exista uma anisotropia intrínseca da microdureza em relação às direções cristalográficas, principalmente após deformação, a análise de microdureza foi efetuada apenas na superfície longitudinal das amostras.

## 2.7 - METALOGRAFIA QUANTITATIVA.

De maneira geral, as equações e definições descritas no capítulo 5 do livro "Técnica de análise microestrutural"[28] foram utilizadas para realização das medidas básicas das microestruturas.

Para determinação do tamanho de grão da matriz  $\alpha$  nas microestruturas, utilizou-se o método de linha teste  $P_L$ ; para o caso onde a microestrutura consistia da fase  $\alpha$  e da fase transformada  $\alpha'$ , a equação utilizada foi a da linha teste para  $N_L$ . A fração volumétrica entre as fases foi determinada pelo método de análise linear.

O tamanho de grão monofásico é dado pela equação

$$d = \frac{L_T}{P_1 \times M}$$

onde d = diâmetro médio de grãos,  $L_T$  = comprimento total da linha teste, M = aumento,  $P_1$  = número de intersecções com contornos de grãos.

O tamanho de grão de cada fase foi determinado pela equação:

$$d_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{N_{L\alpha}}$$

$$d_{\beta} = \frac{V_{\beta}}{N_{L\beta}}$$

onde  $d_{\alpha}$  e  $d_{\beta}$  são os tamanhos de grão da fase  $\alpha$  e  $\beta$  obtidos pelo método de intersecção e  $V_{\alpha}$  e  $V_{\beta}$  são as frações volumétricas das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $N_{L\alpha}$  e  $N_{L\beta}$  podem ser obtidos por:

$$N_{L\alpha} = \frac{2(P_L)_{\alpha\alpha} + (P_L)_{\alpha\beta}}{2}$$

$$N_{L\beta} = \frac{2(P_L)_{\beta\beta} + (P_L)_{\alpha\beta}}{2}$$

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 3.1 - RESULTADOS.

#### 3.1.1 - MICRODUREZA.

A tabela 7 mostra os resultados das médias de microdurezas medidas após os vários procedimentos efetuados; o erro médio das medidas foi de 8%.

TABELA 7 Microdureza X Tratamentos

TRATAMENTOS EFETUADOS	MICRODUREZA DOS MATERIAIS			
	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Como Recebido	162	178	235	278
solubilização	157	162	207	238
Bruto de fusão Recozido 850 °C por 1 hora	208	227	268	302
Bruto de Fusão Recozido 1050 °C por 1 hora	208	256	294	299
Sol. Laminada 5%	208	217	285	294
Sol. Laminada 10%	212	227	292	312
Sol. Laminada 20%	222	232	298	329
Sol. Laminada 40%	236	258	313	337
Sol. Laminada 60%	268	276	326	343

TRATAMENTOS EFETUADOS	MICRODUREZA DOS MATERIAIS			
	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
Amostras Solubilizadas. Laminadas 60% e Recozidas por 1 hora nas Temperaturas de:				
450 °C	254	266	318	340
550 °C	213	236	298	314
650 °C	200	212	262	280
750 °C	216	224	280	294
850 °C	210	230	272	299
950 °C	225	242	287	312
1050 °C	227	268	296	317
Amostras Solubilizadas. Laminadas 60% e Recozidas nas Temperaturas e tempos de:				
T = 610 °C, t = 5 horas	200	199	253	260
T = 700 °C, t = 4 horas	-	202	256	291
T = 700 °C, t = 1/2 hora	195	-	-	-
T = 1000 °C, t = 1 hora	229	259	294	301
T = 1000 °C, t = 1h, envelhecida 550 °C t = 5 horas	234	273	304	320
Amostras Solubilizadas. Laminadas 60%, Recozidas 700 °C 4 h e Laminadas a:				
3%	204	204	260	274
5%	209	213	261	284
10%	220	226	265	294
20%	223	233	284	316
40%	253	254	302	344
60% e recozida 700 °C, 4 h	224	212	272	279

**TABELA 7 Microdureza X Tratamentos**

O gráfico 1 mostra a influência ocorrida na microdureza pela variação de Nb no material como recebido, e após tratamento térmico de solubilização. Para baixas concentrações de Nb o comportamento em relação à microdureza nas porcentagens de Nb deste trabalho apresenta uma variação linear. Este comportamento logicamente não deve prosseguir com o aumento da porcentagem de Nb, sendo que, para as porcentagens utilizadas neste trabalho, estamos na região linear da curva.

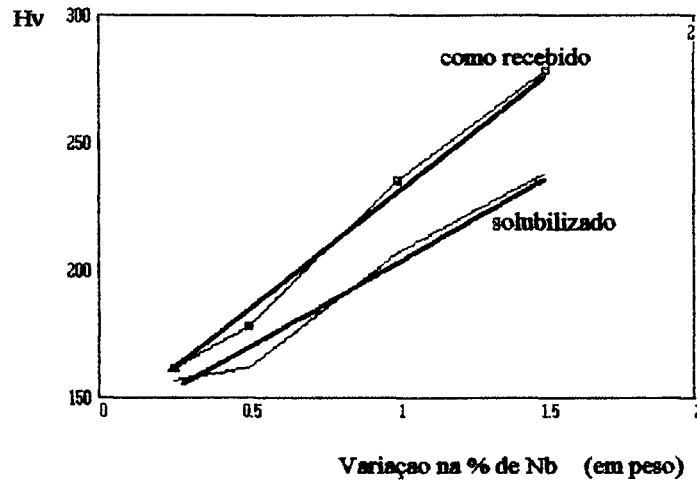


GRÁFICO 1 - Microdureza X Variação de Nb na liga

O gráfico 2 mostra a influência da conformação a frio na microdureza das várias ligas de Zr-Nb. Neste gráfico constata-se que pequenas porcentagens de redução (0-10%) promovem um grande aumento na microdureza, sendo que, com o avanço da deformação, diminui-se o incremento no valor da microdureza correspondente.

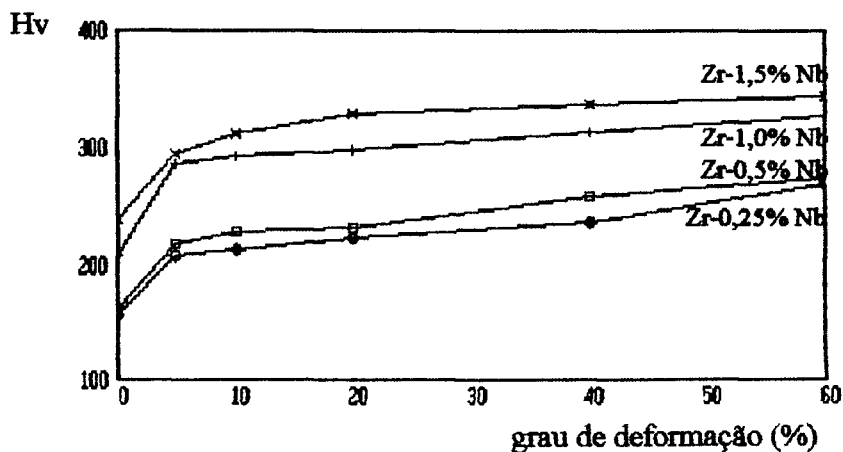


GRÁFICO 2 - Variação da Microdureza X Laminação

O gráfico 3 mostra o comportamento da microdureza das ligas frente ao processo de recozimento após a conformação plástica. Um aspecto importante verificado, é que existe uma temperatura (650 °C) que apresenta um valor mínimo com relação à microdureza; tendo sido observado nos recozimentos subsequentes um pequeno aumento na microdureza correspondente.

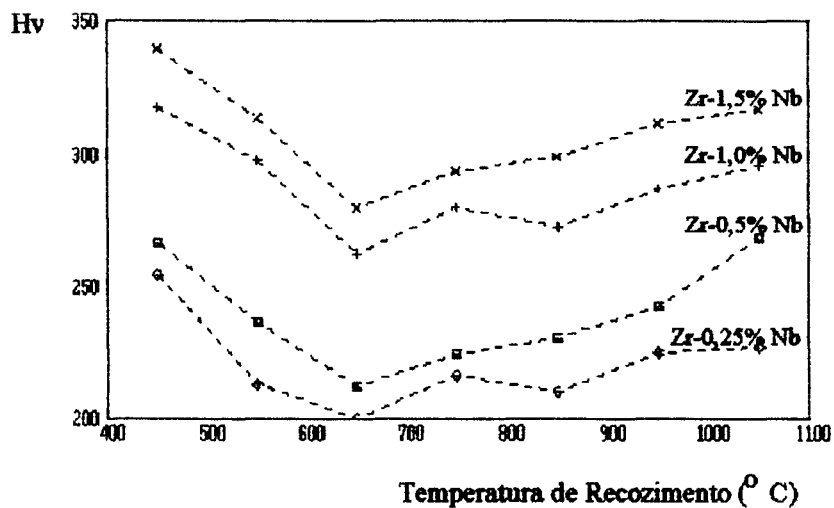


GRÁFICO 3 - Microdureza X Temperatura de Recozimento

O gráfico 4 apresenta a variação da microdureza em relação à uma segunda laminação em ligas previamente solubilizadas, laminadas 60% e recozidas a 700 °C por 4 horas.

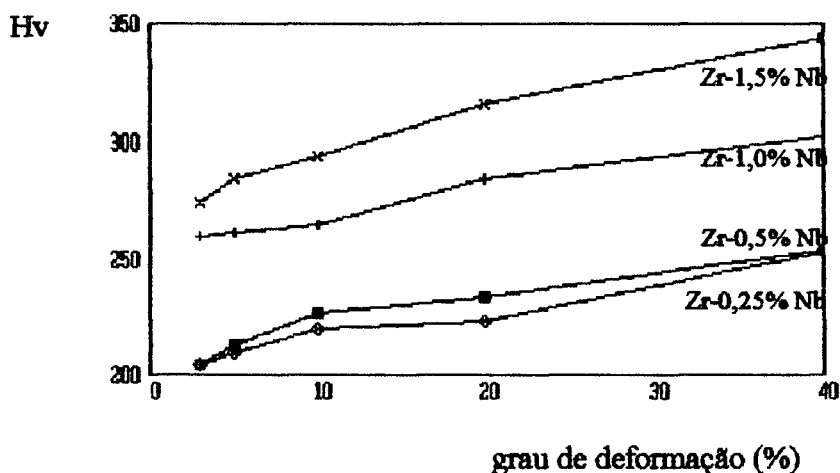


GRÁFICO 4 - Microdureza X Deformação da Liga Recristalizada

### 3.1.2 - OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS.

A tabela 8 mostra os valores de tamanhos de grão após os tratamentos de recozimento nas várias temperaturas dos materiais após trabalho a frio.

Tratamento	Tamanho de Grão das Ligas			
	Zr-0,25% Nb	Zr-0,5% Nb	Zr-1,0% Nb	Zr-1,5% Nb
650 °C por 1 hora	10-12 ( $\alpha$ )			
750 °C por 1 hora	27-30 ( $\alpha$ )			
850 °C por 1 hora	11-15 ( $\alpha+\alpha'$ )	5-8 ( $\alpha+\alpha'$ )	5-8 ( $\alpha+\alpha'$ )	5-8 ( $\alpha+\alpha'$ )
950 °C por 1 hora	17-23 ( $\alpha+\alpha'$ )	6-9 ( $\alpha+\alpha'$ )	6-9 ( $\alpha+\alpha'$ )	6-9 ( $\alpha+\alpha'$ )
1050 °C por 1 hora	27-30 ( $\alpha'$ )	7-10 ( $\alpha'$ )	7-10 ( $\alpha'$ )	7-10 ( $\alpha'$ )

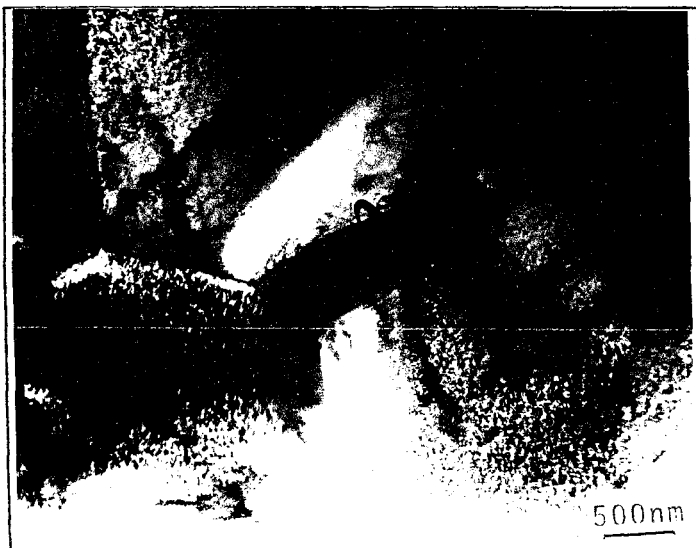
TABELA 8 - Tamanho de Grão ( $\mu\text{m}$ ) X Tratamento

### 3.1.3 - MICROANÁLISE.

A liga Zr-1% Nb laminada seguido de recozimento a 700 °C por 4 horas foi examinada em MET por microanálise de área selecionada. A micrografia 1 mostra as regiões de análise, o resultado para análise de Zr e Nb são:

Na região da matriz, a concentração média de Zr foi de 99,28%, e a concentração média de Nb foi de 0,72%.

O exame nos precipitados de segunda fase indicou que a concentração média de Zr é de 94,46% e a concentração média de Nb - 5,74%.



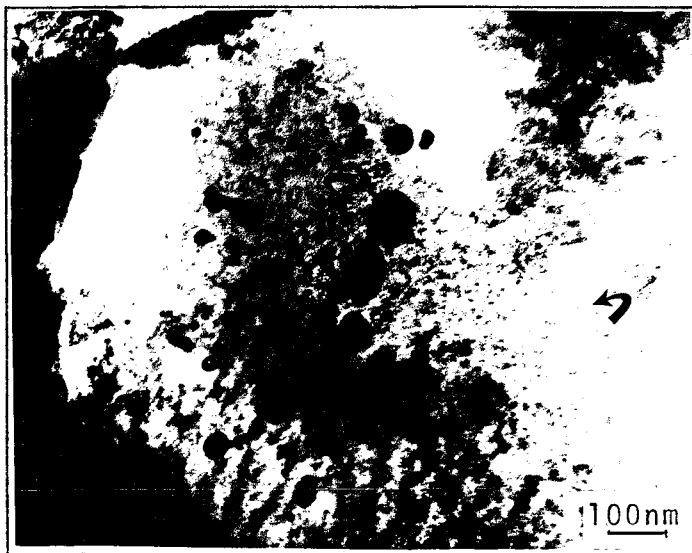
Micrografia 1 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 °C por 4 h, observa-se precipitação nos contornos de grão  $\alpha_{\text{Zr}}$ , as setas indicam os locais das análises efetuadas na matriz e nos precipitados por EDS.



A liga Zr-1,5% Nb com o tratamento de laminação, seguido de recozimento a 1000 °C por 1 hora, seguido de envelhecimento a 550 °C por 5 horas foi examinada em MET por microanálise. A micrografia 2 mostra as regiões analisadas. A análise para concentrações de Zr e Nb apresentou os seguintes resultados:

Para a matriz a concentração média de Nb foi de 0,94%, a concentração média do Zr foi de 99,05%.

No precipitado, a análise mostrou que a concentração de Nb foi de 12,37%, sendo que a concentração de Zr foi de 87,63%.



Micrografia 2 - MET da Liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 1000 °C por 1 h, observa-se uma fina precipitação no interior dos grãos enriquecido em Nb, as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

A amostra Zr-1,5% Nb laminada e recozida a 700 °C por 4 horas foi analisada por MEV com microanálise acoplada. A micrografia 3 mostra as regiões analisadas.

Na matriz o Zr apresentou uma concentração de 99,02 % sendo que o Nb apresentou uma concentração de 0,98%.

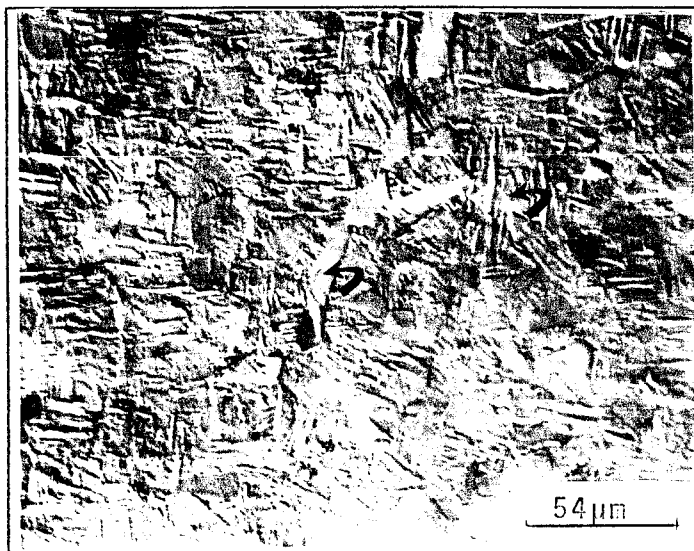
No precipitado a concentração de Zr foi de 92 % sendo que o Nb apresentou uma concentração de 8%.



Micrografia 3 - MEV da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 700 °C por 4 h. Observa-se uma estrutura bifásica  $\alpha_{Zr}\beta_{Zr}$ , as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

A liga Zr-1,5% Nb submetida à laminação e recozimento a 850 °C por 1 hora foi analisada em MEV. A micrografia 4 mostra as regiões que foram analisadas. Os resultados das análises deram a seguinte concentração para o Zr e o Nb:

Na fase  $\alpha'_{Zr}$ , a concentração de Nb foi de 3%, e a de Zr foi de 97%.



Micrografia 4 - MO da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 850 °C por 1 h. Observa-se uma estrutura bifásica  $\alpha_{Zr}\alpha'_{Zr}$ , as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

A liga Zr-1% Nb submetida à laminação e recozimento a 750 °C por 2 horas, foi observada em MET. A micrografia 5 mostra a região analisada, dando a seguinte concentração para o Zr e o Nb:

Na fase  $\alpha'_{Zr}$ , a concentração de Nb - 5%, e a de Zr - 95%.



Micrografia 5 - MET da liga Zr-1,5% Nb, laminada 60%, recozida a 750 °C por 2 h. Observa-se uma estrutura bifásica  $\alpha_{Zr}-\alpha'_{Zr}$ , as setas indicam as posições de análise para o Zr e Nb por EDS.

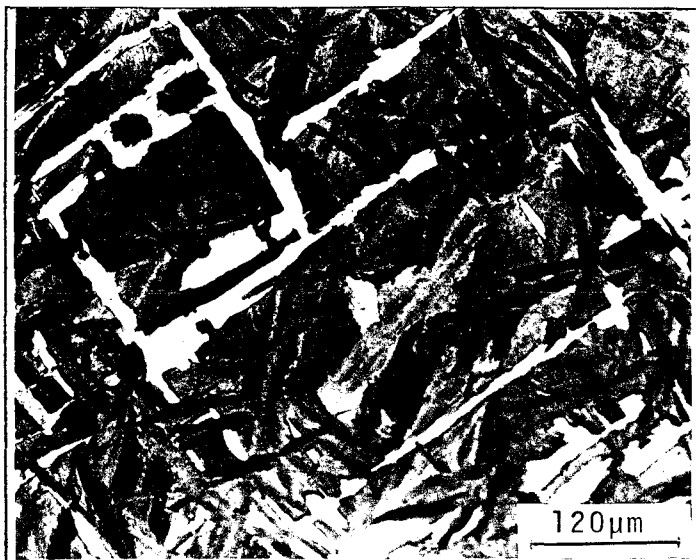
## 3.2 - DISCUSSÃO.

### 3.2.1 - MICROESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO.

A microestrutura das ligas brutas de fusão podem ser vistas na micrografia 6 e 7, a microestrutura da liga Zr-0,25% Nb é uma microestrutura Widmanstätten do tipo "Basketweave" visto na micrografia 6, está microestrutura é semelhante a microestrutura do zircônio puro, pois a concentração de Nb nesta liga está totalmente em solução sólida. As demais ligas apresentam uma microestrutura Widmanstätten do tipo placa paralela como mostrado na micrografia 7.

A microestrutura Widmanstätten de placas paralelas é a microestrutura das ligas de Zr-Nb que se forma pelo resfriamento, proveniente da fusão da liga. As placas possuem direções preferenciais de nucleação e crescimento, geralmente a partir de contornos de maclas e de fases. Com a diminuição da temperatura, os contornos das placas da fase  $\alpha_{Zr}$  vão sendo enriquecidas de Nb, dentro dos grãos, produzindo uma microestrutura de sub-grãos do tipo esqueleto, como mostrado na micrografia 8.

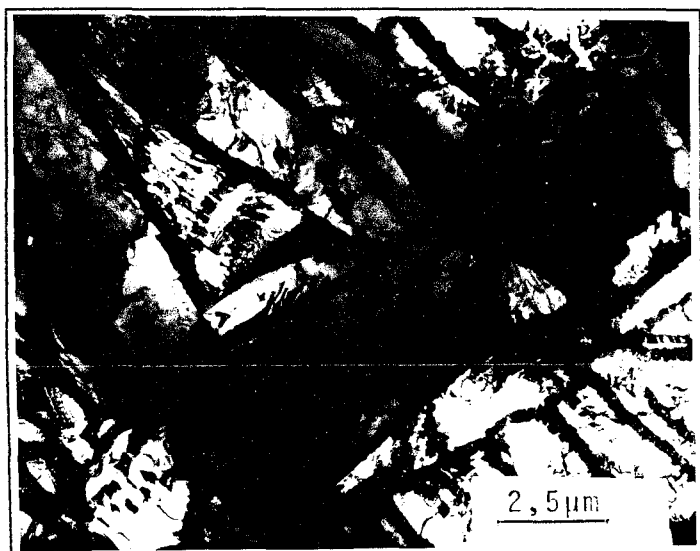
O tratamento de solubilização diminui o tensionamento devido a discordância, causado pela criação da estrutura Widmanstätten. Além disso, parte do Nb volta à solução sólida da fase  $\alpha$ . Isto é evidenciado pela diminuição da microdureza, mostrada na tabela 7; após o tratamento de solubilização, a microestrutura continua sendo Widmanstätten.



Micrografia 6 - MO da liga Zr-0,25% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo "Basketweave".



Micrografia 7 - MO da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se a microestrutura Widmanstätten do tipo placa paralela.

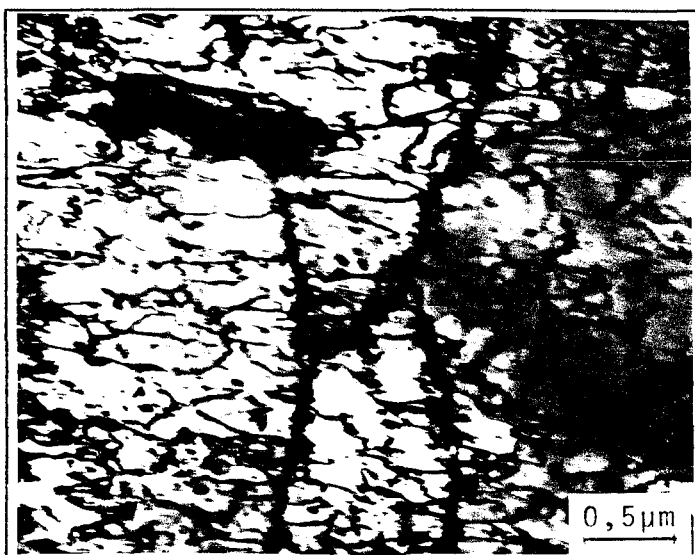


Micrografia 8 - MET da liga Zr-1,5% Nb bruta de fusão. Observa-se os sub-grãos  $\alpha_{Zr}$  circundados pela fase  $\beta_{Zr}$  nos contornos de sub-grãos, caracterizando um sub-grão tipo esqueleto.

Desta maneira a introdução de Nb produz um refinamento da microestrutura de fusão do Zr. A microestrutura do Zr puro também é "Widmanstätten" tipo "Basketweave", isto é provavelmente devido à existência de maior número de sítios propícios à nucleação das placas, sendo que as placas nucleadas na fase  $\beta_{Zr}$  podem ser vistas crescer para o interior dos grãos com direção preferencial de crescimento.

### 3.2.2 - MICROESTRUTURA DE DEFORMAÇÃO.

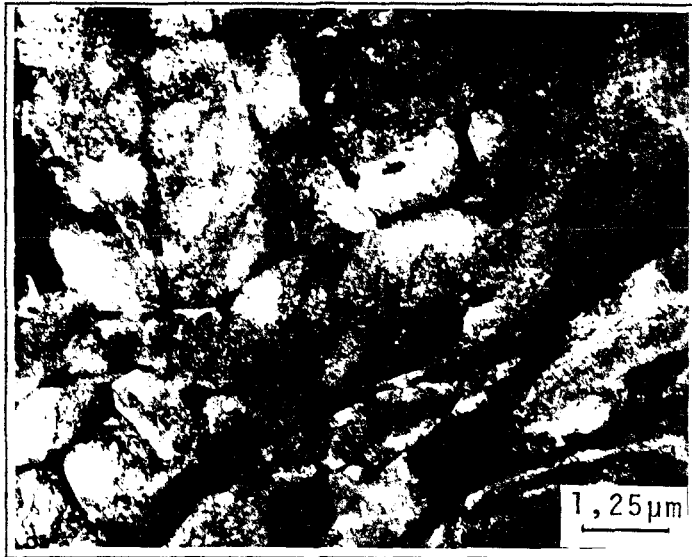
O trabalho a frio promove um aumento do número de defeitos pontuais e de discordâncias, a micrografia 9 mostra que com baixa deformação, 5%, as discordâncias são formadas nos planos de escorregamento prismáticos mais propícios (visto na seção 1.3 do Capítulo I). Com o aumento da taxa de deformação, novos tipos de planos ( $\langle c+a \rangle$ ) são ativados, bem como uma interação das discordâncias com os defeitos, gerando contornos de sub-grãos. Nesta altura as discordâncias iniciam um rearranjo, produzindo uma estrutura mais complexa de discordâncias. Vê-se na micrografia 10 que, com 20% de deformação, o arranjo tende ao celular.



Micrografia 9 - MET da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 5%. Observa-se o paralelismo das discordâncias criadas.

O comportamento da microestrutura de deformação explica o comportamento da microdureza com a evolução da laminação, em que a maior parte do aumento na microdureza se dá com relativamente pouca deformação, como observado pelo gráfico 2 (variação da microdureza X laminação).

A introdução de Nb tende a aumentar, a energia necessária para produzir nova deformação, e a mínima deformação, antes do aparecimento de trincas no Zr. Isto pode ser devido à interação entre as segundas fases com as discordâncias, dificultando o seu avanço e pela maior energia necessária para produzir o mesmo movimento de discordâncias.



Micrografia 10 - MET da liga Zr-1,5% Nb solubilizada e laminada 20%. Observa-se que o arranjo de discórdâncias tende ao celular.

A relação de orientação (textura) do Zr laminado a frio foi determinada por Rittenhouse e Picklesimer<sup>[29]</sup>, dando uma relação onde o plano basal é orientado paralelamente ao sentido de laminação e com um ângulo de 20 a 40° em relação ao plano de laminação, sendo que a direção  $[10\bar{1}0]$  é paralela à direção de deformação.

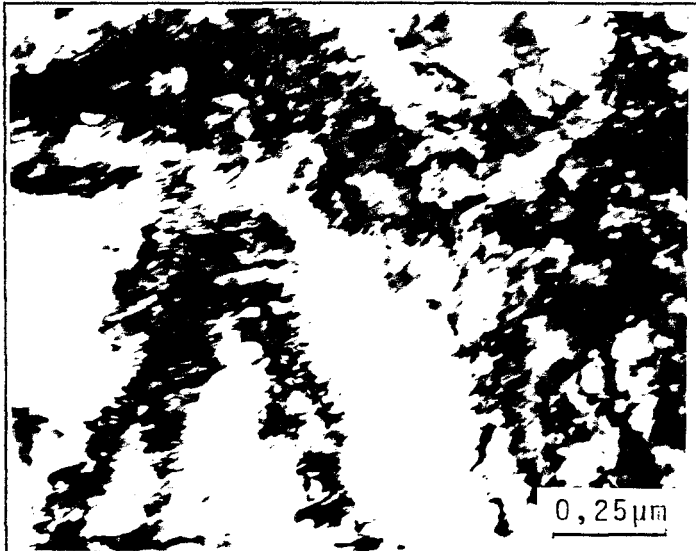
Holt<sup>[30]</sup> determinou que a densidade de discórdâncias produzidas por 50% deformação foi de  $1.5 - 1.8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ .

Assim, a estrutura final da liga trabalhada a frio pode ser caracterizada como uma estrutura orientada (texturizada), com o plano basal orientado paralelamente ao plano de deformação em um ângulo entre 20 a 40°, com as placas Widmanstätten posicionadas na direção de laminação e densidade de discórdâncias em torno de  $10^{15} \text{ m}^{-2}$ .

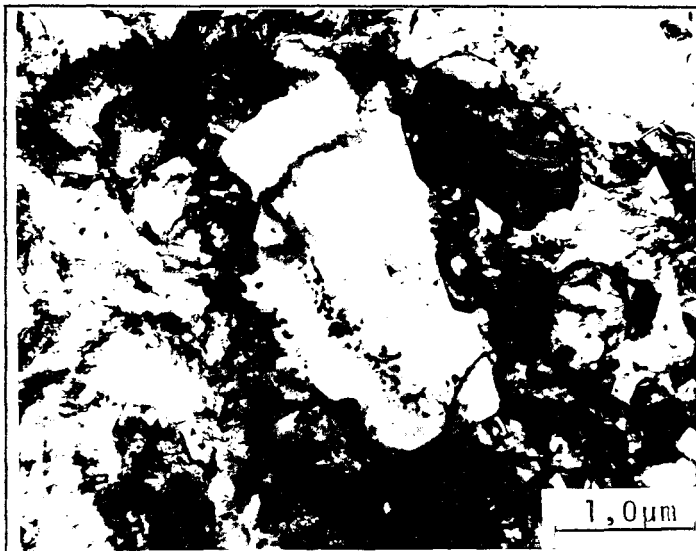
### 3.2.3 - MICROESTRUTURA DE RECOZIMENTO.

O recozimento das ligas Zr-Nb trabalhadas a frio, promove a recuperação e a recristalização. Desalvo e Zignani<sup>[31]</sup>, estudaram a recuperação do Zr com duas purezas distintas, laminado a frio até 80% de redução à temperatura ambiente; determinaram por meio de medidas de resistividade elétrica a -196 °C que no Zr com 99,5% de pureza, o processo de recuperação ocorre em dois estágios. O primeiro estágio, ocorre entre a temperatura ambiente e 315 °C, e é caracterizado por uma energia de ativação que aumenta linearmente com a recuperação entre 1 e 1,85 eV, que foi atribuído a um pequeno rearranjo de discórdâncias. O segundo estágio, centrado a 475 °C, é caracterizado por uma energia de ativação de  $2,3 \pm 0,25$  eV e corresponde à recristalização. No Zr com 99,95% o segundo estágio ocorre a 325 °C, e é caracterizado por uma energia de ativação de  $1,7 \pm 0,15$  eV. Por outro lado, o primeiro estágio inicia-se em torno de 100 °C, e é caracterizado por uma energia constante de  $1,35 \pm 0,05$  eV. Isto pode ser atribuído à eliminação de defeitos pontuais por recozimento, o que provavelmente ocorre também no Zr de pureza de 99,5%.

Holt<sup>[30]</sup> determinou por medidas de afastamento das linhas de raio X, que a recuperação ocorre em três estágios na liga de Zr- 2,5 wt% Nb. Entre 302 e 452 °C, a densidade de discordância decresce de  $1,8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  para aproximadamente  $4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , com pequenas variações no tamanho de subgrão ou no arranjo de discordância perto de 452 °C. De 452 a 602 °C, o tamanho de subgrão cresce até 100 nm, ainda que a densidade de discordância decresça somente para  $1,4\text{-}1,7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Acima de 602 °C a estrutura de subgrãos aumenta até 800 nm.



Micrografia 11 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 450 °C por 1 h. Observa-se que a esta temperatura ocorreu somente diminuição do número de discordâncias.



Micrografia 12 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida 550 °C por 1h. Observa-se a nucleação e crescimento de grãos livres de discordâncias indicando início da recristalização.

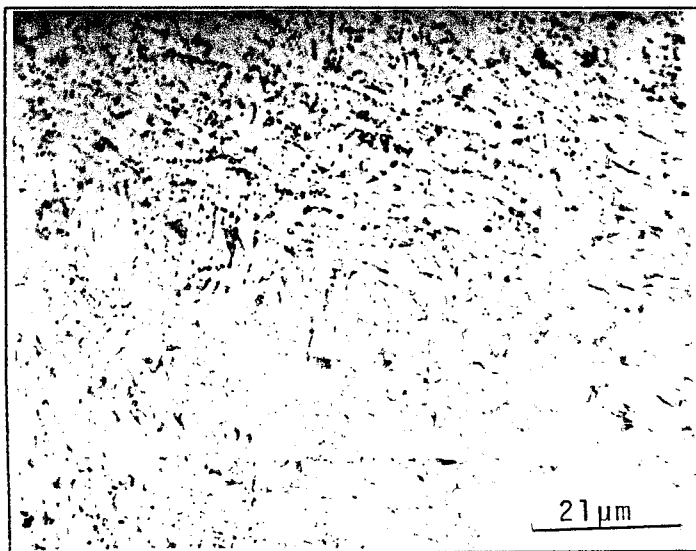
Pode-se ver pelo gráfico 3 de microdureza x temperatura de recozimento que as ligas de Zr-Nb apresentam um comportamento similar ao do Zr puro, em relação à recuperação, indicando que possivelmente as temperaturas de ativação de defeitos não sofreram mudanças significativas.

O comportamento da recristalização das ligas Zr-Nb entretanto, apresenta-se totalmente diferente em relação ao Zr puro, excetuando-se a liga Zr-0,25% Nb, onde vê-se pelo diagrama de fase (figura 12) que todo o Nb está em solução sólida. Assim, a liga Zr-0,25% Nb apresenta o mesmo comportamento do Zr puro para a recristalização, com o mesmo tempo e mesma temperatura para ocorrência de recristalização.

As outras ligas Zr-0,5% Nb, Zr-1% Nb e Zr-1,5% Nb, entretanto, apresentam apenas um refinamento da estrutura de laminação para o tempo e temperatura de recristalização do Zr puro, indicando que para este tempo e temperatura as ligas com maior teor de Nb estariam apenas na fase de recuperação. Isto é esperado pois a recristalização se daria em uma temperatura onde temos duas fases presentes na liga Zr-Nb, o que altera completamente a cinética de recristalização, como pode ser visto nas micrografias 11 e 12.

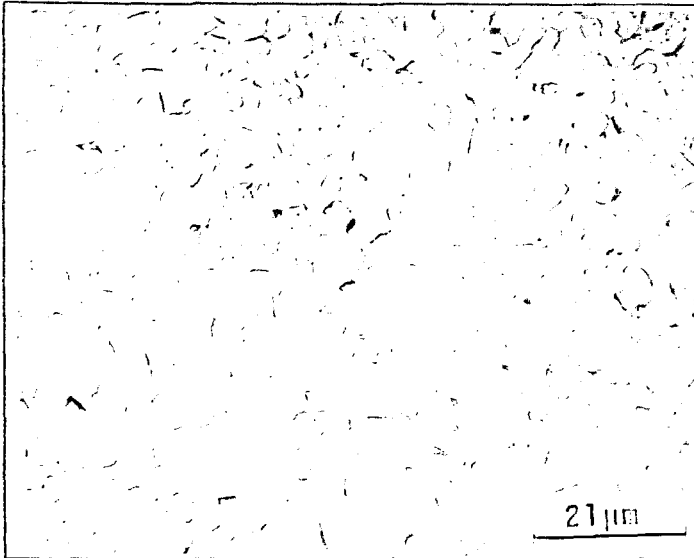
A recristalização em temperatura onde coexistem duas fases, se dá pela nucleação ou crescimento de uma fase  $\beta_{Zr}$ , e pela poligonização ou nucleação da fase  $\alpha_{Zr}$ , sendo que somente a uma temperatura de recozimento de 850 °C, observamos uma completa recristalização das ligas em estudo, pelas micrografias 13 e 14 vemos que a recristalização só ocorreu na temperatura de recozimento de 850 °C pelo tempo de 1h.

A diminuição da cinética e o aumento da temperatura de recristalização podem ser devidos ao fato da recristalização ser controlada pela nucleação e crescimento dos grãos  $\beta_{Zr}$ , o que envolveria a necessidade de difusão dos átomos de Nb, mesmo que para pequenas distâncias. A velocidade de difusão do Nb na fase  $\alpha_{Zr}$  é muito limitada a baixas temperaturas. Tiwari, Sharma e outros[32], estudando a difusão de Nb e Zr na liga Zr-1% Nb e na liga Zr-3% Nb, determinaram que mesmo nas temperaturas de fase  $\beta_{Zr}$ , a difusão é tida como lenta.



Micrografia 13 - MO da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% recozida a 650 por 1 h. Observa-se pouca variação em relação ao estado laminado, apenas uma diminuição das bandas de deformação.



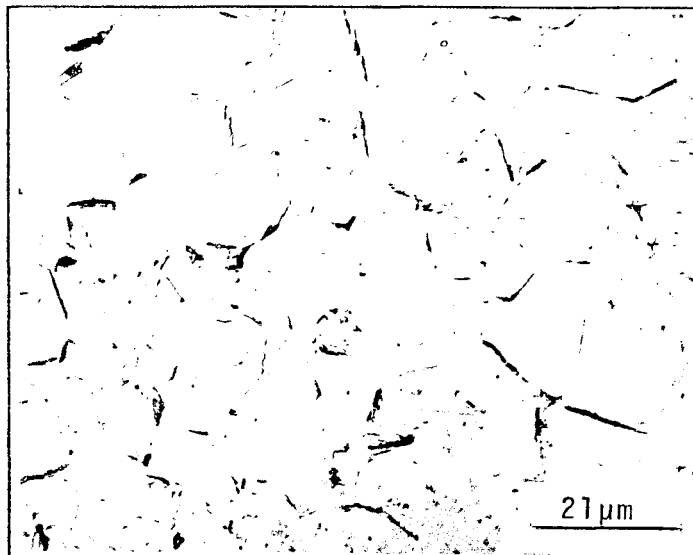


Micrografia 14 - MO da liga Zr-1,0% Nb solubilizada e laminada 60%, recozida 850 °C 1 h. Observam-se grãos da fase  $\alpha'_{Zr}$  e  $\alpha_{Zr}$  após tempera, correspondente à recristalização na região de duas fases.

Ou, dizendo de outra forma, parte da energia de deformação (potencial termodinâmico de recristalização) estaria sendo utilizada na transformação de fase. Duas micrografias podem apoiar estes argumentos. Vê-se pelas micrografias 15 e 16 que a liga Zr-0,25% Nb laminadas e recozidas a 750 e 850 °C, indicam que os grãos  $\alpha_{Zr}$  no caso do recozimento a 750 °C, apresentou uma recristalização comum  $\alpha_{Zr}$ , onde o tamanho de grão cresceu em relação à temperatura de recristalização anterior, como mostra a tabela 8 de tamanho de grão X tratamento. O recozimento a 850 °C, entretanto, apresentou uma diminuição no tamanho de grão  $\alpha_{Zr} + \alpha'_{Zr}$  (após têmpera), além de maclas de transformação. Isto indica que já estamos na temperatura de transformação de fase  $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$  para liga Zr-0,25% Nb e, parte dos grãos foram transformados na fase  $\beta_{Zr}$  (que gera a fase  $\alpha'_{Zr}$  martensítica por têmpera), esta transformação fez com que o tamanho de grão  $\alpha_{Zr} + \alpha'_{Zr}$  (após têmpera) fosse menor que o tamanho de grão do recozimento a 750 °C (recristalização na fase  $\alpha_{Zr}$ ). Além disso, na micrografia 17 que mostra o recozimento da liga como recebida a 1000 °C por uma hora, bem como no tratamento de solubilização, vê-se que a microestrutura após o recozimento não apresenta qualquer mudança, sendo que a microestrutura continua sendo Widmanstätten, muito embora ocorra um aumento na espessura de separação das placas. Isto indica que a transformação de fase indo de  $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$  em uma estrutura livre de deformação possui uma cinética muito lenta, como mostrado também pela pesquisa de difusão do Nb e do Zr para a temperatura da fase  $\beta_{Zr}$  (descrita anteriormente). Entretanto, de alguma maneira, a deformação acelera tanto o processo de nucleação como o de crescimento de grão  $\beta_{Zr}$  como pode ser visto pela micrografia 18 do material laminado e recozido a 850 °C, onde se tem uma estrutura de duas fases completamente recristalizada.



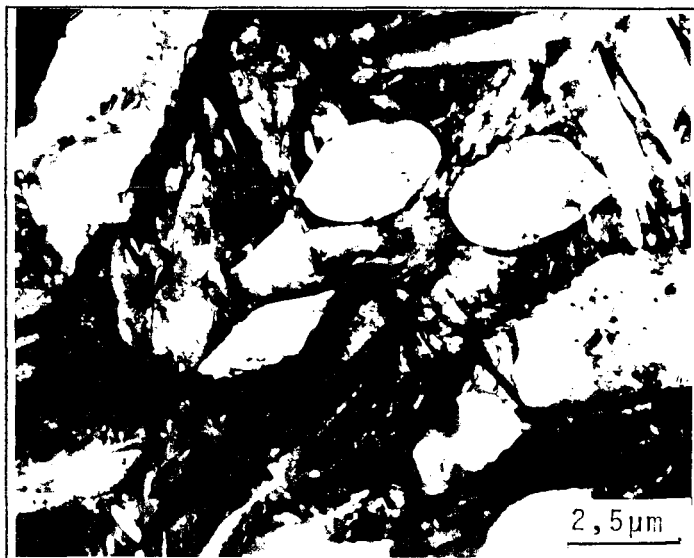
Micrografia 15 - MO da liga Zr-0,25% Nb e laminada 60% recozida 750 °C por 1 h. Observa-se a completa recristalização completa na fase  $\alpha_{Zr}$



Micrografia 16 - MO da liga Zr-0,25% Nb laminada 60% recozida 850 °C por 1 h. Observa-se que os grãos são mais irregulares e menores que os da figura 15.



Micrografia 17 - MO da liga Zr-0,25% Nb como recebida e recozida 1000°C por 1 h. Observa-se que ocorreu apenas um alargamento da microestrutura Widmanstätten "Basketweave".



Micrografia 18 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% recozida 850 °C por 1 h. Observa-se grande número de maclas correspondentes à transformação  $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha'_{Zr}$  e grãos da fase  $\alpha_{Zr}$  livres de maclas o que caracteriza recristalização de duas fases.

A presença de Nb, desta maneira, afeta a recristalização. Pode-se argumentar desta forma que as teorias envolvidas na recristalização de duas fases não podem ser aplicadas no caso das ligas de Zr-Nb, pois a recristalização ocorreria em uma temperatura em que o processo de transformação de fase também se faz presente. Isto como foi mostrado pode influenciar no processo de recristalização.

O tamanho de grão das várias ligas recristalizadas mostradas na tabela 8 (tamanho de grão x temperatura de recozimento), indica também que a recristalização na temperatura de duas fases e de transformação de fase pode levar grande parte da energia de deformação a agir sobre a transformação.

Mesmo para temperaturas de recristalização inferiores à temperatura de transformação vê-se que o processo é controlado por difusão. Neste caso, a difusão do Nb vai dar a formação da fase precipitada.

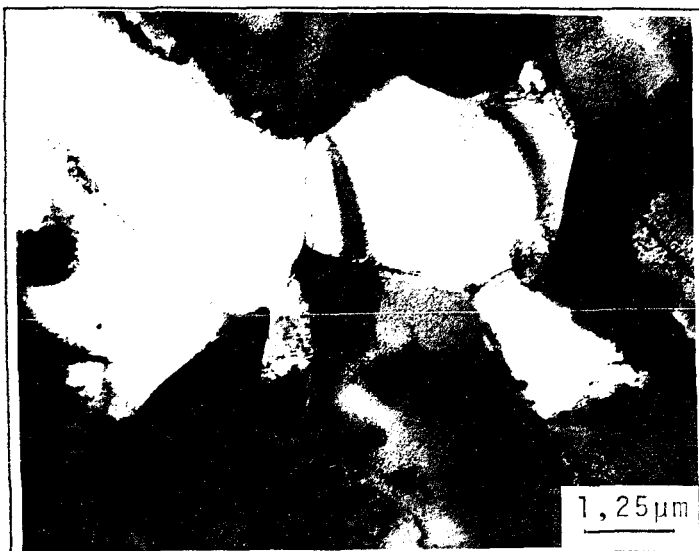
O recozimento acima da temperatura de transformação martensítica produz, após têmpera, uma transformação martensítica da fase  $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha'_{Zr}$ . Esta é uma transformação descrita na literatura como produzindo uma fase hc super saturada em Nb. A microanálise efetuada indicou que a super saturação é variável com a temperatura de recozimento e com a porcentagem de Nb da liga tratada. Para a porcentagem de Nb em estudo, ela variou de 5 a 1,7% Nb para recozimento indo de 750 a 1050 °C. A transformação martensítica produz uma estrutura altamente maclada, como mostrado na micrografia 18. Hunt e Niessen<sup>[33]</sup> mostraram que a temperatura de transformação martensítica é variável com a concentração de Nb. Williams e Gilbert<sup>[25]</sup> observaram as maclas formadas para transformação martensítica  $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha'_{Zr}$  na liga Zr-2,5% Nb trabalhada a frio, recozida a 920 °C por 30 minutos e temperadas. Eles determinaram que a transformação contém finas maclas e que precipitados ricos em Nb

são nucleados nas interfaces de maclas, nos contornos de grão  $\alpha'_{Zr}$  e homogeneamente dentro da matriz. As maclas variam em comprimento de 150 a 500 Å e são separadas por distâncias que variam de dezenas a centenas de Å sendo que todas as maclas estão no interior de grãos individuais; o plano de macla foi o plano do tipo  $\{10\bar{1}1\}$ , na matriz  $\alpha'_{Zr}$ .

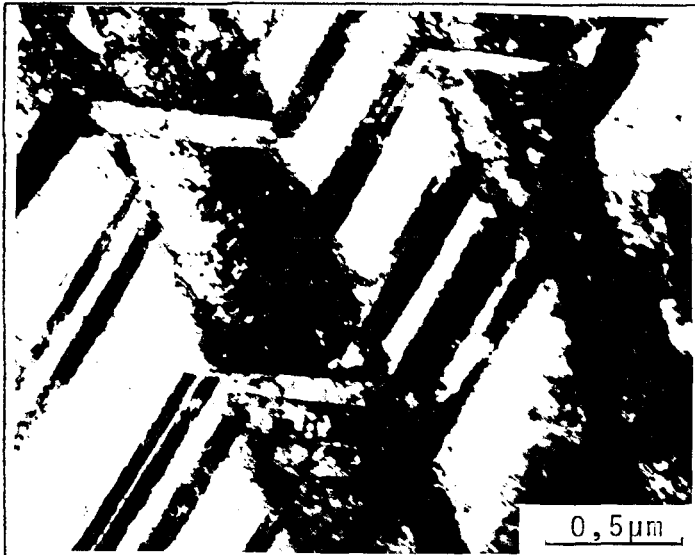
Assim, vemos que a microestrutura de recozimento do material trabalhado a frio é dependente deste e da temperatura de recozimento. Para trabalho a frio com baixa deformação, o recozimento promove a recuperação das propriedades com a ausência de recristalização, sendo que a estrutura se mantém constante, mesmo após tratamentos a elevadas temperaturas. Isto pode ser devido a baixa cinética de transformação de fase e a alta cinética de recuperação.

Para os casos em que a deformação é elevada, em temperatura de recozimento abaixo da temperatura de transformação, e acima da temperatura de recristalização, a microestrutura resultante é uma microestrutura de duas fases  $\alpha_{Zr}$  e  $\beta_{Zr}$  sendo que a cinética de recristalização é muito lenta, provavelmente devido ao fato da recristalização ser controlada por difusão que, a esta temperatura é lenta, como mostrado pela micrografia 19 de recozimento da liga na temperatura de 700 °C por 4 horas. Os contornos de grão  $\alpha/\beta$  e  $\alpha/\alpha$  foram descritos por Perovic[34] serem constituídos por um complexo arranjo de discordâncias simples, o complexo arranjo de discordância observado na interface  $\alpha/\beta$  foi associado com escorregamento  $\langle a+c \rangle$  sobre planos  $(\bar{1}011)$  e interseções de discordâncias  $\langle a \rangle$  com arranjos de  $\langle a + c \rangle$ .

Para o caso em que a temperatura é superior à temperatura de transformação de fase, a microestrutura resultante é uma mistura de fases  $\alpha_{Zr}$  e  $\alpha'_{Zr}$  martensítica ( $\beta_{Zr}$  anterior). As proporções das fases estão em boa concordância com as obtidas pelo diagrama de fase. Para temperaturas em que ocorreu a transformação total de fase  $\beta_{Zr}$  ou seja, recozimento por 1 hora a 1050 °C, como mostrado na micrografia 20, verifica-se que o espaçamento entre as maclas é aumentado em relação ao de recozimento em temperaturas menores ou, quando comparados com os dados de Williams e Gilbert[25] descritos anteriormente. Isto indica que a separação das maclas e suas dimensões são dependentes do teor de Nb na fase  $\beta_{Zr}$  anterior à têmpera.



Micrografia 19 - MET da liga Zr-1,0% Nb laminada 60% e recozida 700 °C por 4h.. Observa-se ausência de maclas na fase  $\alpha_{Zr}$  e a fase  $\beta_{Zr}$  com contornos bem definidos.



Micrografia 20 - MET da liga Zr-0,5% Nb laminada 60% e recozida 1050 °C por 1 h.. Observa-se as maclas produzidas pela transformação martensítica da fase  $\beta_{Zr}$  para a fase  $\alpha_{Zr}$

### 3.2.4 - MICROANÁLISE.

Os resultados das microanálises efetuadas indicam que a porcentagem mínima para estabilizar a fase  $\beta_{Zr}$  à temperatura ambiente é em torno de 6 a 8% de Nb, sendo que a porcentagem de Nb de transformação é variável com a temperatura de recozimento variando de 2% a 5%. Durante o envelhecimento à temperatura de 550 °C, a fase  $\beta_{Zr}$  vai se enriquecendo em Nb, até que se torna uma fase  $\beta_{Nb}$  com uma concentração de Nb em torno de 15 a 17%.

Devido à dificuldade de avaliar a estrutura de duas fases para se quantificar esta estrutura, metalograficamente a fase  $\beta_{Zr}$  é uma fase muito fina nos contornos de sub-grãos alfa, ou com dispersão muito irregular no caso das porcentagens de liga utilizada, fazendo com que por microscopia óptica não seja possível sua determinação e, por microscopia eletrônica não tenhamos uma medida válida, devido à grande quantidade de medidas necessárias para dar uma idéia do volume total da amostra. Foi efetuado um cálculo utilizando a porcentagem de Nb encontrada por microanálise para as várias fases, determinando-se por meio dos dados de microanálise a fração em peso das fases. As seguintes aproximações foram levadas em conta para os cálculos: como a massa do Zr e do Nb são muito próximas, elas foram consideradas iguais, pois isto não produz um erro significativo; outra aproximação considera a densidade da fase  $\alpha_{Zr}$  e  $\beta_{Zr}$  como sendo iguais. Novamente aqui o erro envolvido é muito pequeno. Duas condições de distribuição do Nb para o cálculo foram assumidas; a primeira admite que todo o Nb está na fase  $\beta_{Zr}$ ; a segunda admite que a fase  $\alpha_{Zr}$  possui 0.6% de Nb em solução sólida (nível máximo de solubilidade sólida do Nb no  $\alpha_{Zr}$  dado pelo diagrama de fases). Isto dá um resultado de máxima e mínima relação em peso das fases para os vários tratamentos. O cálculo efetuado é uma simples regra de três, onde se admite que a porcentagem da composição de fase é correspondente ao peso.

A primeira análise foi efetuada na liga Zr-1,5% Nb laminada e recozida à temperatura de 700 °C por 4 horas. Este tratamento produz uma liga bifásica, sendo que após a têmpera, a fase  $\beta_{Zr}$  se mantém estável como mostrado na micrografia 1. Isto indica que a concentração de Nb para este tratamento já se encontra na concentração mínima para estabilidade da fase  $\beta_{Zr}$ . O valor de microanálise indicou que o teor de Nb na fase  $\beta_{Zr}$  estava entre 6 a 8%, assim temos:

Considerando todo o Nb na fase $\beta_{Zr}$		Considerando a fase $\alpha_{Zr}$ tendo 0,6% Nb
Zr-1,5% Nb	fase $\beta$ = 18,75 - 25%	= 11,25 - 15%
	fase $\alpha$ = 75 - 81,25%	= 85 - 88,75%
Zr-1,0% Nb	fase $\beta$ = 12,5 - 16,66%	= 5 - 6,66%
	fase $\alpha$ = 83,33 - 87,5%	= 93,33 - 95%
Zr-0,5% Nb	fase $\beta$ = 5,25 - 8,83%	= solução sólida
	fase $\alpha$ = 91,67 - 93,75%	= 100%

Para as ligas onde ocorreu transformação de fase, a concentração de Nb variou com a temperatura de recozimento e com a proporção das fases  $\alpha'_{Zr}$  ( $\beta_{Zr}$  anterior) e  $\alpha_{Zr}$  e com o teor de Nb da liga estudada. A concentração de Nb, na média, pode ser considerada como 5% para recozimento a 750 °C, 3% para recozimento a 850 °C e de 1 a 1,7% para recozimento a 950 °C para a liga Zr-1,5% Nb.

As proporções em peso das fases podem ser dadas desta maneira por:

1- para recozimento a 750 °C

Considerando todo o Nb na fase $\alpha'_{Zr}$		considerando a fase $\alpha_{Zr}$ tendo 0,6% Nb
Zr-1,5% Nb	fase $\alpha'$ = 30%	= 18%
	fase $\alpha$ = 70%	= 82%
Zr-1,0% Nb	fase $\alpha'$ = 20%	= 8%
	fase $\alpha$ = 80%	= 92%
Zr-0,5% Nb	fase $\alpha'$ = 10%	= -
	fase $\alpha$ = 90%	= 100%

2- Para recozimento a 850 °C

Considerando todo o Nb na fase $\alpha'_{Zr}$		Considerando a fase $\alpha_{Zr}$ tendo 0,6% Nb.
Zr-1,5% Nb	fase $\alpha'$ = 50%	= 30%
	fase $\alpha$ = 50%	= 70%
Zr-1,0% Nb	fase $\alpha'$ = 33,33%	= 13,33%

	fase $\alpha$ = 66,66%	= 86,66%
Zr-0,5% Nb	fase $\alpha'$ = 16,66%	= 18%
	fase $\alpha$ = 83,33%	= 82%

### 3- Para recozimento a 950 °C

Considerando todo o Nb na fase  $\alpha'_{Zr}$

Zr-1,5% Nb	fase $\alpha'$ = 99,8 - 100%
	fase $\alpha$ = 0 - 0,2%
Zr-1,0% Nb	fase $\alpha'$ = 58,83 - 100%
	fase $\alpha$ = 0 - 41,17%
Zr-0,5% Nb	fase $\alpha'$ = 30 - 50%
	fase $\alpha$ = 50 - 70%

Estes valores estão em boa concordância com as microestruturas resultantes e que puderam ser analisadas nos tratamentos de recozimento da liga deformada em várias temperaturas.

Para as ligas recozidas a 1000 °C e envelhecidas 5 horas a 550°C, temos :

Considerando todo o Nb na fase $\beta_{Zr}$	considerando a fase $\alpha_{Zr}$ tendo 0.6% Nb
Zr-1,5% Nb fase $\beta$ = 12,5%	= 8,1%
fase $\alpha$ = 87,5%	= 91,9%
Zr-1,0% Nb fase $\beta$ = 8,33%	= 3,33%
fase $\alpha$ = 91,66%	= 96,66%
Zr-0,5% Nb fase $\beta$ = 4,16%	
fase $\alpha$ = 95,83%	

Para este caso, não se pode comparar os resultados com os dados de micrografia, pois os precipitados são muito pequenos.

Aldridge e Cheadle<sup>[35]</sup> observaram que a microestrutura da liga Zr-2.5% Nb tratada a 850 °C consiste de aproximadamente 20% da fase  $\alpha$  com concentração de Nb em torno de 1% ,e 80% da fase  $\beta$  com concentração de Nb em torno de 3%

O cálculo para este caso resulta:

Considerando todo o Nb na fase $\alpha'_{Zr}$	considerando a fase $\alpha_{Zr}$ tendo 0.6% NB
Zr-2,5% Nb fase $\beta$ = 83,33%	= 63,33%
fase $\alpha$ = 19,66%	= 36,66%

Novamente aqui, o cálculo simples obteve um resultado muito próximo para os valores obtidos das fases, a hipótese de que todo o Nb está na fase  $\beta_{Zr}$  ou  $\alpha'_{Zr}$  é a que melhor se aproxima dos valores que puderam ser medidos.

O gráfico 5 mostra os valores de proporção de fase obtidos após tratamentos térmicos de 1 hora, efetuados em ligas de Zr-Nb, deformadas a frio 60 % .

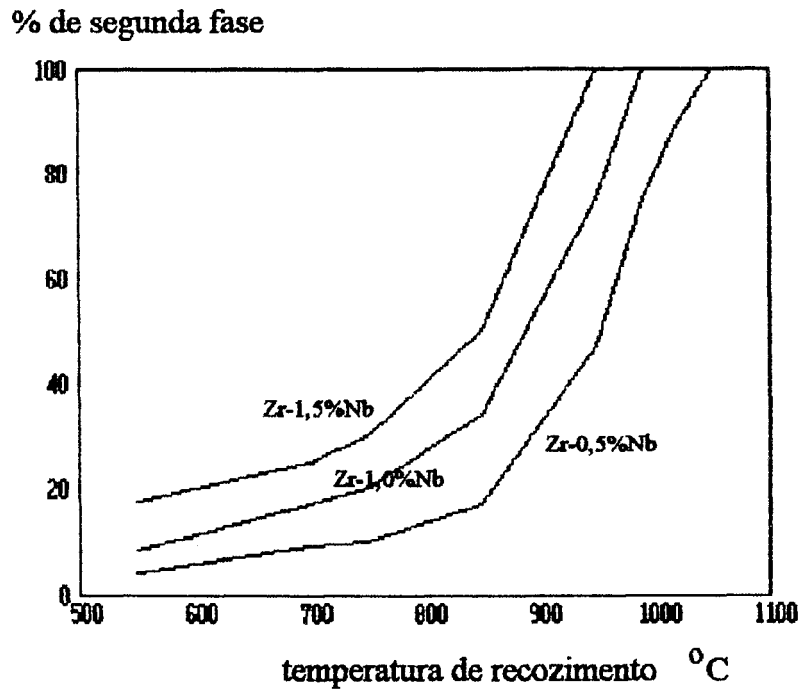


GRAFICO 5 - % de Segunda Fase x Temperatura de Recozimento



## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÃO.

- 1 - O aumento do teor de Nb em ligas Zr-Nb diminui a respectiva ductilidade.
- 2 - Durante o processo de recuperação após tratamentos térmicos em ligas Zr-Nb, com teores crescentes de Nb, observa-se uma diminuição na sua cinética, sem contudo modificar a própria dinâmica do processo.
- 3 - Existe uma concentração mínima de Nb (em torno de 0,3%), a partir da qual ocorre interferência no processo de recuperação e recristalização em ligas Zr-Nb.
- 4 - Na recristalização de ligas Zr-Nb, o aumento do teor de Nb modifica o tempo e a temperatura para recristalização total, muito embora não modifique a temperatura de início da recristalização.
- 5 - O aumento do teor de Nb em ligas Zr-Nb promove um refinamento da microestrutura correspondente.
- 6 - Tratamentos termomecânicos adequados são também eficazes para produzir refinamento de grão e obter mudanças micro estruturais nas ligas de Zr-Nb.
- 7 - O melhor tratamento termomecânico para produzir aumento das propriedades mecânicas na liga é variável com a concentração de Nb. Para concentrações das ligas Zr-Nb em estudo (0,25; 0,5; 1,0; 1,5% peso), o reforço produzido por deformação a frio é maior que o reforço produzido por precipitação, muito embora para ligas com maior concentração (2,5%), é relatado na literatura ser o reforço produzido por envelhecimento preferencial ao de deformação.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Promover ensaios mecânicos de tração nas várias condições de tratamento termomecânico, para uma melhor avaliação mecânica.

- Promover estudo de recristalização "in situ", em microscópio eletrônico de transmissão a fim de determinar quais os reais mecanismos que retardam a recristalização pela incorporação de Nb como elemento de liga no Zr.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

- [1] - ASTM, Manual on Zirconium and Hafnium, ASTM STP 639, (1977).
- [2] - Tyzack, C.; Hurst, P.; Slattery, G.F. e colaboradores., Journal of Nuclear Materials, Vol. 66 (1977), pp 163-186.
- [3] - Hardy, D.G.; Wood, J.C. - Zirconium-Niobium Alloys as fuel Cladding for Water Cooled Reactors, IAEA\_SM\_233/32.
- [4] - Hornbogen, E. , Acta Metall. Vol. 32, nº 5, (1984), pp 615-627.
- [5] - Naborikawa, L.T.M. - Effect of Plastic Deformation on The Internal Friction in Zirconium - Tese submetida à Universitaire Instelling Antwerpen, (1983).
- [6] - Berghezan, A. , Fordeux, A. e Amelinckz, S. , Acta Metallurgica, Vol. 9, (1961), pp. 464.
- [7] - ASTM, Deformation Mechanisms, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy. STP 966, (1988).
- [8] - R. Peierls, Proceedings, Physics Society, Vol. 52, (1940), pp. 34.
- [9] - F. R. N. Nabarro, Proceedings, Physics Society, Vol. 58, (1974), pp. 669.
- [10] - R. Von Mises, Z. Angew. Math. Mech, 8, (1928), pp. 161.
- [11] - Bailey, J. E., Journal of Nuclear Materials, Vol. 7, (1962), pp. 300.
- [12] - Baldwin, D. H., Reed-Hill, R.E., Transactions, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Vol. 223, (1965), pp. 248.
- [13] - Jensen, J. A., Backofen, W. A., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, (1972), pp. 773.
- [14] - Akhtar, A., Journal of Nuclear Materials, Vol. 47, (1973), pp. 169.
- [15] - Howe, L. M., Whitton, J. L., McGurn, J. F., Acta Metallurgica, Vol. 10, (1962), pp. 773.
- [16] - Partridge, E. J., Metallurgical Reviews, Vol 12, Nº 118, (1967), pp. 169.
- [17] - Rapperport, E. J., Acta Metallurgica, Vol. 7, (1959), pp. 254.
- [18] - Northwood, D. O., Lim, D. T., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 18, (1979), pp. 441-467.
- [19] - Salomons, E., Physical Review B, Vol. 43, Nº 7, (1991), pp. 42-44.
- [20] - Burgers, W. G., Physica 1, (1934), pp. 561.
- [21] - Gaunt, P., Christian, J. W., Acta Metallurgica, Vol. 7, (1959), pp. 537.

- [22] - Uy, J. C., Burr, A. A., Trans. Metall. Soc. AIME 224, (1962), pp. 204.
- [23] - Lundin, C. E., Cox, R. H., The Determination of The Equilibrium Phases Diagram, Zirconium-Niobium, GEAP-4089 (Vol. I), Proceedings of the USAEC Symposium on Zirconium Alloy Development - Castlewood, Pleasanton, California, November 12-14, (1962), pp. 9-36.
- [24] - Hehermann, R. F., Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, N<sup>o</sup> 1, (1972), pp. 201-211.
- [25] - Williams, C. D., Gilbert, R. W., Journal of Nuclear Materials, Vol. 18, (1966), pp. 161.
- [26] - Burke, J. E., Turnbull, D., "Recrystallization and Grain Growth", in Progress in Metal Physics (Chalmers, B., Ed.): 220. London: Pergamon Press, Inc., (1952).
- [27] - Padilha, A. F., "Encruamento, Recuperação e Recristalização de Ligas Contendo Dispersão de Precipitados", ISSN 0101-3084, Publicação IPEN 244, (1989).
- [28] - Padilha, A. F., Ambrozio, F., "Técnicas de Análise Microestrutural", Hemus Editora Limitada, (1985).
- [29] - Rittenhouse, P. L., Picklesimer, M. L., Electrochemical Technology, Vol. 4, (1966), pp. 177.
- [30] - Holt, R. A., Journal of Nuclear Materials, Vol. 59, (1976), pp. 234-242.
- [31] - Desalvo, A., Zignani, F., Journal of Nuclear Materials, Vol. 20, (1966), pp. 108-118.
- [32] - Tiwari, G. P., Sharma, B. D., Journal of Nuclear Materials, Vol. 46, (1973), pp. 35-40.
- [33] - Hunt, C. E. L., Niessen, P., Journal of Nuclear Materials, Vol. 38, (1971), pp. 17-25.
- [34] - Perovic, V., Weatherly, G. C., Acta Metallurgica, Vol. 37, N<sup>o</sup> 3, (1989), pp. 813-821.
- [35] - Aldridge, S. A., Cheadle, B. A., Journal of Nuclear Materials, Vol. 42, (1972), pp. 32-42.

**Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"**  
**Travessa R n° 400 - Caixa Postal 11049 - Pinheiros**  
**Telefone (PABX) 211-6011 - End. Telefónico IPENUCLEAR**  
**Telex (11) 83592 - IPEN - BR**  
**SÃO PAULO - Brasil**

