

NOVAS LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

R. M. Lobo e A. H. P. Andrade
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 –CEP 05508-900, São Paulo
rmlobo@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Ligas de zircônio são amplamente usadas na indústria nuclear, principalmente em tubos de revestimentos do elemento combustível e em componentes estruturais para reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor). A vida útil desses componentes, que operam em condições de alta temperatura (~300°C), conduziu ao desenvolvimento de novas ligas com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e aos danos de irradiação. A variação na composição da liga produz partículas de segunda fase que modificam as propriedades dos materiais, de acordo com o tamanho e distribuição das mesmas, sendo essencial, portanto o conhecimento de suas características. As análises de partículas de segunda fase de ligas de zircônio são realizadas através de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e análise de imagens. Neste trabalho utilizamos o zircaloy-4 para exemplificar a caracterização dessas ligas através do estudo de partículas de segunda fase.

Palavras-chave: ligas de zircônio; zircaloy-4; reatores PWR; microestrutura

INTRODUÇÃO

A maior preocupação da área nuclear é, sem sombra de dúvidas, a segurança de um reator nuclear durante a sua operação. A escolha de materiais para utilização nesse tipo de ambiente recai sobre aqueles que além de boas propriedades mecânicas e estruturais ofereçam também um alto grau de confiabilidade em serviço, onde qualquer falha pode tomar proporções de um grave acidente. Duas classes de materiais são fundamentais para o controle das reações nucleares que ocorrem no núcleo do reator: os materiais transparentes a nêutrons, que favorecem

a ocorrência das reações em cadeia durante a fissão nuclear e os materiais absorvedores de neutrons que permitem o controle dessas reações através da captura desses elementos.

O zircônio é um material que possui uma alta permeabilidade a neutrons térmicos, além de boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em altas temperaturas. O desenvolvimento de novas ligas de zircônio para aplicação nuclear devem ter por objetivo a otimização de propriedades dentro de intervalos específicos de composição, com a variação de microestruturas devido a transformação de fase do zircônio e a diferença de solubilidade dos elementos de liga nas diferentes fases.

Ligas de zircônio

A adição do elemento estanho ao zircônio, com a finalidade de melhorar sua resistência à corrosão, deu origem a uma grande classe de ligas identificadas como Zircalloys. Essas ligas foram desenvolvidas pela Westinghouse, nos anos 50, para serem usadas como revestimento (*cladding*) do combustível nuclear para reatores do tipo PWR.

Uma contaminação com aço inoxidável durante o estudo de ligas binárias e ternárias à base de zircônio e estanho produziu um material que mostrou um bom comportamento de resistência à corrosão. Esta liga foi denominada de zircaloy-2 e apresenta ferro, cromo e níquel como elementos de liga adicionais à composição do zircaloy-1. Uma variação dessa liga apresentando um baixo teor de estanho, entre 0,25 e 0,5%, nunca foi produzida comercialmente e foi denominada como zircaloy-3.

A liga zircaloy-4, largamente utilizada até os dias atuais, é uma variação do zircaloy-2 isenta de níquel, que foi desenvolvida para diminuir a captura de hidrogênio e que apresenta uma melhor resistência à corrosão com relação ao zircaloy-2.

Na antiga União Soviética foi desenvolvido um grupo de ligas usando o sistema binário Zr-2,5Nb. Essas ligas com uma microestrutura fina de duas fases e uma boa resistência mecânica, foram utilizadas posteriormente no Canadá em reatores de urânio natural e moderados a água pesada (CANDU: Canadian Deuterium Uranium).

Nos anos 90 surgiu uma nova liga denominada ZIRLO, que foi desenvolvida com o intuito de substituir as ligas clássicas da indústria nuclear. Esse novo material considera o oxigênio um elemento de liga e não mais como uma impureza. Sua finalidade é aumentar o limite de elasticidade convencional por solução sólida de reforço. A liga é basicamente composta por Zr-1Nb-1Sn-0,1O e apresenta precipitados do tipo ZrNbFe. As composições químicas básicas dos zircaloy e do zirlo são apresentadas na Tab. 1.

Tabela 1: Elementos de liga do Zircaloy (em % de massa)

| | Sn | Fe | Cr | Ni | Nb | O (ppm) |
|---------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|--------------------|
| Zircaloy-2 | 1,2 – 1,7 | 0,07 – 0,2 | 0,05 – 0,15 | 0,03 – 0,08 | - | - |
| Zircaloy-4 | 1,2 – 1,7 | 0,18 – 0,24 | 0,07 – 0,17 | - | - | 1000 – 1400 |
| Zirlo (Westinghouse) | 1,0 | 0,1 | - | - | 1,0 | 1100 |

No zirlo, a influência do oxigênio é a de aumentar a temperatura de transformação da fase alfa+beta em beta, enquanto que o ferro é a de diminuir essa temperatura ⁽¹⁾.

A liga zirlo mostra uma ótima resistência à corrosão em ambiente fora do reator nuclear quando apresenta uma microestrutura com uma fina distribuição de partículas de Nb-beta e de partículas de ZrNbFe ⁽²⁾.

Em ambiente de reator, a fluência do zirlo é cerca de 80% a do zircaloy-4 e o crescimento sob irradiação (*irradiation growth*) é cerca de 50% do zircaloy ⁽³⁾.

O zirlo mostra uma resistência à corrosão mais elevada e uma estabilidade dimensional maior que a do zircaloy-4, sendo esta estabilidade crítica para manter as propriedades de inserção das barras de controle ⁽⁴⁾.

Esse melhor desempenho à corrosão é devido a microestrutura do zirlo que apresenta uma distribuição fina de partículas dos tipos Nb-beta e ZrNbFe. Um desvio dessa microestrutura, como a presença da fase Zr-alfa, degrada essa

propriedade. No caso do zircônio esse desempenho se deve a uma distribuição uniforme de partículas finas de segunda fase e a teores controlados de estanho ⁽³⁾.

Segundo Liw et al.⁽⁵⁾, dois fatores são importantes para melhorar significativamente a resistência à corrosão, uma concentração mais baixa de Nb em solução sólida na matriz do zircônio-alfa e uma distribuição de partículas nanométricas de Nb-beta contendo ferro.

O tamanho dos precipitados influencia as propriedades das ligas, em especial a taxa de corrosão. Em zircalloys usadas nos reatores do tipo PWR, uma melhor resistência à corrosão uniforme é obtida na presença de precipitados maiores enquanto que nos BWR a melhor resistência ocorre com precipitados pequenos e distribuídos homogeneamente na microestrutura ⁽⁶⁾.

MATERIAL E MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizada a liga zircaloy-4 nas formas de chapa fina e de tarugo laminado. Os detalhes dos processamentos termomecânicos a que foram submetidos estes produtos estão relatados na referência ⁽⁷⁾.

As partículas de segunda-fase foram observadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e também por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 é mostrada uma região contendo uma junção de três grãos vizinhos (contorno triplo). Observa-se pequenas partículas nas interfaces entre grãos. Além dessas, podem também ser vistas outras partículas com tamanhos variados entre 0,1 e 1,5 μm , sendo que as menores possuem formato esférico e a medida que aumentam de tamanho passam a apresentar uma forma mais ovalada. Estas partículas são do tipo ZrCrFe ⁽⁸⁾.

Na Fig.2a pode ser visto um grande precipitado em contorno de grão além de pequenos precipitados esféricos. Na Figura. 2b é observado um conjunto de partículas de diferentes formas e dimensões além de numerosos precipitados intragranulares.

A Fig.3 mostra micrografias obtidas por MEV onde é possível observar uma distribuição de partículas com dimensões variadas, com um valor médio em torno de 0,5 μm . Algumas dessas partículas são encontradas em contornos de grão mas a grande maioria ocorre de forma intragranular.

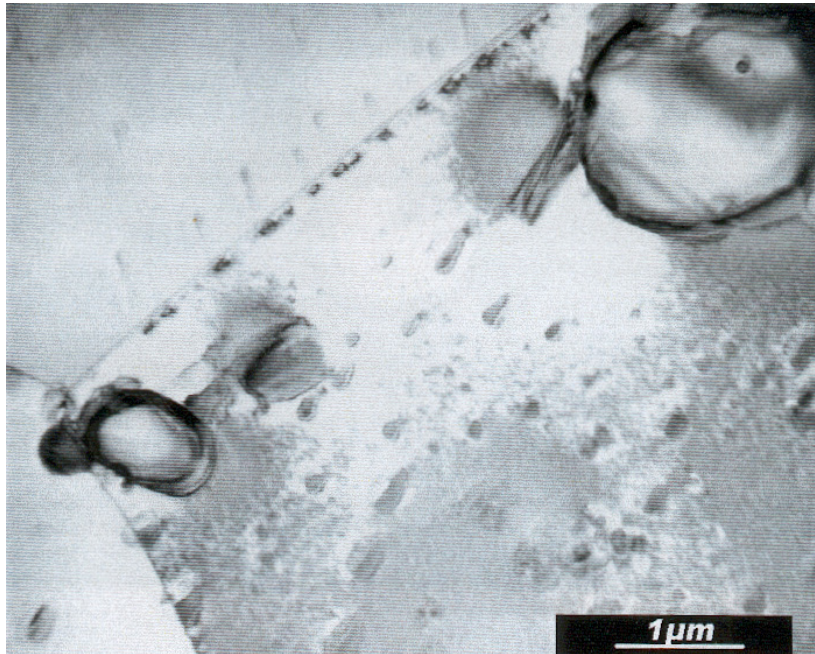
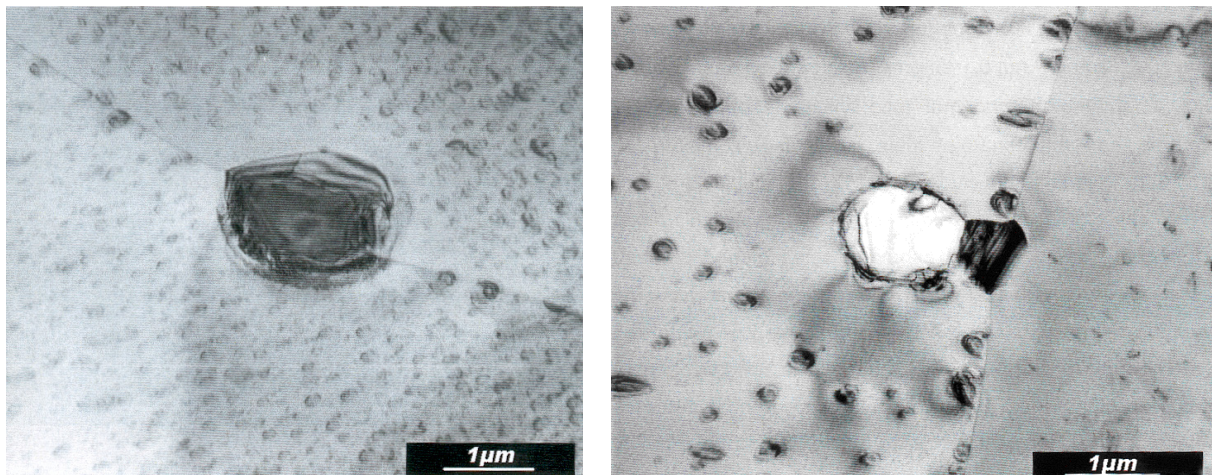


Figura 1 Micrografia MET de uma chapa fina de zircaloy-4.



(a)

(b)

Figura 2 Micrografias MET de (a) Precipitado em contorno de grão; (b) diferentes tipos de precipitação em zircaloy-4

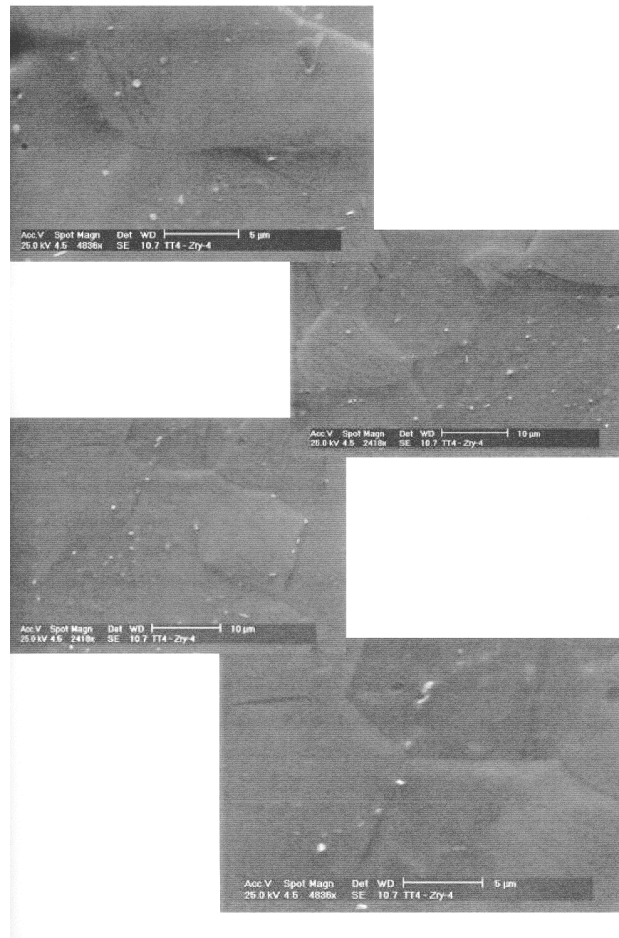


Figura 3 Micrografias MEV de precipitados no zircaloy-4

CONCLUSÃO

As partículas de segunda fase presentes nos zircalloys e outras ligas de zircônio de aplicação nuclear são determinantes para o bom desempenho mecânico e de resistência a corrosão desses materiais. Portanto, é importante conhecer as características químicas e dimensionais assim como a distribuição dessas partículas na microestrutura.

REFERÊNCIAS

1. CANAY, M. G.; ARIAS, D. E. Fases precipitadas en el sistema Zr- 1 Sn – 0,1 Fe – 0,1 O (Zirlo). In 26th. ANNUAL MEETING OF THE ARGENTINE ASSOCIATION OF NUCLEAR TECHNOLOGY, San Carlos de Bariloche, 1999.
2. COMSTOCK, R. J.; SABOL, G. P.;SHOENBERGER, G. Influence of processing variables and alloy chemistry on the corrosion behavior of ZIRLO nuclear fuel cladding. In **ASTM STP 1295 11th.symposium on zirconium in the nuclear industry**. 1996. p. 710-725
3. SABOL, G. P.; WEINER, R. A.;STANUTZ, R. N.; COMSTOCK, R. J.; LAROUERE, P. In-reactor corrosion performance of zirlo and zircaloy-4. In **ASTM STP 1245 10th. International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry**. 1994. p. 724-742.
4. MONTES, M. A.; PEREDA,R.; KING, S. J. Introduccion del ZIRLO como material para componentes estructurales en combustible PWR. **Revista de la Sociedad Nuclear Española** v.180, p. 13-16, 1998.
5. LIU, W.; LI, Q.; ZHOU, B.;YAO, M. Effect of the microstructure on the corrosion resistance of ZIRLO alloy. **Nuclear Power Engineering** v. 24(1), p. 33-36, 2003.
6. LEMAIGNAN, C.; MOTTA, A. T. Zirconium alloys in nuclear applications. **Materials Science and Technology** v. 10B, 1995.
7. LOBO, R. M. **Análise microestrutural do zircaloy-4 submetido a diferentes tratamentos termomecânicos**. 2002, 120p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
8. CHEMELLE, P.; KNORR, D. B.;VAN DER SAND, J. B.; PELLOUX, R. M. Morphology and composition of second phase particles in zircaloy-2 **Journal of Nuclear Materials** v.113,p.58-64, 1983.

NEW ZIRCONIUM ALLOYS FOR NUCLEAR APPLICATION.

ABSTRACT

Zirconium alloys are widely used in the nuclear industry, mainly in fuel cladding tubes and structural components for PWR plants. The service life of these components, which operate under high temperatures conditions ($\sim 300^\circ\text{C}$), has led to developing new alloys with the aim to improve the mechanical properties, corrosion resistance and irradiation damage. The variation in the composition of the alloy produces second phase particles which alter the materials properties according to their size and distribution, is essential therefore, knowledge their characteristics. Analysis of second phase particles in zirconium alloys are carried out by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and image analysis. This study used the zircaloy-4 to illustrate the characterization of these alloys through the study of second phase particles.

Key-words: zirconium alloys; zircaloy-4; PWR plant; microstructure