

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM LIGAS Zr-Nb**

**SERGIO NORIFUMI DOI**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre - Área Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".**

**Orientador: Dr. Clauer Trench de Freitas**

**São Paulo**  
**1980**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

# **TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM LIGAS Zr-Nb**

**SERGIO NORIFUMI DOI**



Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre—Área Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. CLAUER TRENCH DE FREITAS

SÃO PAULO

1980

A Celina

A Carla

Aos meus pais

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas, pela /  
orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Abhijit Bose pela eficiente ajuda e orientação prestada na obtenção e interpretação dos resultados experimentais.

A todos os colegas e colaboradores do /  
Centro de Metalurgia Nuclear que, direta ou indiretamente ,  
colaboraram na execução deste trabalho.

A Florinda Vieira e Luzinete Pereira /  
Barbosa, pela preparação das fotografias que compõem este/  
trabalho.

Ao Mário Hirahata, pelo auxílio na confecção dos gráficos e tabelas que ilustram esta dissertação.

A Celina, pelo estímulo, apoio e compreensão.

Ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Nuclear, pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de Dr. Hernanê Augusto Lopes Amorim, pelas facilidades concedidas para que este trabalho pudesse / ser realizado.

## R E S U M O

Este trabalho visou o desenvolvimento / experimental em escala de laboratório, de ligas de Zr-Nb adequadas a uso como revestimentos de elementos combustíveis ou de capsulas de irradiação. Para tal, fundiram-se ligas Zr-Nb com diferentes teores de Nb e procedeu-se a caracterização/ do material resultante.

São abordados os seguintes aspectos metalúrgicos:

- a) obtenção de ligas Zr-Nb, com diferentes teores de Nb.
- b) tratamentos térmicos e termomecânicos.
- c) caracterização microestrutural.
- d) propriedades mecânicas
- e) propriedades de oxidação

Estudou-se a influência dos tratamentos térmicos e termomecânicos, sobre as propriedades mecânicas e propriedades de oxidação, em ligas Zr-Nb não irradiadas.

Através de medidas de microdureza realizadas nas ligas, constatou-se que a microdureza aumenta com/ o teor de nióbio e/ou com o tratamento termomecânico.

Através de ensaios de compressão foram / obtidas propriedades mecânicas, tais como tensão de escoamento, limite de resistência e alongação.

Os resultados mostraram que a tensão de escoamento das ligas aumenta com o teor de nióbio e/ou com o tratamento termomecânico, enquanto sua alongação decresce.

Por meio de termogravimetria estudou-se a velocidade de oxidação das ligas, no intervalo de temperatura de 400 a 800°C, sob pressão de 1 atmosfera de oxigênio.

Os resultados mostraram que a velocidade de oxidação das ligas aumenta com a temperatura e com o teor de nióbio. Também notou-se que a velocidade de oxidação aumenta consideravelmente a partir de 600°C.

## A B S T R A C T

This research intended the laboratory / scale experimental development of Zr-Nb alloys with adequate characteristics for use as fuel element cladding or for the/ making of irradiation capsules.

Zr-Nb alloys with different Nb contents were melted and the resulting material was characterised.

The following metallurgical aspects were considered:

- a) preparation of Zr-Nb alloys with / various Nb contents.
- b) heat and thermomechanical treatments.
- c) microstructural characterization.
- d) mechanical properties.
- e) oxidation properties.

The influence of the heat treatment and of the thermomechanical treatment, on the out-of-pile / mechanical and oxidation properties of the Zr-Nb alloys were studied.

It was found that the alloy microhardness increases with the Nb content and/or with the thermomechanical treatment.

Mechanical properties such as yield and ultimate tensile strength as well as elongation were determined by means of compression tests.

The results showed that the alloy yield stress increases with the Nb content and with the thermomechanical treatment, while its elongation decreases.

Thermogravimetric analysis determined the alloy oxidation kinetics, in the 400 - 800°C interval, at 1 atm. oxygen pressure.

The results showed that the alloy oxidation rate increases with the temperature and Nb content. It was also observed that the oxidation rate increases considerably for temperatures higher than 600°C.

# I N D I C E

	Pág.
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	9
II.1. Transformações de fases.....	9
II.2. Propriedades mecânicas .....	12
II.3. Propriedades de oxidação.....	15
III. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	19
III.1. Materiais .....	21
III.2. Preparação das ligas .....	22
III.3. Tratamentos térmicos e termomecânicos.....	23
III.4. Caracterização microestrutural.....	27
III.4.1. Microscopia ótica .....	27
III.4.2. Microscopia eletrônica de varredura..	28
III.5. Ensaio de microdureza .....	29
III.6. Ensaio mecânicos .....	29
III.6.1. Preparação dos corpos de prova .....	30
III.6.2. Ensaio de compressão .....	30
III.6.3. Obtenção de dados do ensaio de compressão .....	31
III.6.3.1. Limite de escoamento.....	31
III.6.3.2. Limite de resistência.....	31
III.6.4. Fractografia .....	32

	Pág.
III.7. Oxidação .....	33
III.7.1. Preparação dos corpos de prova .....	33
III.7.2. Ensaio termogravimétrico.....	33
III.7.3. Exames metalográficos .....	34
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
IV.1. Fusão e processamentos metalúrgicos das ligas...	35
IV.2. Caracterização microestrutural .....	37
IV.2.1. Microscopia ótica .....	37
IV.2.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	41
IV.3. Propriedades mecânicas relacionadas às trans- formações de fases .....	41
IV.3.1. Curvas microdureza x temperatura de revenimento .....	41
IV.3.2. Curvas tensão x deformação .....	45
IV.3.3. Fractografia .....	52
IV.4. Velocidade de oxidação .....	56
IV.4.1. Curvas ganho de peso x tempo .....	56
IV.4.2. Metalografia .....	60
V. CONCLUSÕES .....	65
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68

## I. INTRODUÇÃO

A lista de candidatos a materiais estruturais e encamisantes usados em reatores térmicos de potência refrigerados a água, está restrita severamente devido ao requisito crucial da seção de choque de absorção de neutrons térmicos razoavelmente baixa.

Alumínio relativamente puro (2S) tem sido usado em componentes estruturais e membros encamisantes a temperaturas inferiores a 60°C, mas se exposto a temperaturas muito superiores, não tem características satisfatórias. Berílio, com sua mais baixa seção de choque de absorção para neutrons térmicos, tem alto custo (devido a escassez do minério), propriedades mecânicas pobres, e apresenta problemas associados com sua fabricação e resistência à corrosão. Magnésio, embora mais abundante do que Berílio, também falha nos requisitos de propriedades mecânicas e comportamento a corrosão em altas temperaturas. Em 1946 e 1947, como resultado das investigações conduzidas sobre possíveis alternativas para materiais estruturais e de revestimento destinados a reatores a água pressurizada, um novo elemento, zircônio, entrou na classe de materiais candidatos. E o zircônio foi escolhido como material de revestimento e estrutural para o primeiro reator naval a água pressurizada (33,19). A tabela I.1 mostra algumas propriedades físicas do zircônio, nióbio, magnésio e alumínio. (2, 33)

Tabela I.1: Algumas propriedades físicas do Zr, Nb, Mg e Al.

ELEMENTO	NÚMERO ATÔMICO	MASSA ESPECÍFICA (g/cm <sup>3</sup> )	PONTO FUSÃO (°C)	$\sigma_a$ n <sup>o</sup> TÉRMICOS ( barns )	$\sigma_T$ (1000 eV) ( barns )	$\sigma_a$ ( barns )
ZIRCÔNIO	40	6,489	1852	0,18 ± 0,02	6,8	0,11
NÍBIO	41	8,57	2468	1,1 ± 0,1	6,5	0,21
MAGNÉSIO	12	1,738	650	0,062 ± 0,004	3,4	2,6 ± 0,4
ALUMÍNIO	13	2,699	950	0,213 ± 0,008	1,6	1,4 ± 0,1

O uso do zircônio como material de revestimento de combustível em reatores a água leve e pesada está bem estabelecida por causa da combinação favorável de propriedades do material.

Zircônio tem boa resistência à corrosão/ a alta temperatura, alta pressão de água e vapor, boa resistência mecânica e ductilidade, e baixa seção de choque de absorção para neutrons térmicos ( 0,03 eV). Além do uso como revestimento de combustível, o zircônio é usado nos núcleos de outros tipos de reatores como suportes dos elementos combustíveis, tubos de pressão, membros de suporte do carôço e unidades de instrumentação ( 11,45 ).

Aspectos de segurança são importantes para quase todos os componentes do carôço do reator, onde as ligas de Zr são mais utilizadas. Consequentemente fizeram-se necessários o desenvolvimento e o aperfeiçoamento nos sistemas de controle de qualidade para assegurar as propriedades desse material (50).

Na tabela I.2 estão apresentadas as especificações químicas e os teores máximos de impurezas permitidos em lingotes de Zr e ligas de Zr para aplicações nucleares; fazem parte da especificação ANSI/ASTM B-350-73 (7).

As tabelas I.3 e I.4 mostram as especificações químicas e propriedades mecânicas respectivamente, dos produtos acabados (barras, varetas, fios, ... ) de zircônio e ligas Zr para aplicações nucleares, que constam da especificação ANSI/ASTM B-351-73 (8).

As partes estruturais e de pressão do reator e o sistema primário de geração de vapor eram frequentemente fabricados com aços inoxidáveis, ligas e base de níquel e aço inoxidável revestido com aço carbono.

O zircônio é superior aos aços inoxidáveis e ligas a base de Ni, para estas aplicações por causa das seguintes qualidades: (a) boa resistência a corrosão, (b) resistência apreciável quando sob longos períodos de bombardeamento por neutrons, (c) economia de neutrons, (d) compatibilidade química com a água e (e) baixo custo de manutenção ( 49 ).

Para utilização do Zr como encamisante, foram desenvolvidas inicialmente ligas denominadas Zircaloy. Posteriormente foram desenvolvidas ligas de Zr-Nb com melhores características que o Zircaloy 2 sob condições do BWR

Tabela I.2. Especificações químicas e os teores máximos de impurezas em lingotes de Zr e ligas de Zr, para / aplicações nucleares ( 7 ).

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

ELEMENTOS DE LIGA	PORCENTAGEM EM PESO			
	R60001	R60002	R60004	R60001
ESTANHO	—	1.20 A 1.70	1.20 A 1.70	—
FERRO	—	0.07 A 0.20	0.10 A 0.24	—
CROMO	—	0.05 A 0.15	0.07 A 0.15	—
NIQUEL	—	0.03 A 0.08	—	—
FERRO + CROMO + NIQUEL	—	0.10 A 0.20	0.20 A 0.37	—
NIÓBIO	—	—	—	2.40 A 2.80
BERILIO	—	—	—	0.05 A 0.15
<b>TEOR MÁXIMO DE IMPUREZA, PORCENTAGEM EM PESO</b>				
ALUMÍNIO	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075
BORO	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
CÁDmio	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
CARBONO	0.027	0.027	0.027	0.027
CROMO	0.020	—	—	0.020
COBALTO	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
COBRE	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
NIÓBIO	0.010	0.010	0.010	0.010
FERRO	0.150	—	—	0.150
HIDROGÊNIO	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
OXIGÊNIO	e	e	e	—
MANGANÊS	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
NIQUEL	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070
NITROGÊNIO	0.0065	0.0065	0.0065	0.0065
SILÍCIO	0.0120	0.0120	0.0120	0.0120
TITÂNIO	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
TUNGSTÊNIO	0.010	0.010	0.010	0.010
URÂNIO	0.00035	0.00035	0.00035	0.00035

• - QUANDO ASSIM ESPECIFICADO, O TEOR DE OXIGÊNIO DEVERÁ SER DETERMINADO E RELATADO.

Tabela 1.3. Especificações químicas e os teores máximos de impurezas em produtos acabadas de Zr e ligas de Zr, para aplicações nucleares. (8).

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

ELEMENTOS DE LIGA	PORCENTAGEM EM PESO			
	R60001	R60802	R60804	R60901
ESTANHO	—	1.20 A 1.70	1.20 A 1.70	—
FERRO	—	0.07 A 0.20	0.18 A 0.24	—
CRÔMO	—	0.06 A 0.18	0.07 A 0.13	—
NIQUEL	—	0.03 A 0.08	—	—
NIÓBIO	—	—	—	2.40 A 2.60
ORIGÊNIO	*	*	*	0.08 A 0.13
FERRO + CRÔMO + NIQUEL	—	0.18 A 0.38	—	—
FERRO + CRÔMO	—	—	0.28 A 0.37	—
<b>TEOR MÁXIMO DE IMPUREZA, PORCENTAGEM EM PESO</b>				
ALUMÍNIO	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075
BORO	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
BÁRBITO	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
CARBONO	0.027	0.027	0.027	0.027
CRÔMO	0.020	—	—	0.020
COBALTO	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
COBRE	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
HAFNIO	0.010	0.010	0.010	0.010
HIDROGÊNIO	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
FENÓL	0.150	—	—	0.150
MAGNÉSIO	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
MANGANÊS	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
MOLIBDÊNIO	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
NIQUEL	0.0070	—	0.0070	0.0070
NITROGÊNIO	0.0080	0.0080	0.0080	0.0080
NIÓBIO	0.0120	0.0120	0.0120	0.0120
TITÂNIO	0.0050	—	—	0.0050
TURBOSTÊNIO	0.010	0.010	0.010	0.010
URÂNIO	0.00025	0.00025	0.00025	0.00025

\* - QUANDO ASSIM ESPECIFICADO, O TEOR DE ORIGÊNIO DEVERÁ SER DETERMINADO E RELATADO.

(Boiling Water Reactor) e PWR (Pressurized Water Reactor) ( ~ 300°C), especificamente com melhor resistência a transientes de altas temperaturas. Além disso estas ligas podem resistir a vida útil do reator em intervalos de temperaturas mais/ amplos que os usuais (acima de 450°C) ( 11, 42, 43, 45).

Para uma determinada composição química/ da liga, é sempre possível o uso de tratamentos térmicos e/ou mecânicos adequados para a obtenção das propriedades mecânicas desejadas (14, 27, 34).

A tabela 1.5 mostra alguns efeitos em propriedades mecânicas/ provocadas por diferentes tratamentos, em liga Zr-2,5% Nb , com e sem irradiação (17).

Os objetivos do presente trabalho são: / (a) obter ligas de Zr-Nb, com teores 2,5 e 5,1% em peso de Nb, de alta qualidade, (b) determinar suas propriedades mecânicas relacionadas às suas transformações de fases, (c) caracterizar tais ligas microestruturalmente e (d) determinar suas / propriedades de oxidação. De forma complementar, objetivou-se também desenvolver um "know-how" em fundição e processamento/ dessas ligas no Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

No capítulo II estão apresentadas as revisões bibliográficas relacionadas aos tópicos de transformações da fases, propriedades mecânicas e propriedades de oxidação. Os materiais e métodos experimentais utilizados para o

Tabela I.4. Propriedades mecânicas dos produtos acabados de Zr e ligas de Zr, no estado recozido, testados longitudinalmente (8).

TIPO	CONDIÇÃO	TEMPERATURA DE ENSAIO	LIMITE DE RESISTENCIA (kg/mm <sup>2</sup> )	LIMITE DE ESCOAMENTO (kg/mm <sup>2</sup> )	ELONGAÇÃO (%)
R60001	RECOZIDO	T <sub>a</sub>	29,80	16,07	18
R60002	RECOZIDO	T <sub>a</sub>	42,22	24,63	14
R60002	RECOZIDO	316 °C	21,81	10,58	24
R60004	RECOZIDO	T <sub>a</sub>	42,22	24,63	14
R60004	RECOZIDO	316 °C	21,81	10,58	24
R60001	DEF. FRIO	T <sub>a</sub>	32,07	33,19	18
R60001	RECOZIDO	T <sub>a</sub>	45,74	31,87	20

T<sub>a</sub> = TEMPERATURA AMBIENTE

Tabela I.5. Propriedades mecânicas da liga Zr-2,5%Nb em várias condições metalúrgicas (17).

CONDIÇÕES METALÚRGICAS	IRRADIAÇÃO	TEMPERATURA DE ENSAIO	LIMITE DE ESCOAMENTO (kg/mm <sup>2</sup> )	LIMITE DE RESISTENCIA (kg/mm <sup>2</sup> )	ELONGAÇÃO TOTAL (%)
RESFRIADO LENTAMENTE DA FASE (α+β)	SEM	T <sub>a</sub>	42,24	53,45	26,0
	COM	T <sub>a</sub>	78,28	85,78	8,0
	SEM	300 °C	22,54	30,13	10,0
	COM	300 °C	38,30	65,24	10,0
TEMPERATURA DA FASE (α+β) E ENVELHECIDO A 300°C POR 24 h.	SEM	T <sub>a</sub>	74,70	84,35	14,3
	COM	T <sub>a</sub>	99,55	106,80	7,0
	SEM	300 °C	59,77	64,87	18,0
	COM	300 °C	61,60	87,27	9,0
DEFORMADO 40% A FRIO, APÓS RESFRIAMENTO LENTO DA FASE (α+β).	SEM	T <sub>a</sub>	89,28	74,98	9,4
	COM	T <sub>a</sub>	92,11	84,98	4,0
	SEM	300 °C	42,23	44,27	9,6
	COM	300 °C	70,99	72,12	3,5

T<sub>a</sub> = TEMPERATURA AMBIENTE.

desenvolvimento do trabalho estão descritos no capítulo III. Os resultados experimentais obtidos estão apresentados no capítulo IV. No capítulo V os principais dados são analisados e discutidos . Finalmente as principais conclusões obtidas estão apresentadas no capítulo VI, dele constando também algumas sugestões para futuros trabalhos.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1. TRANSFORMAÇÕES DE FASES

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Zr-Nb, determinado por Lundin e Cox (32,4), figura II.1, apresenta um mínimo na curva correspondente a interface sólido-líquido para 22% em peso de Nb, a 1740°C. Existe solubilidade sólida completa acima de 970°C em fase ( $\beta$ ) cúbica de corpo centrado. Ocorre uma reação monotetóide para 20% em peso de Nb a 610°C ( $\beta$  - Zr  $\rightleftharpoons$   $\alpha$  - Zr +  $\beta$  - Nb).

Para o nível monotetóide a máxima solubilidade do Nb em Zr é 0,6% em peso de Nb, e a solubilidade sólida do Zr em Nb é aproximadamente 85% em peso de Nb. O Zr puro no aquecimento sofre uma transformação de fase alotrópica, da estrutura HC ( $\alpha$ ) (hexagonal compacta) para C C C ( $\beta$ ) (cúbica de corpo centrado) a 862°C. O equilíbrio de fases da região rica em Zr está caracterizado por um fenômeno estrutural adicional, não mostrado no diagrama. Trata-se da existência da textura Widmanstätten entre 8 e 35% em peso de Nb em todas as ligas resfriadas da fase Zr- $\beta$ , revelada em suas respectivas microestruturas. Então esta fase precipitada em soluções sólidas supersaturadas (platelets), corresponde a uma transição metaestável formada a temperatura monotetóide (610°C). E a presença desta fase não interfere na interpretação das interfaces das fases em equilíbrio (15, 18, 32, 38, 10).

Nióbio é um forte estabilizador da fase/

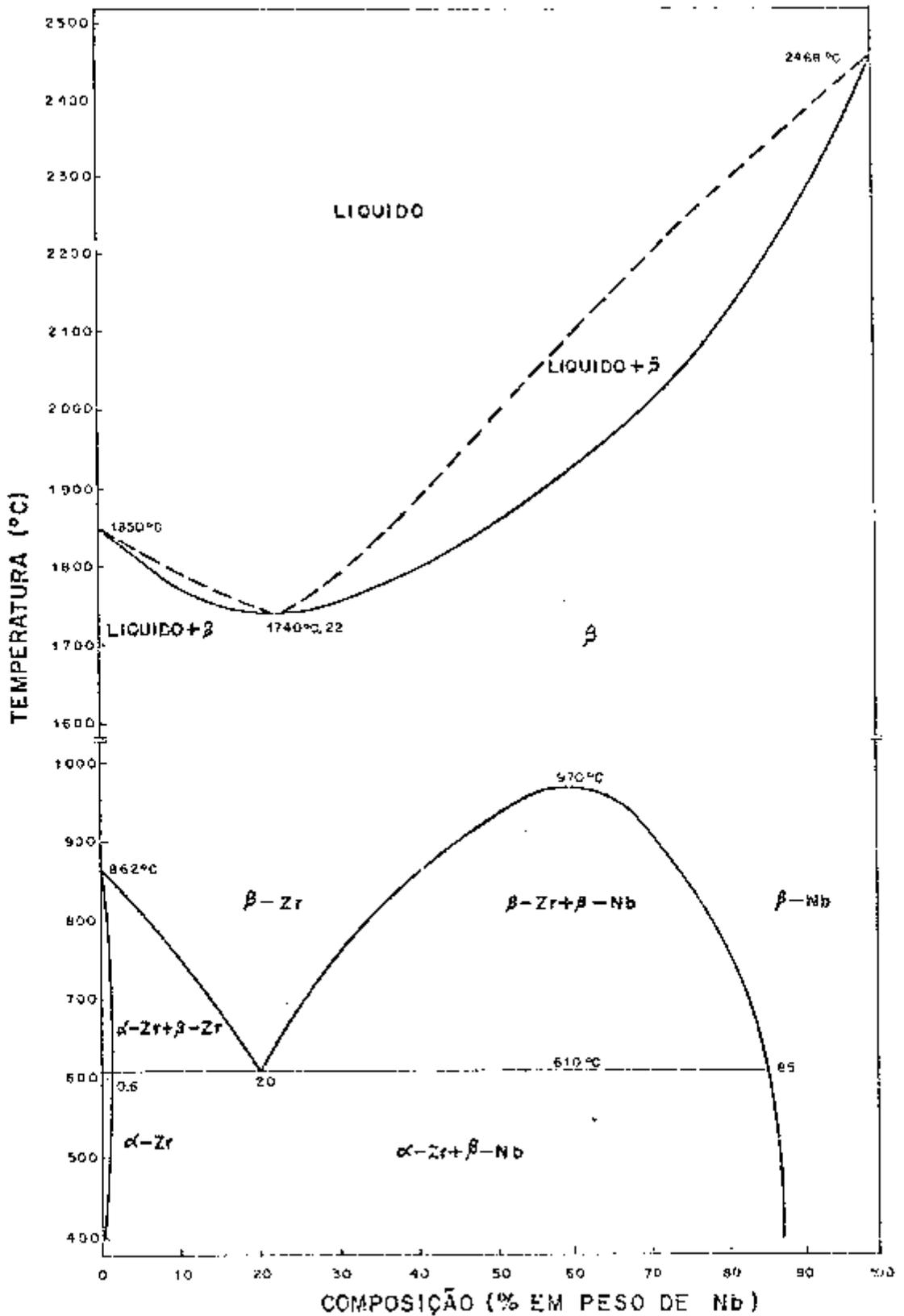


FIGURA II-1. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES DO SISTEMA Zr-Nb.

$\beta$  em ligas de Zr. Durante a t $\acute{e}$ mpera da fase  $\beta$ -Zr c $\acute{u}$ bica / (acima de 970 $^{\circ}$ C) as ligas sofrem uma transforma $\tilde{c}$ o martens $\tilde{t}$ ica para a fase hexagonal  $\alpha$ , e quando revenidas abaixo da / temperatura monotet $\acute{o}$ ide formam precipitados de fase  $\beta$  c $\acute{u}$ bica de Nb em equil $\acute{i}$ brio, contendo aproximadamente 85% em peso de / Nb, denominados de precipitados  $\beta_2$  ( 9, 17, 39, 52 ).

Se a liga  $\acute{e}$  esfriada lentamente atrav $\acute{e}$ s / do campo de fase ( $\alpha + \beta$ ) ( 970 a 610 $^{\circ}$ C), s $\acute{a}$ o formadas uma fase  $\alpha$  em equil $\acute{i}$ brio e outra fase  $\beta$ -Zr metaest $\acute{a}$ vel. A fase  $\beta$  que / cont $\acute{e}$ m aproximadamente 20% em peso de Nb  $\acute{e}$  est $\acute{a}$ vel a tempera / tura ambiente, mas quando revenida, entre as temperaturas de / 300 e 500 $^{\circ}$ C, transforma-se inicialmente para a fase  $\omega$  metaes / t $\acute{a}$ vel e depois para  $\beta$  enriquecida em Nb, denominada de preci / pitado  $\beta_1$  ( 9, 17, 39, 52 ).

Desde que as propriedades mec $\acute{a}$ nicas das / ligas podem ser melhoradas com tratamentos t $\acute{e}$ rnicos convenien / tes, Gilbert e Willians (51) fizeram um estudo de microscopia / eletr $\acute{o}$ nica de transmiss $\tilde{a}$ o numa liga Zr-2,5% em peso de Nb re / venida a 500 $^{\circ}$ C, ap $\acute{o}$ s uma t $\acute{e}$ mpera em  $\acute{a}$ gua a 1000 $^{\circ}$ C. Notaram / que o produto martens $\tilde{t}$ ico de transforma $\tilde{c}$ o  $\beta \rightarrow \alpha$  cont $\acute{e}$ m fi / nas maclas, e os precipitados ricos em Nb ( $\beta_1$  e  $\beta_2$ ) s $\acute{a}$ o nucle / ados nas interfaces das maclas, nos contornos de gr $\acute{a}$ os e homo / geneamente na matriz. Observaram tamb $\acute{e}$ m que estes precipita / dos e o teor de oxig $\acute{e}$ nio tem grande influ $\acute{e}$ ncia nas proprieda / des mec $\acute{a}$ nicas destas ligas ( 9, 39, 51 ).

## II. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas geralmente requeridas nos materiais de reatores são boa fabricabilidade, razoavelmente boas resistências e ductilidade a temperaturas de operação, e alta resistência a distorção térmica.

A liberação do calor por unidade de volume do reator é tão alta que, mesmo em seções finas dos elementos geradores de calor, a diferença de temperatura entre o centro e a superfície pode ser considerável.

Para uma dada forma geométrica e liberação de calor, a "tensão térmica" calculada pela teoria elástica é, como primeira aproximação proporcional ao módulo  $E\alpha/K$ , onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão e  $K$  é a condutividade térmica.

O coeficiente de expansão excepcionalmente baixo e o baixo módulo de elasticidade do zircônio tendem a contrabalançar sua condutividade térmica relativamente baixa, fazendo a razão  $E\alpha/K$  um pouco melhor para o zircônio do que para o aço ( 33, 36 ).

A solubilidade de pequenas quantidades de certos elementos nos metais faz com que, pelo mecanismo de endurecimento por solução, estes se tornem bem mais resistentes/que no seu estado puro. Estes átomos provocam uma distorção da rede, provocando um campo de tensões que interagem com o campo

de tensões das discordâncias, dificultando o seu movimento. Não são todos os átomos de soluto que causam endurecimento, dependendo este também da natureza da discordância (hélice ou cunha). O endurecimento ocorre para pequenas concentrações de soluto,  $C < 10^{-2}$ . Para altas concentrações de soluto o endurecimento (mais forte que no caso anterior) ocorre devido a precipitação de átomos de soluto na forma de plaquetas ou camadas de vários átomos de espessura (27, 34, 35, 12).

O endurecimento por precipitação pode ser obtido pela precipitação de uma solução sólida supersaturada por têmpera a elevadas temperaturas e posterior envelhecimento. Pequenos precipitados bem próximos e uniformemente dispersos podem ser obtidos através de tratamentos de envelhecimento adequados, produzindo endurecimento tal como aquele devido à solubilidade sólida, e ainda podem dificultar o movimento das discordâncias devido sua própria dureza ou por sua rede cristalina ser diferente em relação à rede da matriz (27, 34, 35).

Quando um metal é trabalhado a frio, sua resistência aumenta consideravelmente devido a formação de uma estrutura complexa de discordâncias no seu interior, que interagem entre si, dificultando sobremaneira a sua movimentação. O encruamento por trabalho a frio é empregado também para aumentar a resistência das ligas metálicas que não respondem aos tratamentos térmicos endurecedores. A resistência de uma liga em solução sólida trabalhada a frio (encruada) é quase sempre maior que a do metal puro trabalhado a frio com o mesmo grau de deformação.

Portanto tratamentos térmicos e mecânicos convenientes conferem diferentes propriedades mecânicas aos metais e ligas.

O termo tratamento termomecânico foi usado para descrever o processamento das ligas que dependem da combinação dos tratamentos de envelhecimento e deformação para desenvolver suas propriedades. Desta maneira, é possível obter microestruturas muito mais fortes do que seria alcançado se os mesmos tratamentos térmicos e mecânicos fossem aplicados separadamente (14, 27).

As propriedades relacionadas à deformação das ligas Zr-Nb foram investigadas pelo teste de compressão em intervalos de taxa de deformação de  $10^{-1}$  a  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e de 725 a 1025°C. As curvas de deformação obtidas sobre ligas Zr-Nb contendo 10, 15, e 20% Nb exibiram amolecimento por deformação, e a magnitude deste efeito decresceu com o acréscimo de temperatura (24, 50). Todas as três ligas também exibiram endurecimento por recozimento. Nem o amolecimento por deformação, nem o endurecimento por recozimento podem ser associados a efeitos ambientais, como nas ligas Zr-Mo, nem podem ser atribuídos à mudança de textura ou à ocorrência da recristalização dinâmica. Baseando-se em investigações de raios X e microsonda, bem como em medidas de tamanho de grão, concluiu-se que o endurecimento por recozimento é devido ao efeito combinado do crescimento de grão e de formação de agregado de soluto durante recozimento.

Também foram determinadas curvas tensão-deformação para a liga Zr-2,5%Nb. Ao contrário das ligas de alto teor de Nb, este material não exibiu amolecimento por / deformação nem endurecimento por recozimento. A tensão de de / formação mostrou ser altamente dependente da taxa de deforma / ção. Para aumentar a ductilidade, as ligas Zr-2,5%Nb são ge / ralmente extrudadas nos campos de fases  $\beta$  ou  $\alpha + \beta$  (24).

Os tubos extrudados na fase  $\alpha + \beta$  retêm algum componente de endurecimento da deformação a quente e / então recebem um componente adicional de endurecimento da de / formação a frio (17).

Aquecendo-se a liga Zr-2,5%Nb acima da / linha de transição  $\beta$  antes da irradiação, induz-se uma perda marcante de ductilidade por irradiação. Além disso Ellis (17) / conclui que: (a) a liga Zr-2,5%Nb irradiada tem melhor com / binação de resistência e ductilidade que o zircaloy irradiá - do; (b) a superioridade de resistência da liga Zr-2,5% Nb / provém <sup>de</sup> interação entre o nióbio e os defeitos induzidos pela irradiação; (c) não aquecendo a liga Zr-2,5%Nb acima da / linha de transição  $\beta$ , a interação entre o Nb e os defeitos tem pouco efeito maléfico sobre a ductilidade de fratura; (e) se / solubilizarmos a liga na fase  $\beta$ , esta se torna susceptível / à fragilização durante a irradiação. (13).

### II.3. PROPRIEDADES DE OXIDAÇÃO

Enquanto os Estados Unidos enfatizavam o desenvolvimento das ligas Zr-Sn, a União Soviética concentra-se sobre o sistema Zr-Nb. Os russos encontraram logo que a resistência a corrosão decrescia enquanto a resistência mecânica aumentava com o teor de nióbio. Os pesquisadores russos/escolheram a liga Zr-1% Nb como a de melhor compromisso entre resistência à corrosão e resistência mecânica. Esta liga é usada como material encamisante primário na União Soviética.

As ligas Zr-1%Nb obedecem taxa de oxidação de lei parabólica tanto em água a 350°C quanto em vapor / a 400°C, após os primeiros 17 dias de exposição (28). Para / temperaturas típicas de operação dos PWR e BWR ( 300°C), o ganho de peso desta liga, não irradiada, pode ser apreciavelmente maior do que os valores correspondentes ao zircaloy. Segundo a ref. 28, este alto ganho de peso notado na liga Zr-1% Nb, pode ser devido ao teor residual de ar (condição não degaseificada) das autoclaves. Uma característica interessante/ desse sistema é que, uma vez estabelecida a taxa de lei parabólica, não há taxa adicional aparente da lei de transição , na cinética de corrosão. Embora o ganho de peso inicial da liga Zr-1% Nb seja maior que o de zircaloy 4, as curvas cinéticas coincidem em um determinado tempo de exposição; depois / disso a liga Zr-1% Nb exibirá ganho de peso menor do que a liga Zr-Sn. Entretanto a liga com nióbio pode ser usado em vapor a 450°C, somente por um período limitado devido à formação de filmes de óxidos não aderentes, para exposição superior à 125 dias a esta temperatura.

Ligas de Zr contendo 2,5%Nb foram empregadas na União Soviética e Canadá, como materiais estruturais, para os quais a vantagem das propriedades mecânicas superiores pesa mais que a superioridade no que concerne a resistência à corrosão. Com exceção dos zircalloys, maiores trabalhos de pesquisa e desenvolvimento foram realizados com a liga Zr-2,5%Nb do que aqueles relativos a qualquer outro material a base de zircônio. Estudos preliminares com esta liga indicaram que as propriedades mecânicas eram muito atrativas, mas o desempenho quanto a corrosão aquosa era inferior ao da liga Zr-5,1%Nb, nas mesmas condições metalúrgicas (1, 22). O desempenho quanto à corrosão da liga Zr-2,5%Nb em autoclaves (sem irradiação) é muito dependente do teor de oxigênio do meio corrosivo dos tratamentos térmicos do material, e de outras condições metalúrgicas (16, 31); o maior efeito das condições metalúrgicas é observado em meios com baixo teor de oxigênio. Amostras de Zr-2,5%Nb submetidas a séries de testes com e sem adição de oxigênio, com as ligas tratadas termicamente visando ótima resistência à corrosão (sem irradiação), exibiram ganho de peso de aproximadamente 23 mg/dm<sup>2</sup>, após 175 dias a 288°C em solução de baixo teor de oxigênio (< 10 ppb) e 260 mg/dm<sup>2</sup>, para tempos e temperaturas iguais, em soluções de aproximadamente 60 ppb (30).

Depois de muitas investigações, Le Surf e Ells chegaram a um compromisso entre ótima resistência à corrosão e a máxima resistência à tensão para a liga Zr-2,5% Nb, não irradiada; este compromisso pode ser obtido pela

combinação dos seguintes tratamentos:-

- (a) tempera da fase  $\alpha + \beta$  (850 a 900°C) seguida por
- (b) trabalho a frio, com redução de 10 a 20% na seção transversal e
- (c) envelhecimento no intervalo de temperatura correspondente a fase  $\alpha$  (500 a 550°C), por 24 horas.

Como no caso da liga Zr-1% Nb, a liga / Zr-2,5%Nb (temperada, trabalhada a frio e envelhecida) parece seguir uma taxa parabólica, sem evidência de transição / subsequente para cinéticas lineares.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O fluxograma mostrado na figura III.1, fornece a sequência de operações presentes no desenvolvimento experimental deste trabalho.

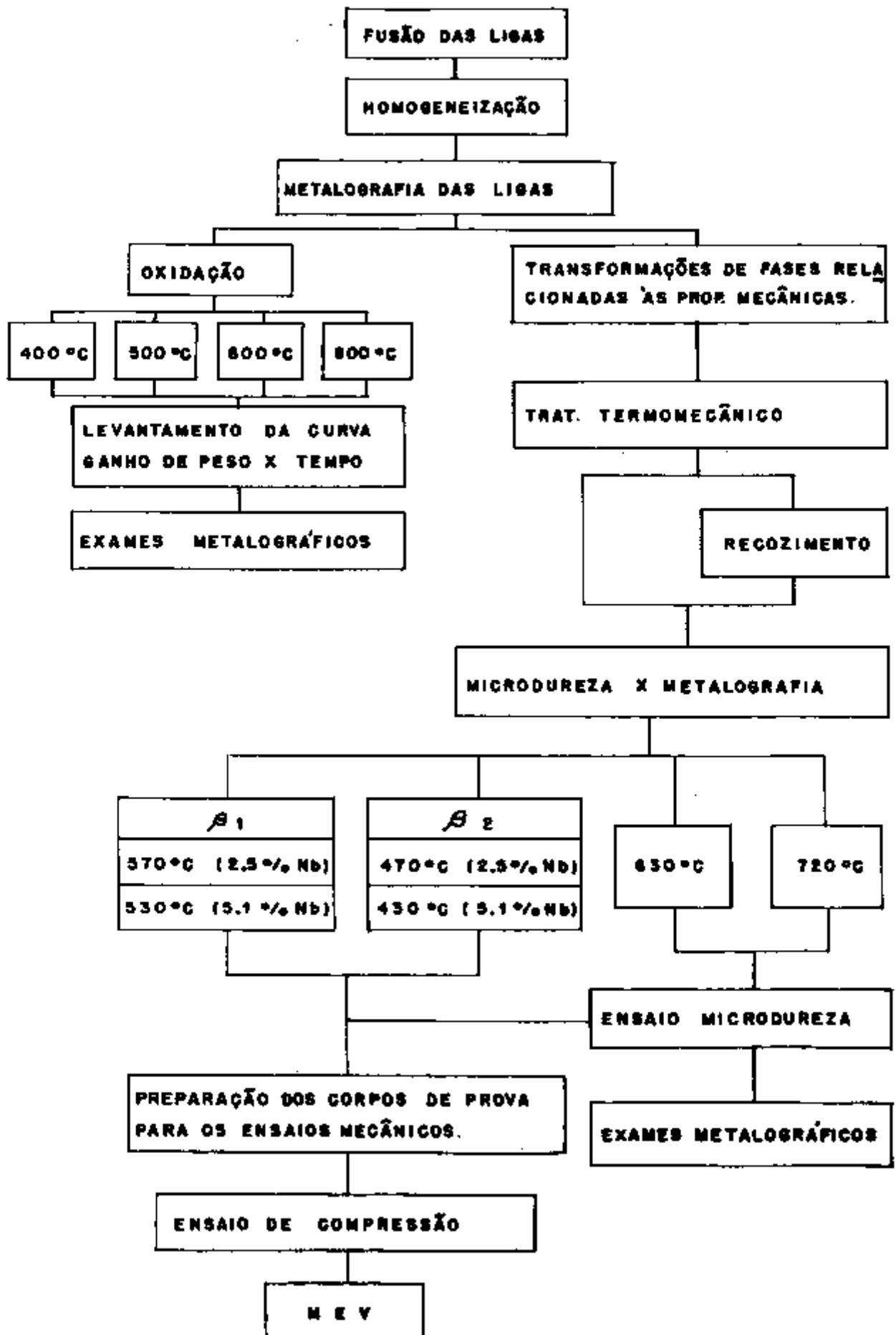
A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação de ligas Zr-Nb com duas composições diferentes: uma liga Zr-2,5% em peso de Nb e uma liga Zr-5,1% em peso de Nb. As ligas foram fundidas em forno a arco, seguindo-se um tratamento de homogeneização e exames metalográficos.

A etapa seguinte consistiu no estudo das propriedades mecânicas destas ligas no contexto de transformações de fases e das características gerais de oxidação.

Quanto às propriedades mecânicas, inicialmente, submeteu-se os lingotes a um tratamento termomecânico através da laminação a quente, e têmpera em água logo após o seu último passe no laminador. Uma parte dessas barras foram submetidas a tratamento térmico de revenimento; e outra a um tratamento térmico duplo, de recozimento e revenimento (estes tratamentos estão apresentados nas tabelas III.1 e III.2).

Das ligas submetidas aos tratamentos mencionados, foram retiradas amostras para ensaios de microdureza e caracterização microestrutural.

FIGURA III - 1. FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL



Foram confeccionados corpos de prova para ensaio de compressão, somente nas ligas com os precipitados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , sendo os ensaios realizados à temperatura ambiente. Desse tes corpos de prova ensaiados a compressão, foram feitos estudos sobre a superfície de fratura, em um microscópio eletrônico de varredura.

Quanto às propriedades de oxidação, desenvolveram-se ensaios de oxidação isotérmica em ambas as ligas no estado fundido e homogeneizado, nos intervalos de temperaturas/ de 400 a 800°C, com fluxo controlado de oxigênio. Seguiram-se / exames metalográficos para a caracterização dos óxidos presentes.

### III.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento do trabalho, utilizaram-se uma liga Zr-2,5% em peso de Nb de pureza comercial, / da companhia "WAH CHANG", Albany, EUA e Nióbio em pó com tamanho de partícula até 45 $\mu$ m de pureza 99,85%, fornecido pela / "Goodfellow Metals", Inglaterra.

A liga Zr-2,5% em peso de Nb foi recebida / na forma de chapa laminada e recozida, com espessura de aproximadamente 0,8 mm.

### III.2. PREPARAÇÃO DAS LIGAS

Da liga Zr-2,5% em peso de Nb recebida em forma de chapas foram feitas: - uma refusão da mesma sem adição de Nb; - e uma fusão com adição de Nb para 5,1% em peso de Nb.

Para tal, utilizou-se um forno a arco da / MRC (Materials Research Corporation) modelo AF-92C com eletrodo de tungstênio, sob atmosfera controlada de argônio. As ligas foram fundidas e solidificadas em lingoteiras de cobre refrigeradas a água. Este forno é suprido por dois geradores de soldagem de 500 amperes cada um, da HOBART BROTHERS CO., conectados paralelamente.

Cortou-se a chapa da liga Zr-2,5% Nb em pedaços convenientes para o carregamento do forno. Devido a fusão ser feita em forno a arco e pelo fato do Nb se apresentar em forma de pó, pastilhas de Nb tiveram de ser preparadas através de compactação a frio.

Para fusão da liga Zr-2,5% Nb, fez-se o carregamento do forno somente com os pedaços da liga Zr-2,5%Nb. Esta refusão foi feita devido ao desconhecimento do seu histórico metalúrgico. Com efeito, para que se pudesse fazer um estudo comparativo entre as ligas Zr-5,1% Nb e Zr-2,5%Nb era necessário conhecer tal histórico.

Para fusão da liga Zr-5,1%Nb, fez-se o carregamento do forno com pedaços de chapa da liga Zr-2,5%Nb/ adicionando-se pastilhas de Nb na proporção necessária para obter uma liga Zr-5,1% Nb.

Feito o carregamento do forno passou-se/ à operação de purificação da atmosfera do forno através de sucessivas evacuações e injeções de argônio. Fundiram-se ambas/ as ligas com correntes da ordem de 300A , em atmosferas de argônio a baixa pressão.

Fez-se o tratamento de homogeneização / (para evitar concentrações de solutos) em ambas as ligas, por aproximadamente 60 horas à temperatura de 1200°C, seladas em/ ampolas de quartzo sob vácuo da ordem de  $10^{-4}$  torr, para evitar oxidações intensas.

Examinou-se metalograficamente ambas as/ ligas e verificou-se serem elas isentas de poros e segregações, com boa homogeneidade. Para isto foi utilizado um microscópio / ótico METALLUX da Leitz WETZLAR, Alemanha.

### III.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS E TERMOMECÂNICOS

#### III.3.1. TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

Submeteu-se ambos os lingotes a uma defor

mação de aproximadamente 50% através de laminação a quente à temperatura de 1000°C, e têmpera em água logo após o seu último passe de laminação. Essa deformação total de 50% foi obtida através de 6 passes intercalados por um tratamento de recozimento de 10 minutos entre cada passe de laminação. Utilizou-se um laminador STANAT MANN da Albert Mann Engineering Co Ltd., Inglaterra.

Portanto as amostras que sofreram este tratamento serão designadas "LAMINADAS".

### III.3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Realizaram-se dois tipos de tratamentos térmicos:

- um de recozimento
- outro de revenimento

Para tal foi utilizado um forno horizontal com resistência de platina, com temperatura máxima de operação de 1600°C, da Ernst Leitz GMBH, WETZLAR, Alemanha. O forno é ligado à rede de energia elétrica (110 ou 220V) através de um transformador com saída de 45V e 35A no máximo, da Leitz WETZLAR, provido de chave magnética.

O controle de temperatura foi realizado por intermédio de um controlador de temperatura da ENGRO (Pt,-

Pt-10% Rh). A temperatura medida foi aquela correspondente à / superfície da cápsula e foi obtida através de um termopar Pt , Pt-10% Rh. A variação de temperatura para qualquer medida foi/ de aproximadamente  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

### III.3.2.1. TRATAMENTO DE RECOZIMENTO

Tomou-se metade de cada um dos lingotes / designados "LAMINADOS" (item III.3.1) e recozeu-se à temperatu<sub>ra</sub> de  $900^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, interrompendo-se o tratamento/ através de uma têmpera em água. Os lingotes que sofreram estes tratamentos serão designados "RECOZIDOS".

A tabela III. 1 apresenta os tratamentos/ realizados em ambos os lingotes, designados LAMINADOS e RECOZI<sub>DOS</sub>.

Tabela III.1. Tratamentos Térmicos e Termomecânicos

TRATAMENTO LIGA	TÉRMICO (RECOZIDO)	TERMOMECÂNICO (LAMINADO)
Zr-2,5% Nb	Idem ao tratamento termo mecânico, seguido de um/ Recozimento a $900^{\circ}\text{C}$ por/ 30 minutos, interrompido por têmpera em água.	Liga Fundida, homoge neizada, laminada a $1000^{\circ}\text{C}$ e temperada em água após o último / passe de laminação.
Zr-5,1% Nb		

III.3.2.2. TRATAMENTO DE REVENIMENTO

Submeteram-se aos tratamentos de revenimento as amostras dos lingotes de ambas as ligas, tanto os / designados LAMINADOS, quanto os RECOZIDOS, e as temperaturas e os tempos de revenimento estão apresentados na tabela III. 2.

As faixas de temperatura para precipita<sup>ção</sup> de  $\beta_1$  (precipitada de fase  $\beta$  que contém aproximadamente / 20% em peso de Nb) para a liga Zr-2,5%Nb é de 550 a 600°C ; e para a liga Zr-5,1% Nb é de 500 a 550°C. .

Tabela III.2. Tratamento Térmico de Revenimento para as li - gas de Zr-2,5% Nb e Zr-5,1% Nb, com os trata - mentos designados de Laminados e Recozidos.

LIGA	TEMPERATURAS E TEMPO DE REVENIMENTO			
Zr-2,5% Nb (Lam. e Rz)	470°C ( $\beta_2$ ) 180'	570°C ( $\beta_1$ ) 180'	630°C 180'	720°C 180'
Zr-5,1% Nb (Lam. e Rz)	430°C ( $\beta_2$ ) 180'	530°C ( $\beta_1$ ) 180'	630oC 180'	720°C 180'

\* Todos os tratamentos foram interrompidos por uma tâmpera / em água.

As faixas de temperatura para precipitação de  $\beta_2$  (fase cúbica de Nb em equilíbrio contendo aproximadamente 85% em peso de Nb) para liga Zr-2,5% Nb é de 450 a 500°C; e para a liga Zr-5,1% Nb é de 400 a 450°C.

As temperaturas de revenimento de 630 a 720°C servem apenas para auxiliar no levantamento da curva / de microdureza - temperatura de revenimento. Todos os tratamentos de revenimento foram isotérmicos, mantidos durante / 180 minutos à temperatura e interrompidos por uma têmpera em água.

### III.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

#### III.4.1. MICROSCOPIA ÓTICA

Para os exames metalográficos as amostras obtidas dos tratamentos descritos no item III.3, foram embutidas em baquelite no sentido transversal ao de laminação.

Os polimentos das amostras foram realizados, inicialmente, usando uma série de lixas de SiC de número 180 a 600. Seguiu-se um polimento eletrolítico em uma / solução de ácido perclórico ( 1 parte) e ácido acético glacial (10 partes). Os polimentos foram realizados sob agitação constante à temperatura ambiente, e voltagem da ordem de 3,5 volts com tempo de 20 a 30 segundos ( 25, 37).

A solução química utilizada para a revelação da microestrutura da liga é apresentada na tabela III.4 ( 25, 37 ). Os melhores resultados foram obtidos através / da rápida imersão da amostra ( ~ 2 - 3s ), seguida de uma lavagem em jato de água. Dependendo do tratamento realizado na amostra, foi necessária a repetição do procedimento por mais de uma vez. Esta solução escurece acentuadamente a fase  $\beta$  / (matriz), sendo praticamente inerte à fase  $\alpha$  ( $\alpha$ -Zr ).

As micrografias foram obtidas através / de um microscópio ótico METALLUX da Leitz WETZLAR - / Alemanha.

Tabela III.3. Solução para ataque químico da Liga Zr-Nb / ( ref. 25, 37 ).

Componentes químicos da solução para o - ataque químico.	Concentração em volume ( ml )
ácido clorídrico ( HCl )	40
ácido nítrico ( HNO <sub>3</sub> )	15
ácido fluorídrico ( HF )	- 3 gotas

#### III.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Utilizou-se um microscópio eletrônico / de varredura para analisar as superfícies fraturadas dos cor

pos de prova dos ensaios de compressão. Este assunto será /  
abordado mais detalhadamente no item III.6.4, sob o título  
de Fractografia.

### III.5. ENSAIOS DE MICRODUREZA

... Todos os tratamentos mencionados no /  
item III.3 tem como objetivo melhorar a resistência mecânica/  
dos materiais através da precipitação, é necessário verificar  
se houve variação na dureza com os tratamentos, antes de pros  
seguirmos com outros tipos de ensaios mecânicos. Portanto os  
ensaios de microdureza servem como ensaios prévios aos outros,  
tais como tração, compressão, fluência, etc... Para tanto, /  
medidas de microdureza Vickers foram realizadas após os trata  
mentos. Cada valor corresponde a uma média de 10 medidas de /  
microdureza com o seu desvio padrão.

As amostras foram embutidas em baquelite/  
no sentido transversal ao de laminação, passando-se em uma  
série de lixas de SiC de número 180 a 600.

Os ensaios foram realizados numa máquina  
OTTO WOLPERT-WERKE GMBH, utilizando-se uma carga de 200 gra  
mas.

### III.6. ENSAIOS MECÂNICOS

Foram realizados ensaios de compressão / nos corpos de prova de ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1% Nb com os / precipitados  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , tanto os designados "Laminados" quan- to os "Recozidos".

### III.6.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Das ligas submetidas ao tratamento de / precipitação  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , foram confeccionados corpos de prova/ para o ensaio de compressão, conforme a especificação E-9 da ASTM, figura III.2, cuja relação altura x diâmetro foi de /  $60,0 \pm 3,0$  para  $20,0 \pm 0,25$  mm ( 6 ).

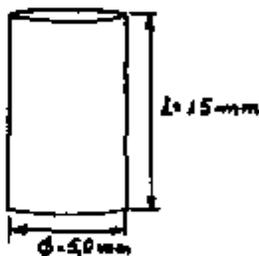


Figura III.2. Corpo de prova pa- drão para ensaios mecânicos (especi- ficação E-9 da / ASTM (6)).

Os corpos de prova foram retirados no / sentido longitudinal ao de laminação.

### III.6.2. ENSAIO DE COMPRESSÃO

Com este tipo de ensaio, determinou-se a

"curva Tensão x Deformação" para cada corpo de prova ensaiado.

Para os ensaios de compressão foi utilizada uma máquina universal para ensaios mecânicos INSTRON modelo 3225 com capacidade nominal de até 10 toneladas. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Os ensaios foram executados utilizando-se uma célula de carga de 10 toneladas e uma taxa de deformação nominal do corpo de prova ( $\dot{\epsilon}$ ) de  $5,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , constante. O corpo de prova foi colocado entre as placas, uma fixa e outra móvel, utilizando-se fitas de teflon como lubrificante.

### III.6.3. OBTENÇÃO DE DADOS DO ENSAIO DE COMPRESSÃO

As seguintes propriedades mecânicas foram extraídas da curva tensão x deformação nominal, obtidas dos ensaios realizados de acordo com o item III.6.2.

#### III.6.3.1. LIMITE DE ESCOAMENTO ( $\bar{\sigma}_Y$ )

De acordo com a figura III.3. o limite de escoamento da liga foi considerado para a tensão correspondente a 0,002 mm/mm de deformação plástica.

#### III.6.3.2. LIMITE DE RESISTÊNCIA ( $\bar{\sigma}_R$ )

Determinou-se o limite de resistência / da liga ( figura III.3) através da carga máxima suportada pela mesma, anteriormente à sua ruptura.

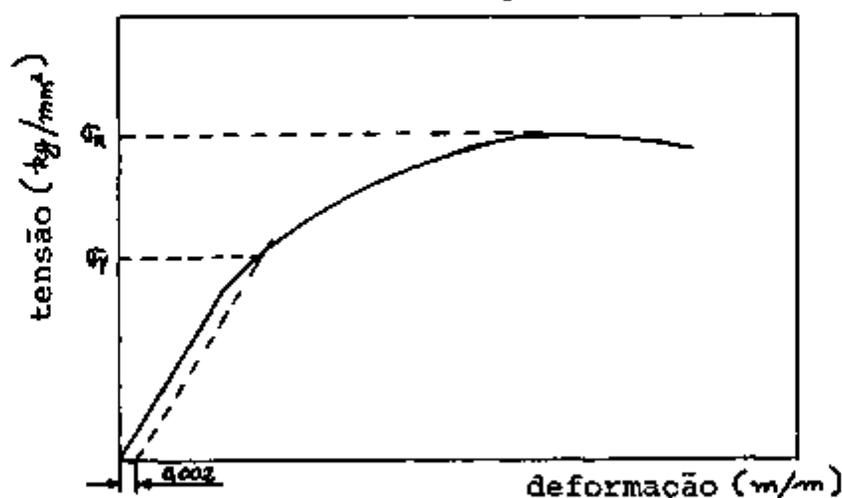


Figura III.3. Curva típica de Tensão-Deformação à taxa de de formação constante e valores das principais / propriedades mecânicas.

Os valores obtidos dos ensaios foram / corrigidos dos erros introduzidos pelas deformações das placas, descontando-se os valores de deformação da máquina obtida pelo ensaio placa-placa para o mesmo nível de carga.

#### III.6.4. FRACTOGRAFIA

Foram feitas observações das fraturas / em corpos de prova de compressão, que foram ensaiados de / acordo com o item III.6.2., em um microscópio eletrônico de/ varredura. Para tal, utilizou-se um "STEREOSCAN" S4 Scanning Electron Microscope de 30 kV da Cambridge Scientific Instru- ments Limited.

### III.7. OXIDAÇÃO

Desenvolveram-se ensaios de oxidação / isotérmica em ambas as ligas no estado fundido e homogeneizado, nos intervalos de temperatura de 400 a 800°C com fluxo / controlado de oxigênio durante 400 minutos.

#### III.7.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos de prova / aproximadamente cúbicos, cujo peso variou de 200 a 300 mg. Estes corpos de prova foram cortados em cut-off com discos / de diamante e decapados numa solução de 4 ml de ácido fluo- rídrico, 40 ml de ácido nítrico e 56 ml de água durante 30 / segundos.

#### III.7.2. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Para o estudo da cinética de oxidação das ligas foi empregada a técnica termogravimétrica, utilizando- se uma termo-balança marca Du Pont, modelo 951. Por esta / técnica, a cinética da reação é avaliada através do ganho de/ peso em função do tempo, sendo mantidas constantes a tempera- tura e a pressão de oxigênio.

As amostras foram colocadas num cadinho/ de platina fixado na extremidade do braço da balança, situado dentro de um tubo de quartzo e em seguida aquecido até a tem-

peratura desejada. Quando a temperatura de ensaio era atingida, introduzia-se o oxigênio e iniciavam-se os ensaios.

Os ensaios foram registrados continuamente por um registrador marca Du Pont, tipo 990.

Os ensaios termo-gravimétricos foram realizados às temperaturas de 400, 500, 600 e 800°C com fluxo / constante de oxigênio durante 400 minutos.

### III.7.3. EXAMES METALOGRAFICOS

As amostras oxidadas foram fixadas a / frio em uma mistura de resina polilyte + estireno e catalisador. Em seguida elas sofreram um corte transversal à interface metal/óxido e foram polidas sucessivamente em papel abrasivo de SiC de número 180 a 600.

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### IV.1. FUSÃO E PROCESSAMENTOS METALÚRGICOS DAS LIGAS

Os resultados parciais da análise química das ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1%Nb estão apresentados na tabela IV.1.

TABELA IV.1. Análise química das ligas de Zr-2,5%Nb e Zr-5,1% Nb.

Elementos de Liga	Zr-2,5%Nb (% em peso)	Zr-5,1%Nb (% em peso)
Nb	2,7	5,2
O	- 1100 ppm	- 880 ppm.
Teor de impurezas (ppm)		
H	< 5	< 7
N	—	—

Os teores dos elementos de liga e de impurezas analisados estão dentro dos limites permitidos pela especificação ANSI/ASTM-B-351-73 (8), considerados os erros de determinações analíticas.

Outras impurezas não foram analisadas / devido a impossibilidade de determiná-las considerados os recursos destinados a este trabalho.

Como as ligas foram fundidas em forno a arco, com eletrodo de tungstênio e lingoteiras de cobre, pelo fato de termos partido de uma liga com análise química conhecida, acreditou-se na impossibilidade de contaminação por qualquer outro elemento de liga sólido, exceto tungstênio e cobre. Mas como as fusões foram feitas em atmosfera de argônio, resolveu-se realizar pelo menos a análise química dos elementos gasosos.

As fusões das ligas Zr-Nb podem ser realizadas com relativa facilidade em fornos a arco, isto desde que sejam bem determinadas as condições de operação do forno, tais como amperagem dos geradores, pressão do gás na câmara do forno, tipo e qualidade do gás utilizado. Nas primeiras fusões ocorre formação de um produto negro que se impregnava nas superfícies do lingote e da lingoteira. Esta camada negra dificultava as refusões dos lingotes, necessitando-se fazer uma decapagem dos mesmos antes das refusões. Este problema foi solucionado com a substituição do gás argônio "S" pelo argônio "U", purificações sucessivas da câmara/ e uso de um "TRAP" no tubo de entrada do gás argônio.

Outro problema apresentado na fusão era a irregularidade da superfície do lingote na face de contato com a lingoteira. Resolveu-se este problema com o controle do fluxo de água de refrigeração da lingoteira ( p/ - 2 l/mi nuto) e o uso de amperagem correta dos geradores ( -300A ).

Encontrou-se maior dificuldade na laminação a quente. Para temperaturas superiores a 800°C, a oxidação da liga Zr-Nb ao ar torna-se bastante acentuada, mesmo para tempos relativamente curtos à temperatura. Dessa oxidação decorre uma perda apreciável de material em forma de casca (óxidos). Para minimizar tal efeito, fez-se o aquecimento dos lingotes em forno com atmosfera de argônio.

Para a realização dos tratamentos térmicos, selaram-se as amostras em ampolas de quartzo sob vácuo da ordem de  $10^{-4}$  torr, com o intuito de minimizar a oxidação das mesmas.

## IV.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### IV.2.1. MICROSCOPIA ÓTICA

As figuras de IV.1 à IV.4 correspondem / as microestruturas da liga Zr-2,5%Nb. As duas primeiras são / micrografias da liga designada "LAMINADA" (item III.3.1), com um tratamento adicional de envelhecimento à 470°C por 180 minutos; os aumentos são de 200 e 1000 vezes, respectivamente. Segundo Banerjee e outros (9), o envelhecimento a temperatura de 470°C propicia a precipitação de  $\beta_2$  (fase beta cúbica de nióbio em equilíbrio contendo aproximadamente 85% em peso de Nb). A fração volumétrica destes precipitados não pode ser estimada com exatidão através da microscopia ótica, pois estes precipitados são muito finos, não podendo ser diferenciados/

por técnicas de ataque químico. Em vista disto a fração volumétrica foi medida quantitativamente com auxílio do microscópio eletrônico de transmissão (MET).

As micrografias das figuras IV.1 e IV.2 mostram a fase clara ( $\alpha$ -Zr) finamente distribuída numa matriz escura de  $\beta$  Zr com os precipitados  $\beta_2$ . (3).

As figuras IV.3 e IV.4 correspondem às microestruturas da liga também designada "LAMINADA" (item - III.3.1), a qual passou por um tratamento de recozimento a 900°C por 100 min. e resfriada ao ar; ambas as figuras tem um aumento de 500X.

De acordo com o trabalho de Curtis e Dressler (14), as fases constituintes da liga Zr-3 Nb - 1 Sn, que tem um comportamento similar à liga Zr-2,5Nb submetida ao recozimento à temperatura de 730°C, devem ser de  $\alpha$  Zr e  $\beta$  Zr (esta última fase com aproximadamente 15% em peso de Nb). As micrografias das figuras IV.3 e IV.4 mostram os tamanhos de grão de fase  $\beta$  Zr, que são da ordem de 8  $\mu$ m para periferia, e 6,5  $\mu$ m para o centro do mesmo, respectivamente. Estes valores estão de acordo com a especificação ANSI/ASTM-B-351 (8); além disso as micrografias estão coerentes com o trabalho de Curtis e Dressler (14).

As figuras IV.5 e IV.6 correspondem às microestruturas da liga Zr-5,1Nb designada "LAMINADA" (item IV.3.1), a qual passou por um tratamento de revenimento /

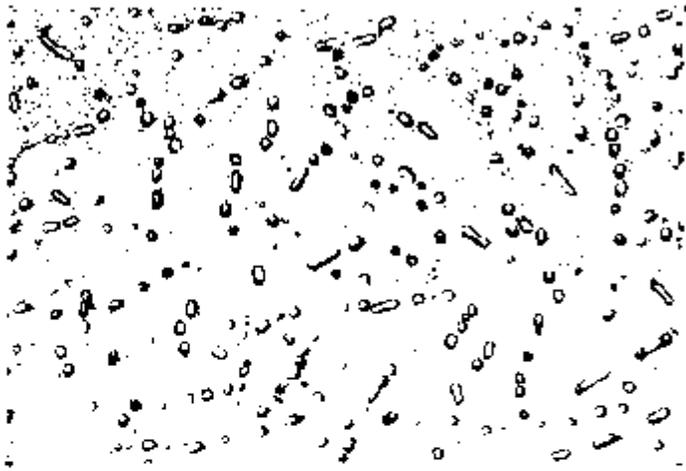


Figura IV.1

Liga Zr-2,5Nb, laminada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , resfriada em / água, envelhecida a  $470^{\circ}\text{C}$  durante 180 min. Aumento: 200X.

Figura IV.2

Liga Zr-2,5Nb, laminada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , resfriada em água, envelhecida a  $470^{\circ}\text{C}$  durante 180 min. Aumento: 1000X

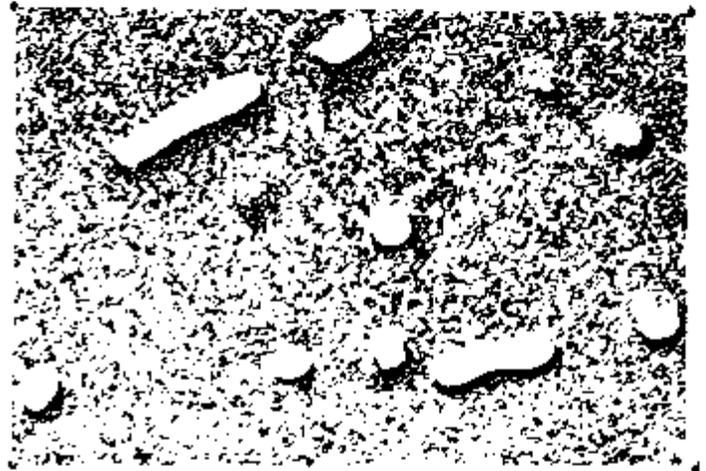


Figura IV.3

Liga Zr-2,5Nb, laminada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , resfriada em / água, recozida a  $900^{\circ}\text{C}$  / durante 100 min. Aumento: 500X (periferia)



Figura IV.4

Liga Zr-2,5%Nb, laminada a 1000°C, resfriada em água, recozida a 900°C durante / 100 min. Aumento: 500X (centro).

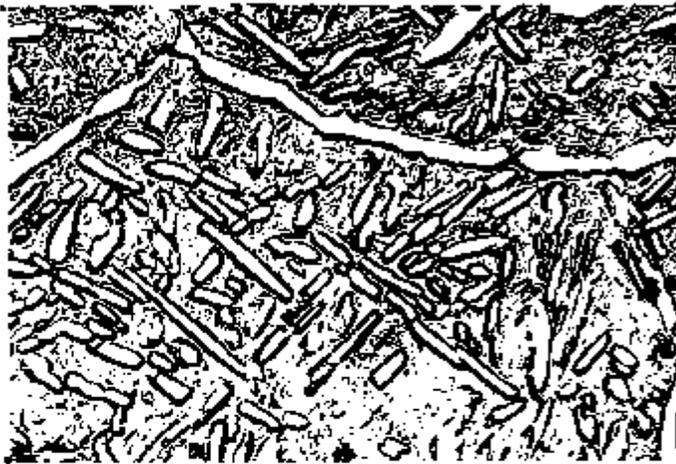
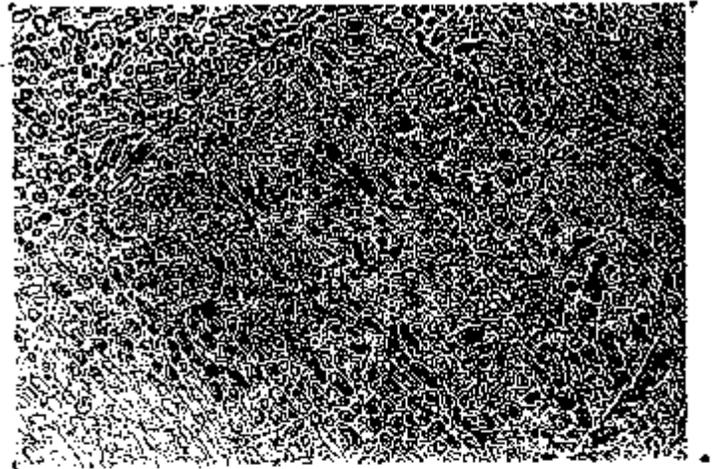


Figura IV.5

Liga Zr-5,1%Nb, laminada a 1000°C, resfriada em / água, envelhecida a 430°C durante 180 min. Aumento: 200X

Figura IV.6

Liga Zr-5,1%Nb, laminada a 1000°C, resfriada em água, envelhecida a 430°C durante 180 min. Aumento: 1000X.



(envelhecimento) a  $430^{\circ}\text{C}$  durante 180 min; os aumentos são de 200 e 1000 vezes, respectivamente. Estas micrografias mostram as placas de fase clara ( $\alpha$ -Zr), distribuídas em textura / Widmanstätten, numa matriz de fase escura  $\beta$  Zr com precipitados  $\beta_2$ .

#### IV.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados referentes à microscopia / eletrônica de varredura serão apresentados no item IV.3.3, referente à "Fractografia".

#### IV.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS RELACIONADAS À TRANSFORMAÇÕES DE FASES.

##### IV.3.1. CURVAS MICRODUREZA X TEMPERATURA DE REVENIMENTO

Os efeitos dos tratamentos térmicos e termomecânicos nas curvas microdureza X temperatura de revenimento, estão apresentados nas figuras IV.7 e IV.8 para as ligas / de Zr-2,5%Nb e Zr-5,1% Nb, respectivamente. Observa-se que os / valores de microdureza aumentam com o teor de Nb e/ou com o / tratamento termomecânico. Também os valores de microdureza dos precipitados  $\beta_2$  são maiores do que os correspondentes a  $\beta_1$ . Além disso pode-se notar que o efeito do tratamento termomecânico, em relação ao tratamento térmico, é bem mais acentuado /

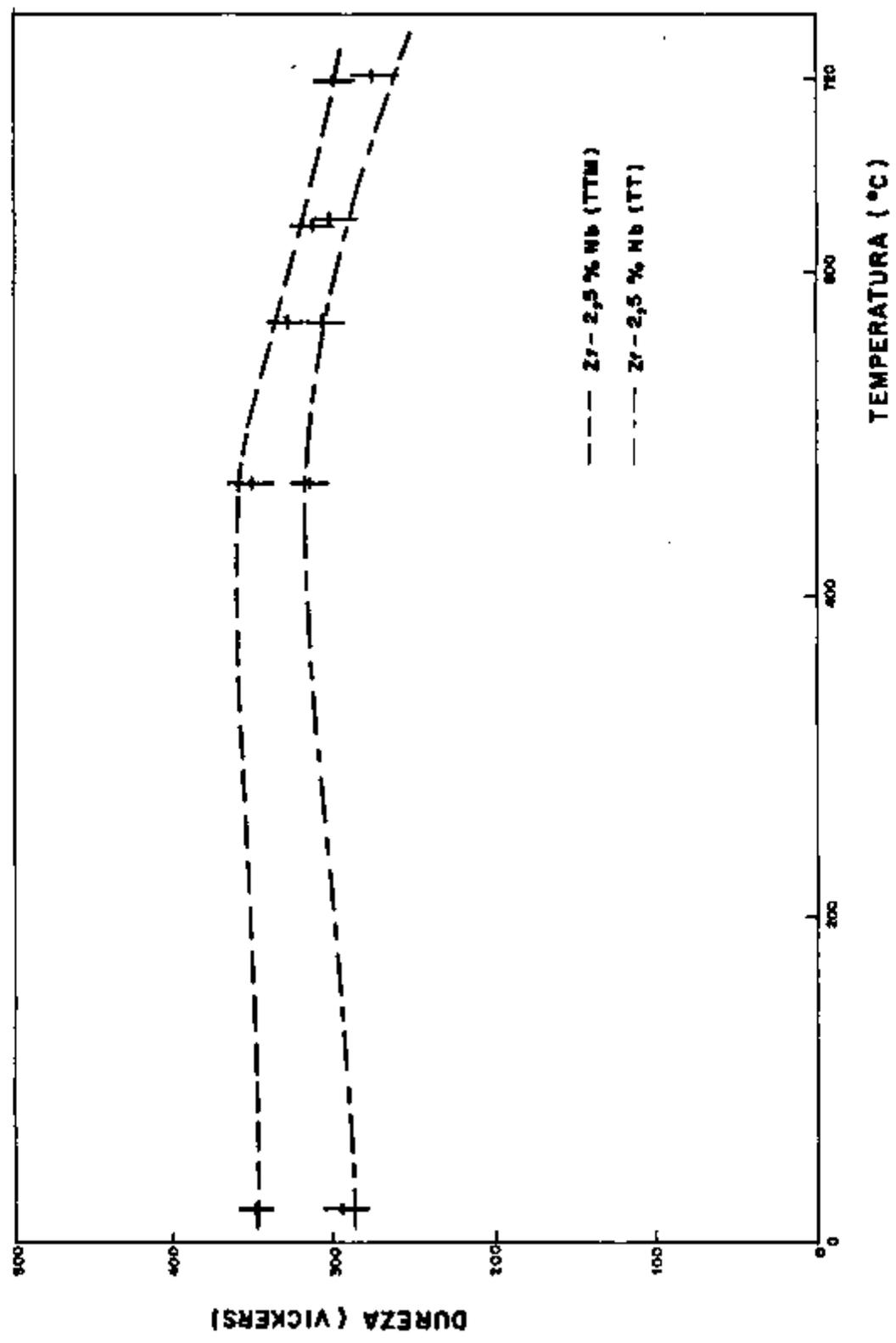


FIGURA IV-7. CURVAS MICRODUREZA VICKERS (HV) - TEMPERATURA DE REVENIMENTO (°C) PARA A LIGA Zr-2,5% Nb TRATADA TERMICA E TERMOMECHANICAMENTE.

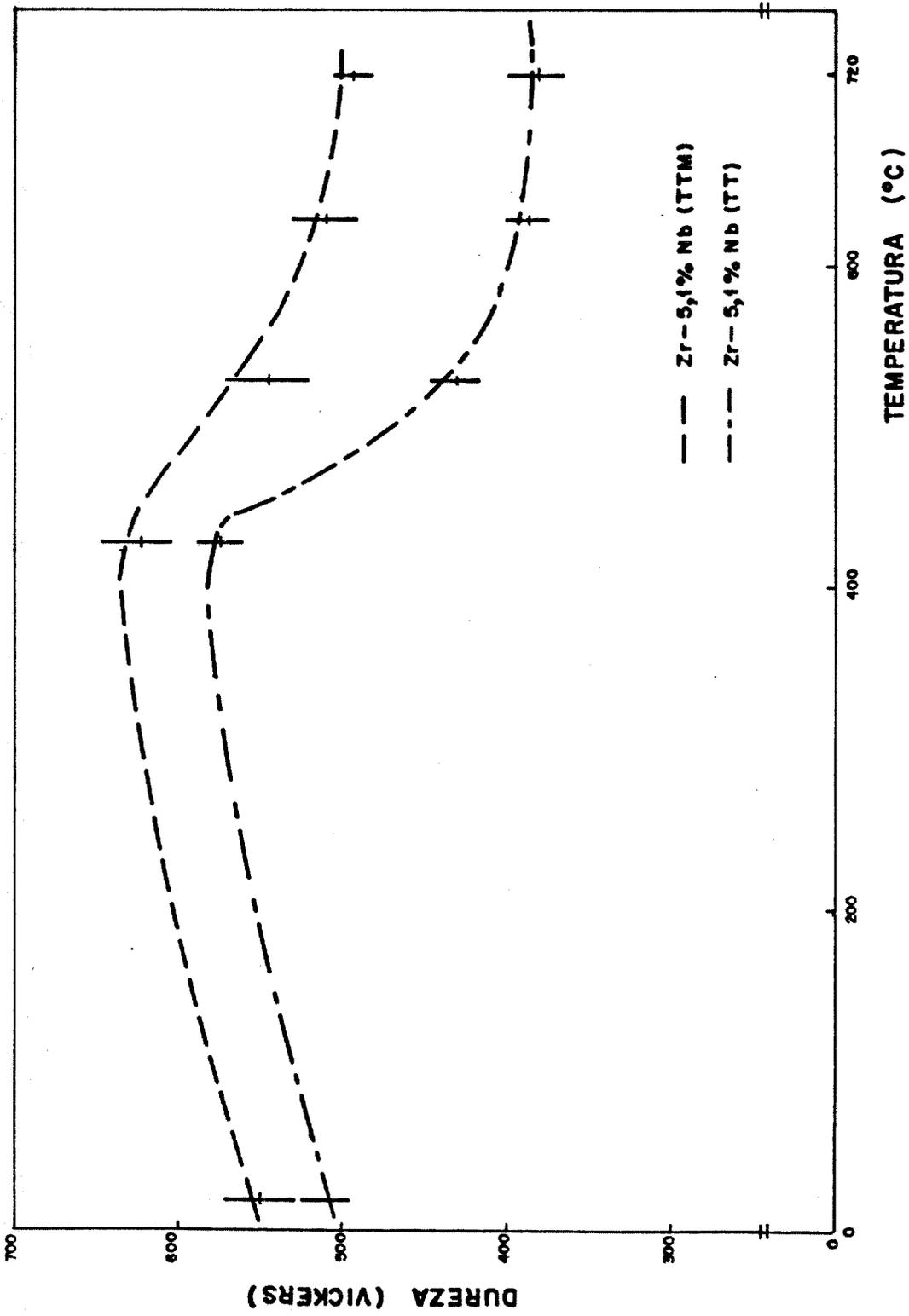


FIGURA IV-8. CURVAS MICRODUREZA VICKERS (HV) - TEMPERATURA DE REVENIMENTO (°C) PARA A LIGA Zr-5,1% Nb TRATADA TERMICA E TERMOMECHANICAMENTE.

para a liga Zr-5,1%Nb do que para a liga Zr-2,5%Nb.

Os valores de microdureza da liga Zr-2,5% Nb obtidos neste trabalho estão apresentados na tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Valores de microdurezas em função dos tratamentos de revenimento.

TRATAMENTO	TÉRMICO		TERMOMECÂNICO	
	Zr-2,5%Nb	Zr-5,1%Nb	Zr-2,5%Nb	Zr-5,1%Nb
têmpera- água	298,3 <sub>±</sub> 10,8	510,7 <sub>±</sub> 14,1	352,6 <sub>±</sub> 9,7	550,2 <sub>±</sub> 18,8
470 ou 430°C	315,7 <sub>±</sub> 11,7	575,8 <sub>±</sub> 9,7	353,1 <sub>±</sub> 12,2	623,1 <sub>±</sub> 24,4
570 ou 530°C	303,6 <sub>±</sub> 10,5	424,9 <sub>±</sub> 13,2	326,0 <sub>±</sub> 11,5	543,6 <sub>±</sub> 25,6
630°C	300,5 <sub>±</sub> 14,7	386,3 <sub>±</sub> 12,1	315,2 <sub>±</sub> 12,2	507,2 <sub>±</sub> 21,7
720°C	277,4 <sub>±</sub> 14,7	378,6 <sub>±</sub> 17,8	328,0 <sub>±</sub> 10,9	488,4 <sub>±</sub> 8,2

Estes valores estão um pouco maiores do que os valores obtidos por Sabol (39) e Willians (51) em condições metalúrgicas quase idênticas. Segundo os trabalhos de Sabol (39), Willians (51) e Banerjes (9), o excesso do teor de oxigênio acarreta um endurecimento adicional na liga Zr-Nb. Mas foi determinado pela análise química, que o teor de oxigênio

nio pode estar um pouco abaixo (considerados os erros analíticos) do limite permitido pela especificação ANSI/ASTM- B-351-73 (8). Portanto este endurecimento adicional deve ter sido acarretado pelos precipitados  $\beta_1$  e  $\beta_2$  e pelos tratamentos térmicos e termomecânicos adequados.

#### IV.3.2. CURVAS TENSÃO - DEFORMAÇÃO

Os efeitos dos precipitados  $\beta_1$  e  $\beta_2$  nas curvas tensão-deformação das ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1%Nb designadas RECOZIDAS (item III.3.2.1), estão apresentados nas figuras IV.9 e IV.11, respectivamente. Observa-se que a tensão de escoamento de ambas as ligas com precipitados  $\beta_2$  são maiores do que aquelas com os precipitados  $\beta_1$ . (daqui por adiante, "os precipitados  $\beta_1$ " e "os precipitados  $\beta_2$ " serão designados apenas por  $\beta_1$  e  $\beta_2$ ). O limite de resistência da liga Zr-2,5%Nb com  $\beta_2$  é maior do que aquela com  $\beta_1$ ; mas o limite de resistência da liga Zr-5,1%Nb com  $\beta_1$  é maior do que aquela com  $\beta_2$ . A elongação das ligas com  $\beta_1$  mostrou-se maior do que aquela correspondente as ligas com  $\beta_2$ .

Os efeitos de  $\beta_1$  e  $\beta_2$  nas curvas tensão-deformação das ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1%Nb, designadas LAMINADAS (item III.3.1), estão apresentados nas figuras IV.10 e IV.12, respectivamente. Observa-se que a tensão de escoamento de ambas as ligas com  $\beta_2$  são maiores do que aquelas correspondentes as ligas com  $\beta_1$ . Os limites de resistência da li-

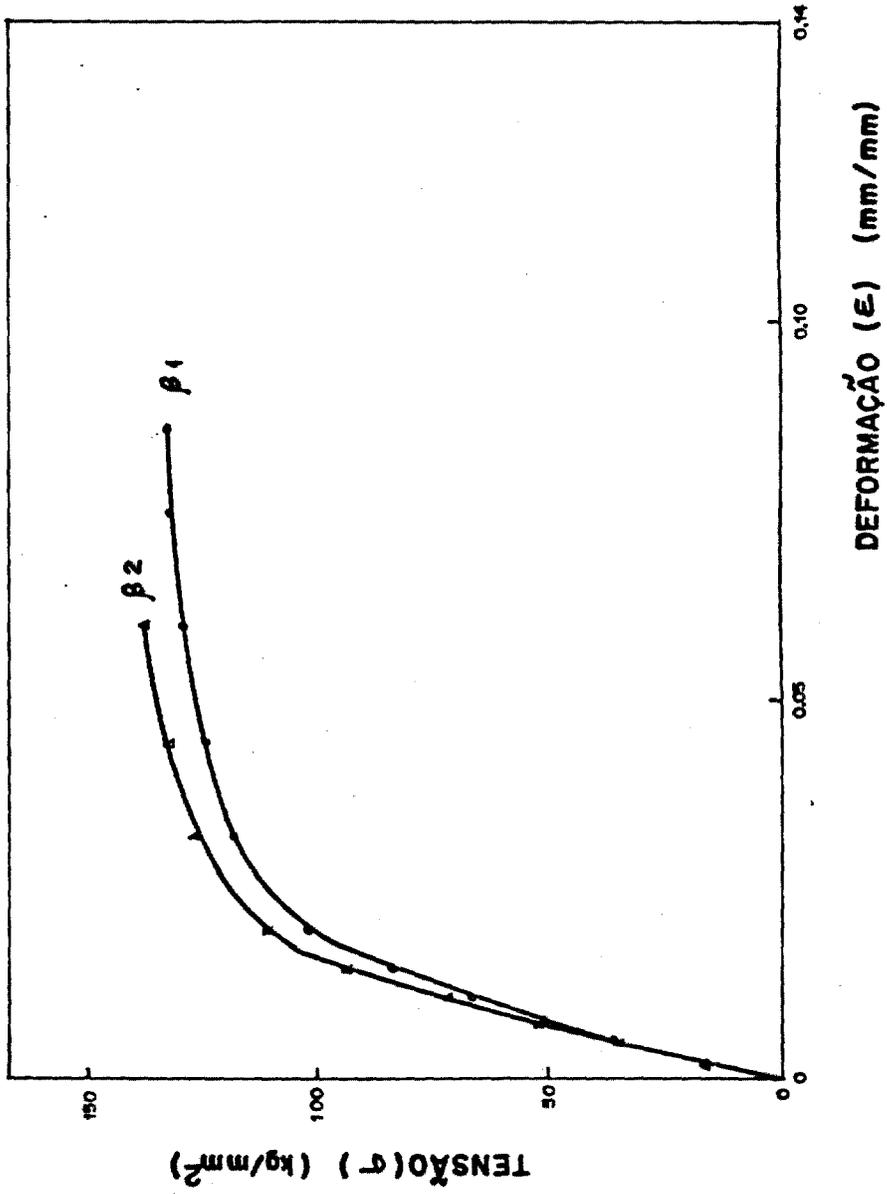


FIGURA IV-9. CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA A LIGA Zr-2,5% Nb TRATADAS TERMICAMENTE COM PRECIPITADOS  $\beta_1$  E  $\beta_2$ .

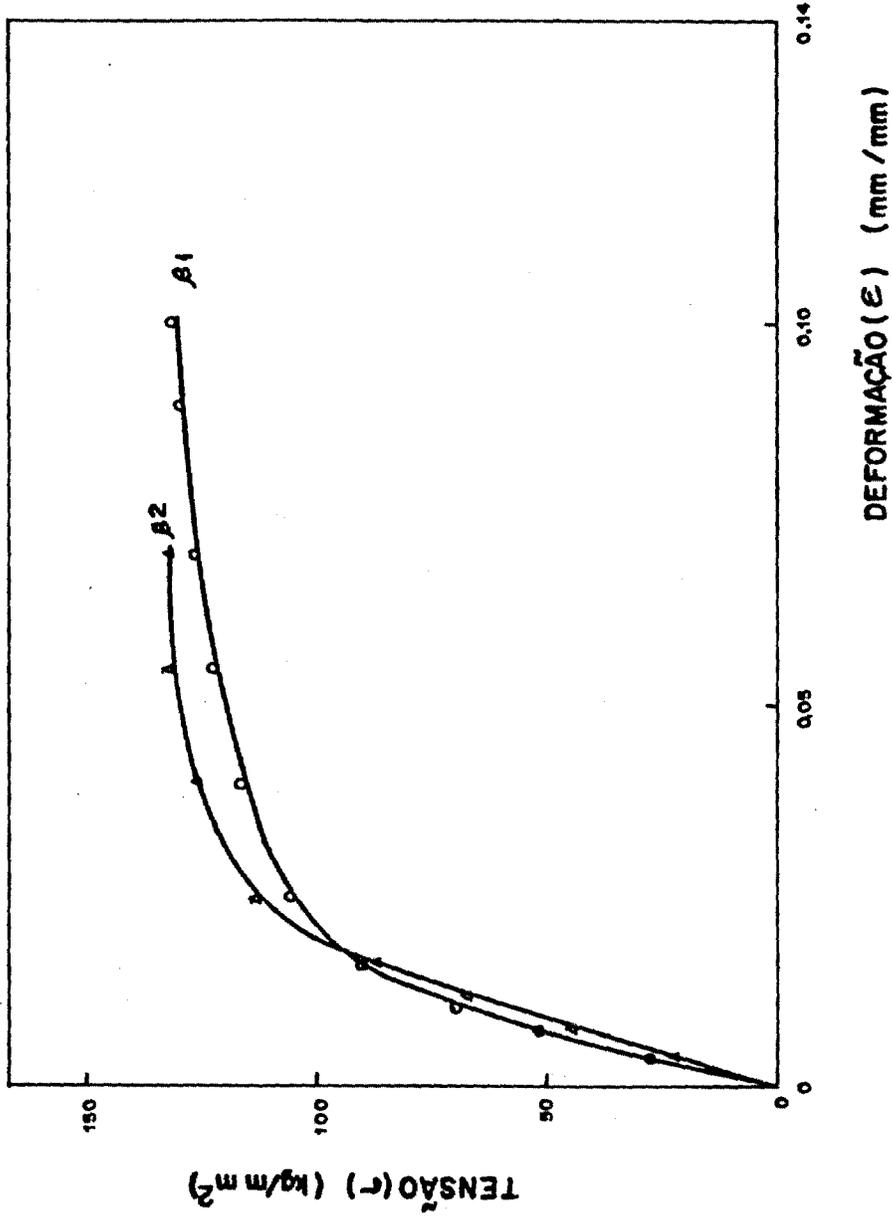


FIGURA IV - 10 CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA A LIGA Zr-2,5%Nb TRATADAS TERMOMECANICAMENTE COM PRECIPITADOS  $\beta_1$  E  $\beta_2$ .

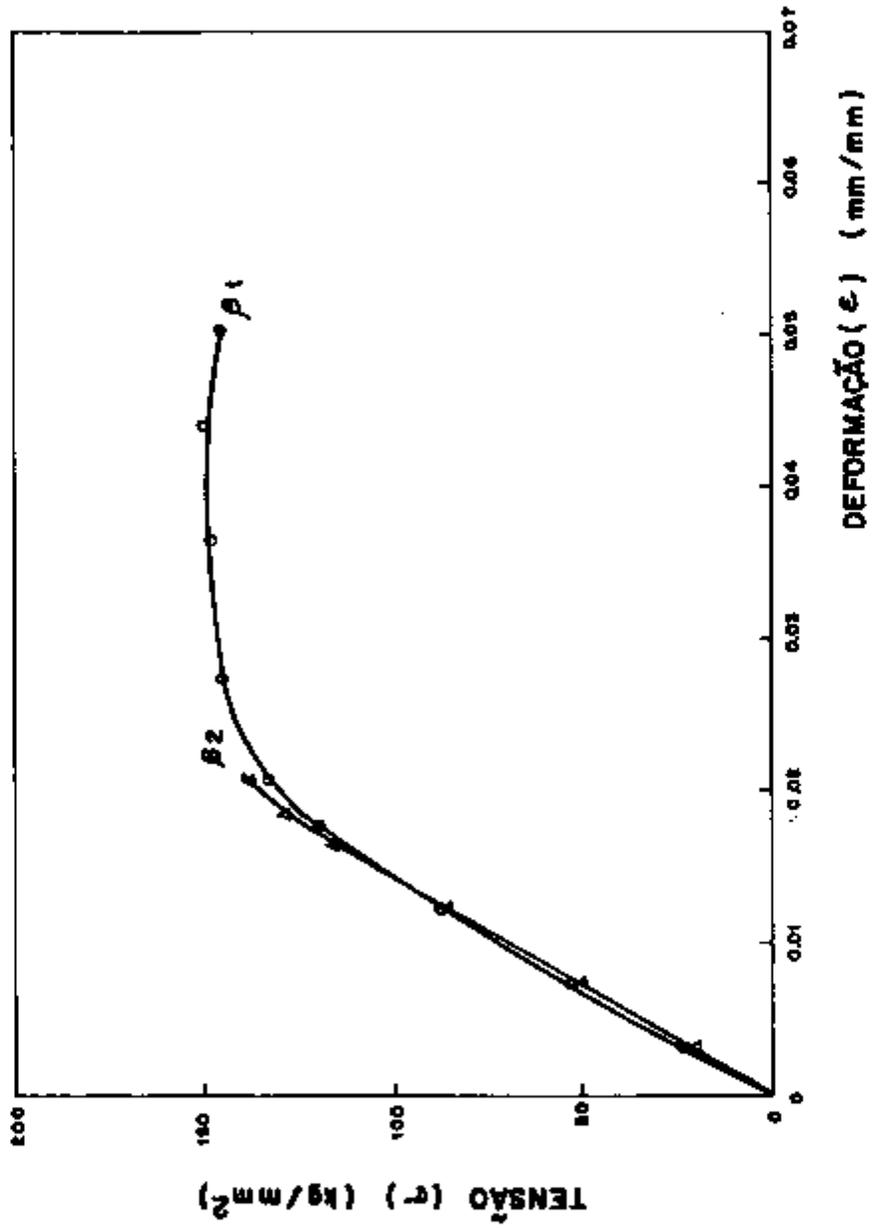


FIGURA IV-11 CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA A LIGA Zr-5,1%Nb TRATADAS TERMICAMENTE COM PRECIPITADOS  $\beta_1$  E  $\beta_2$ .

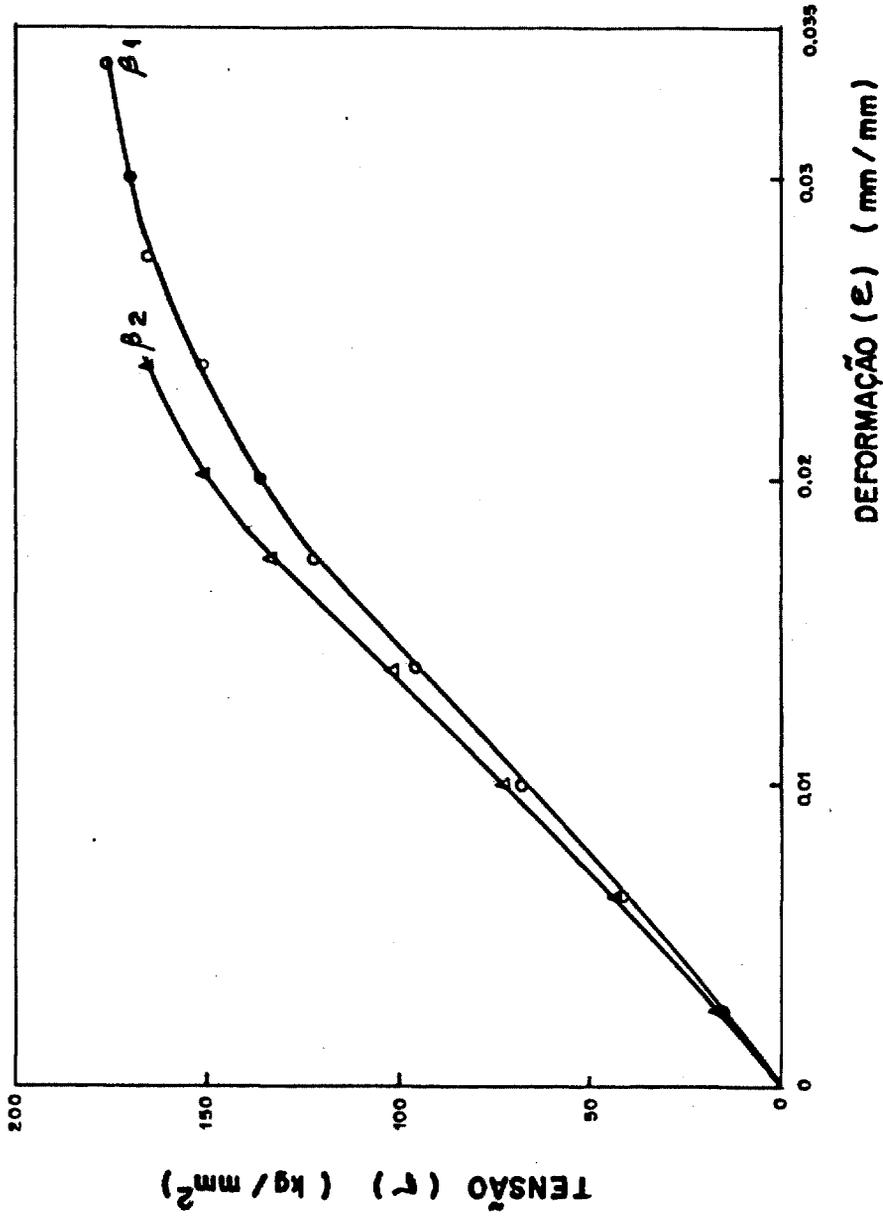


FIGURA IV-12 CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA A LIGA Zr-5,1% Nb TRATADAS TERMOMECANICAMENTE COM PRECIPITADOS β<sub>1</sub> E β<sub>2</sub>.

ga Zr-2,5%Nb são aproximadamente iguais, tanto para  $\beta_1$ , quanto para  $\beta_2$ ; mas o limite de resistência da liga Zr-5,1%Nb com  $\beta_1$  mostrou ser maior do que aquela com  $\beta_2$ . Também, as / elongações das ligas com  $\beta_1$  evidenciaram-se maiores do que / aquelas correspondentes a ligas com  $\beta_2$ .

Os valores da tensão de escoamento aumentam com o teor de Nb e/ou com o tratamento termomecânico.

Os valores dos limites de resistência da liga Zr-5,1% Nb com  $\beta_1$ , tanto denominada LAMINADA, quanto RECOZIDA, mostraram-se maiores que aquelas correspondentes a ligas com  $\beta_2$ .

Na liga Zr-2,5%Nb, o limite de resistência da liga tratada termomecanicamente com  $\beta_1$  mostrou ser / maior do que aquela com  $\beta_2$ ; mas a liga tratada termicamente com  $\beta_2$  mostrou ser maior do que aquela com  $\beta_1$ .

Notou-se que o efeito do tratamento termomecânico mostra-se mais acentuado na liga Zr-5,1%Nb do que na liga Zr-2,5%Nb.

Os valores dos limites de escoamento, limites de resistência e elongação, estão apresentados na tabela IV.3.

Tabela IV.3. Valores dos limites de escoamento, limites de resistência e alongação total, obtidos dos ensaios de compressão das ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1%Nb.

Liga	Tratamento térmico e/ou termomecânico	$\sigma_y$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_R$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon$ (%)
Zr-2,5%Nb	T T -	76,0	133,0	8,6
	T T -	86,0	139,0	6,0
	TT M-	84,0	135,0	10,2
	TT M-	90,0	135,0	7,1
Zr-5,1%Nb	TT -	120,0	150,0	4,9
	TT -	130,0	137,0	2,1
	TT M-	136,0	176,0	3,4
	TT M-	153,0	165,0	2,3

Os valores de tensão de escoamento e limite de resistência obtidos (tabela IV.3), são maiores do que os valores obtidos por Ellis (17) (tabela I.5), e do que aqueles / constantes da especificação ANSI/ASTM B-351-73 (8) (tabela I.4) para condições metalúrgicas similares; mas os valores de alongação mostraram-se menores do que aqueles obtidos por Ellis(17) e do que os estabelecidos na especificação ANSI/ASTM B-351-73 (8).

Estes altos valores de tensão de escoamento e limite de resistência, e os baixos valores de elongação, podem ser devidos aos precipitados  $\beta_1$  e  $\beta_2$  e aos tratamentos termomecânicos realizados.

#### IV.3.3. FRACTOGRAFIA

Os materiais estruturais de alta resistência e alta tenacidade tais como o titânio e o aço apresentam frequentemente fraturas por coalescência de microporos mais esmagamento (5).

Dos mecanismos de fratura, a forma mais comum é a ocorrência da mesma por coalescência de microporos em numerosos sítios à frente da trinca principal e a subsequente ligação desta região pela ruptura. Este tipo de fratura ocorre frequentemente em metais de duas fases tais como / ligas de Ti, onde uma fase é susceptível à fratura por esmagamento.

A fratura dútil é facilmente identificada com o microscópio eletrônico de varredura, por causa dos "dimples" que são bem característicos em comparação aos outros tipos de fraturas. Microporos iniciam-se nas interfaces entre a matriz e partículas tais como carbeto, precipitados, inclusões e imperfeições como microporosidades e microtrincas. Eles crescem em condições de tensões triaxiais à frente

das pontas de trincas e expandem até coalescerem, formando / cavidades hemisferoidais que são conhecidas como "dimples" / ( 5 I).

As figuras IV. 13 e 14, mostram as sur/ perfícies de fraturas da liga Zr-2,5%Nb, tratada termicamen- te com precipitados  $\beta_1$ ; seus aumentos são de 500 e 1000 ve - zes respectivamente.

A figura IV.15 mostra a superfície de fratura da liga Zr-2,5%Nb, tratada termomecanicamente com / precipitados  $\beta_1$ , e o seu aumento é de 2000 vezes.

As figuras IV.16 e 17 mostram as super- fícies de fraturas da liga Zr-5,1%Nb, tratada termicamente / com precipitados  $\beta_2$ ; seus aumentos são de 500 e 1000 vezes, respectivamente.

A figura IV.18 mostra a superfície de / fratura da liga Zr-5,1% Nb, tratada termomecanicamente com / precipitados  $\beta_2$ , e o seu aumento é de 2000 vezes. Todas as fi- guras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As figuras IV.13, 14, 16 e 17 mostram a mistura dos mecanismos de fratura que são clivagem ou esnaga- mento (tearing) e com formação de cavidades hemisferoidais / ("dimples"); a quantidade e o tamanho das cavidades hemisfe -



Figura IV.13

Superfície de fratura da liga Zr-2,5Nb tratada termicamente com precipitados  $\beta_1$ .

Aumento: 500 X.

Figura IV.14

Idem figura IV.13

Aumento: 1000 X.



Figura IV.15

Aspecto de fratura da liga Zr-2,5Nb tratada termomecânica / com precipitados  $\beta_1$ .

Aumento: 2000 X.



Figura IV.16

Superfície fraturada da liga  
Zr- 5,1%Nb, tratada termica-  
mente com precipitados  $\beta_2$  .  
Aumento: 500 X.



Figura IV. 17

Idem figura IV. 16  
Aumento: 1000 X.

Figura IV.18

Aspecto de fratura da liga Zr-  
5,1%Nb, tratada termomecanica-  
mente com precipitados  $\beta_2$  .  
Aumento: 2000 X.



roidais presentes variam de acordo com as condições metalúrgicas de preparação e com o teor de nióbio das ligas.

As figuras IV.15 mostram as concavidades hemisferoidais obtida na liga Zr-2,5%Nb.

A figura IV. 18 mostra uma superfície / de fratura essencialmente de clivagem, com um pequeno princípio de formação de "dimples".

Comparando-se as superfícies fraturadas das ligas Zr-2,5%Nb com as das ligas Zr-5,1%Nb, podemos notar uma maior incidência de formação de concavidades hemisferoidais nas ligas de Zr-2,5%Nb; as ligas de Zr-5,1%Nb apresentam mecanismos de fratura essencialmente de clivagem.

Portanto a maior ductilidade da liga / Zr-2,5%Nb está associada a maior incidência de formação de "dimples" (concavidades hemisferoidais); a maior fragilidade da liga Zr-5,1%Nb está associado ao mecanismo de fratura essencialmente de clivagem, apresentado pela mesma.

### IV.3. VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

#### IV.3.1. CURVAS GANHO DE PESO X TEMPO

Os resultados de velocidade de oxidação

estão dados em ganho de peso por unidade de área superficial ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) obtidos nos ensaios termo-gravimétricos para as amostras das ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1%Nb, fundidas e homogeneizadas.

A figura IV.19 mostra a influência da temperatura na velocidade de oxidação da liga Zr-2,5%Nb, à pressão de 1 atmosfera de oxigênio ( $\approx 705 \text{ mm Hg}$ ), para um fluxo de 0,3 l/min. Nota-se que a velocidade de oxidação aumenta com o aumento da temperatura; o ganho de peso por unidade de área superficial mantém-se praticamente constante em relação ao tempo, para os ensaios realizados à temperaturas de 400 e 500°C, tornando-se cada vez mais acentuado com a temperatura.

A figura IV.20 mostra a influência da temperatura na velocidade de oxidação da liga Zr-5,1%Nb, à pressão de 1 atmosfera de oxigênio ( $\approx 705 \text{ mm Hg}$ ), para um fluxo de 0,3 l/min. As observações feitas no parágrafo anterior são válidas para a liga Zr-5,1%Nb.

Comparando-se a figura IV.19 com a IV.20, pode-se notar que a velocidade de oxidação aumenta com o aumento do teor de Nb, isto é, o ganho de peso por unidade de área da liga Zr-5,1%Nb é sensivelmente maior do que o da liga Zr-2,5%Nb, para temperaturas iguais. Esta diferença da velocidade de oxidação aumenta com o aumento da temperatura de ensaio.

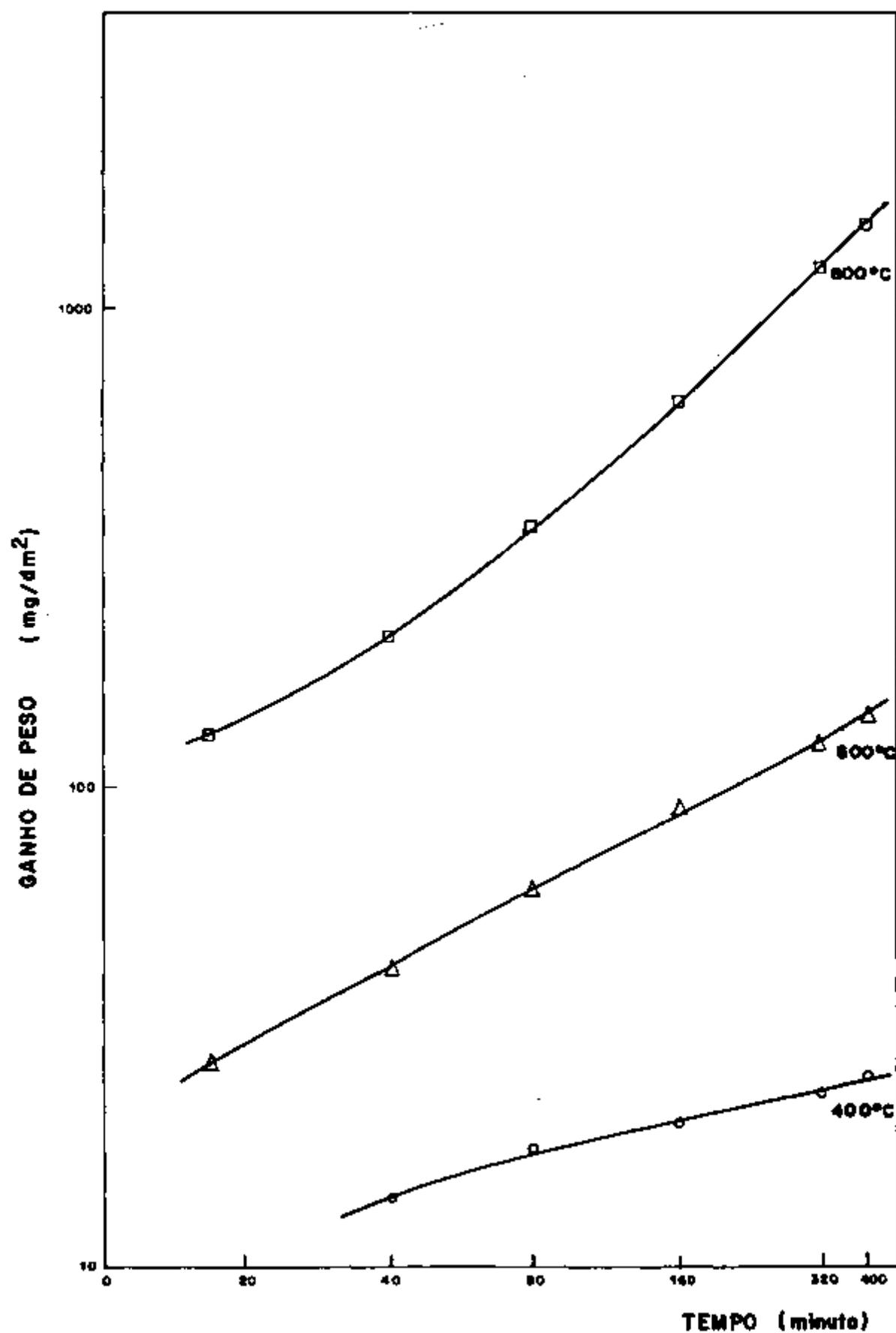


FIGURA IV-10 VELOCIDADES DE OXIDAÇÃO DA LIGA Zr-2,5%Nb, FUNDIDO E HOMOGENEIZADO (1000°C P/80R), ÀS TEMPERATURAS DE 400, 600 E 800°C, PARA FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO.

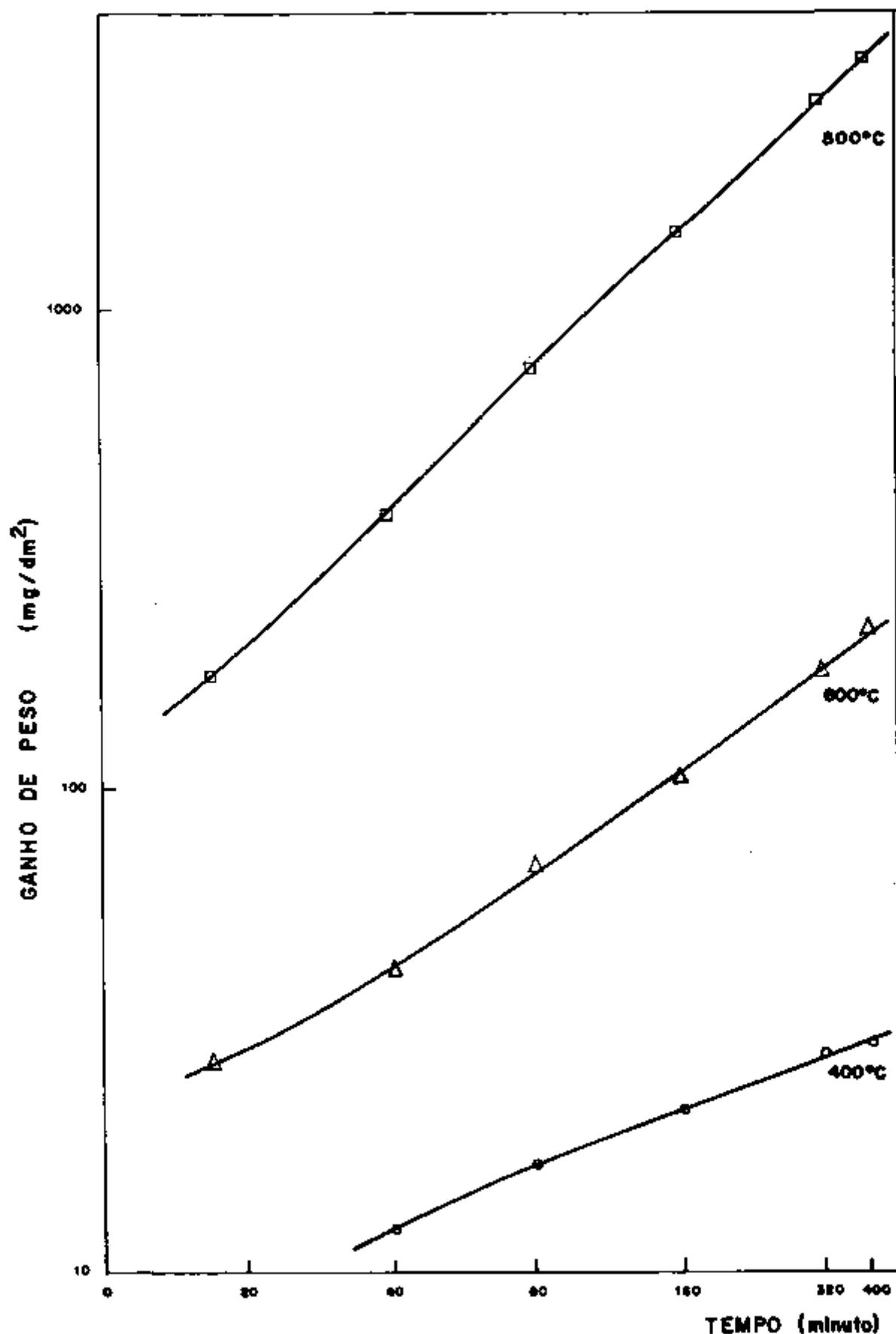


FIGURA IV-20 VELOCIDADES DE OXIDAÇÃO DA LIGA Zr-5,1%Nb, FUNDIDO E HOMOGENEIZADO (1000°C P/ 60N), ÀS TEMPERATURAS DE 400, 600 E 800°C, PARA FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO.

#### IV.3.2. METALOGRAFIA

Os resultados metalográficos estão mostrados nas figuras de IV.21 a IV.28. Foram obtidas micrografias das superfícies dos óxidos e das interfaces metal-óxido das ligas Zr-2,5%Nb e Zr-5,1%Nb. As amostras foram polidas / somente em papel abrasivo de SiC de números 180 a 600, pois / este trabalho visa mostrar a espessura das camadas dos óxi - dos formados e compará-las para uma liga e outra. Todas as / micrografias foram obtidas por meio de microscopia ótica.

A figura IV.21 mostra a superfície de / óxido, da liga Zr-2,5%Nb, formada a  $400^{\circ}\text{C}$  sob uma atmosfera de oxigênio, durante 400 min.; o seu aumento é de 100X.

A figura IV.22 mostra a superfície de / óxido, da liga Zr-2,5%Nb, formada a  $800^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de / oxigênio durante 400 min.; o seu aumento é de 100X.

A figura IV.23 mostra a interface metal -óxido, da liga Zr-2,5%Nb, obtida do ensaio realizado a  $600^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de oxigênio, durante 400 minutos; seu aumen - to é de 500X. A espessura da camada de óxido formado é de / aproximadamente 0,0140 mm.

A figura IV.24 mostra a interface metal- óxido, da liga Zr-2,5%Nb, obtida do ensaio feito a  $800^{\circ}\text{C}$  sob uma atmosfera de oxigênio durante 400 minutos; seu aumento é de 100X. A espessura da camada de óxido formada é de apro - ximadamente 0,1433 mm.

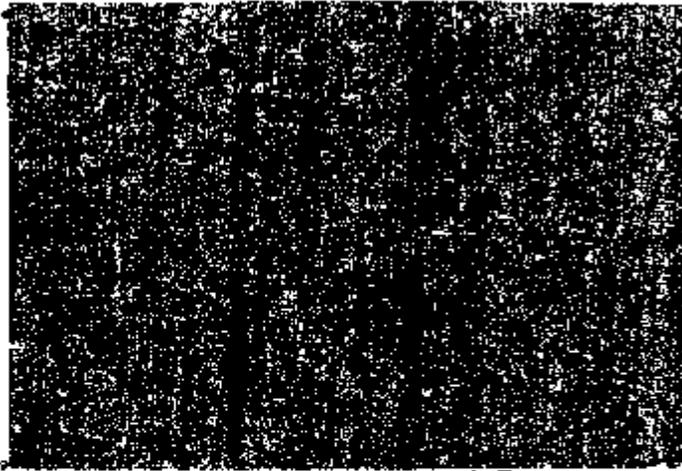


Figura IV.21

Aspecto da superfície de óxido formada, durante - 400 min. a  $400^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, na liga Zr - 2,5%Nb. Aumento: 100X.

Figura IV. 22

Aspecto da superfície de óxido formada, durante - 400 min. a  $800^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, na liga Zr- 2,5%Nb. Aumento: 100X.



Figura IV.23

Camada de óxido formada , durante 400 min. a  $600^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, na/ liga Zr-2,5%Nb. A espessu ra da camada de óxido for mada é da ordem de 0,0140 mm. Aumento: 500X.



Figura IV. 24

Camada de óxido formada, durante 400 min. a 800°C e 1 atm. de oxigênio, na liga Zr-2,5%Nb. A espessura da camada de óxido formada é da ordem de / 0,1433 mm, Aumento: 100X



Figura IV.25

Aspecto da superfície de / óxido formada, durante 400 min. a 400°C e 1 atm. de / oxigênio, na liga Zr-5,1% Nb. Nota-se a formação de / óxidos esbranquiçados. Au- mento: 100X

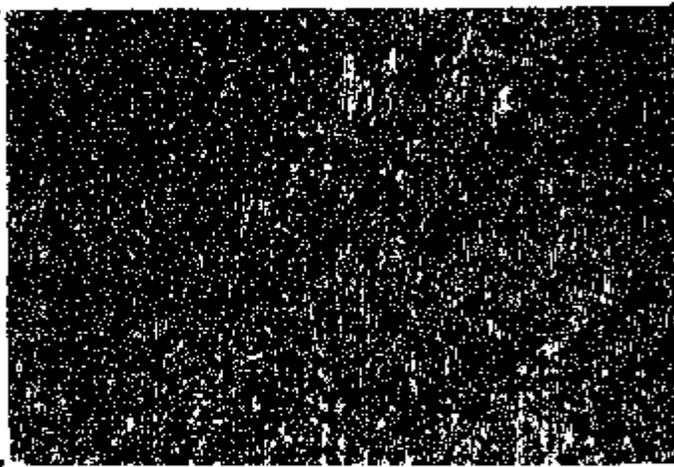


Figura IV. 26

Aspecto da superfície de óxi do formada, durante 400 min. a 800°C e 1 atm. de oxigênio, na liga Zr-5,1% Nb. Aumento: 100X.





Figura IV. 27

Camada de óxido formada, durante 400 min. a  $600^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, na liga Zr-5,1%Nb. A espesura da camada de óxido/ é da ordem de 0,0342 mm. Aumento: 500X

Figura IV.28

Camada de óxido formada, durante 400 min. a  $800^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, na liga Zr-5,1% Nb. A espesura da camada de óxido/ formada é da ordem de / 0,3256 mm. Aumento: 100X.



A figura IV.25 mostra a superfície de /  
óxido da liga Zr-5,1%Nb, formada a 400<sup>o</sup>C sob uma atmosfera /  
de oxigênio, durante 400 minutos.; o seu aumento é de 100X.

A figura IV.26 mostra a superfície de /  
óxido, da liga Zr-5,1%Nb, formada a 800<sup>o</sup>C sob uma atmosfera/  
de oxigênio, durante 400 minutos; o seu aumento é de 100X.

A figura IV.27 mostra a interface metal  
-óxido, da liga Zr-5,1%Nb, obtida do ensaio realizado a /  
600<sup>o</sup>C sob uma atmosfera de oxigênio durante 400 minutos; seu  
aumento é de 500X. A espessura da camada de óxido formada é  
de aproximadamente 0,0342 mm.

A figura IV.28 mostra a interface metal  
-óxido, da liga Zr-5,1%Nb, obtida do ensaio realizado a /  
800<sup>o</sup>C sob uma atmosfera de oxigênio, durante 400 minutos; seu  
aumento é de 100X. A espessura da camada de óxido formada é /  
de aproximadamente 0,3256 mm.

Comparando-se as figuras IV.21 com IV.25,  
podemos notar que a liga 5,1%Nb apresenta oxidação mais inten  
sa e mais esbranquiçada do que a liga Zr-2,5%Nb, que está de /  
acordo com os trabalhos de Sabol (40) e Urquhart (46).

As camadas de óxidos da liga Zr-5,1%Nb -  
apresentaram-se bem mais espessas do que aquelas corresponde  
ntes a liga Zr-2,5%Nb, para as mesmas temperaturas de ensaios.  
Também, as espessuras das camadas de óxidos aumentam com a /  
temperatura.

## V. CONCLUSÕES

1. As ligas obtidas satisfazem as especificações ANSI/ASTM B-350-73 e ANSI/ASTM B-351-73, e nesse contexto podem ser consideradas como de qualidade satisfatória .
2. Os tamanhos de grão de fase  $\beta$  Zr variam de 6,5 a 8  $\mu\text{m}$  , do centro para a periferia do lingote, respectivamente.
3. Os valores de microdureza aumentam com o teor de Nb e/ou com o tratamento termomecânico. Também os valores de microdureza dos precipitados  $\beta_2$  são maiores do que os correspondentes a  $\beta_1$  .
4. Os valores da tensão de escoamento aumentam com o teor de Nb e/ou com o tratamento termomecânico. A tensão de escoamento de ambas as ligas com precipitados  $\beta_2$  são maiores do que / aquelas correspondentes as ligas com  $\beta_1$  .
5. Os valores dos limites de resistência da liga Zr-5,1%Nb com  $\beta_1$  mostraram-se maiores que aquelas correspondentes a ligas com  $\beta_2$  . As elongações das ligas com  $\beta_1$  evidenciaram-se / maiores do que aquelas correspondentes a ligas com  $\beta_2$  .
6. O efeito do tratamento termomecânico mostra ser mais acentuado na liga Zr-5,1%Nb do que na liga Zr-2,5%Nb.

7. A maior ductilidade da liga Zr-2,5%Nb está associada a maior incidência de formação de "dimples" (concauidades hemisfe - roidais); a maior fragilidade da liga Zr-5,1%Nb está asso ciada ao mecanismo de fratura essencialmente de clivagem, / apresentado pela mesma.
  
8. As camadas de óxidos da liga Zr-5,1%Nb apresentaram-se bem/ mais espessas do que aquelas correspondentes a liga Zr-2,5% Nb, para as mesmas temperaturas de ensaios. Também as espes suras das camadas de óxidos aumentam com a temperatura.

Material assim produzido vai ser utilizado para cápsulas/ para irradiações de microesferas no IEA-R1.

#### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um estudo mais profundo e para se ter maiores informações sobre a liga Zr-Nb obtida, sugere-se:

1. Realizar análise química completa.
  
2. Fazer as análises das fases constituintes com auxílio de / difratometria por raio-X e/ou por microscópio eletrônico de transmis<sub>ão</sub> são.
  
3. Realizar ensaios de fluência, pois esta é um dos parâmetros

que deve ser conhecido, principalmente para materiais encamisantes.

4. Também fazer caracterização metalúrgica da liga após irradiação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMBARTSUMYAM, R.S.; KISELEV, A.A.; GREBENNIKOV, R.V.; /  
MYSHKIN, V.A.; TSUPRUM, L.J.; NIKULINA, A.F. Mechanical  
properties and corrosion resistance of zirconium and /  
its alloys in water, steam and gases at high temperatu-  
res. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy  
: proceedings of the 2 nd international conference /  
on ... held in Geneva, 1-13 September, 1958, v.5: Pro -  
perties of reactor materials. Geneva, 1958. p. 12-33.
  
2. AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE. Metals /  
Handbook: Properties and selection, vol. 1, 8 ed. Metals  
Park, Ohio, ASM, 1961.
  
3. AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE. Metals /  
Handbook: Atlas of microstructure, vol. 7. 8 ed. Metals  
Park, Ohio, ASM, 1972.
  
4. AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE. Metals /  
Handbook: Metallograph, structures and phase diagrams ,  
vol.8. 8 ed. Metals Park, Ohio, ASM, 1973.
  
5. AMERICAN SOCIETY FOR METALS HANDBOOK COMMITTEE. Metals /  
Handbook: Fractography and atlas of fractographs, vol.9  
8 ed. Metals Park, Ohio, ASM, 1974.

6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard /  
methods of compression testing of metallic materials at  
room temperature. (ANSI/ASTM E 9-77). In: 1978 ANNUAL /  
book of ASTM standards, part 10: Metals - physical, /  
mechanical, corrosion testing. p. 181-9.
  
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard /  
specification for zirconium and zirconium alloys ingots/  
for nuclear application. (ANSI/ASTM B 350-73). In: 1979  
ANNUAL book of ASTM standards, part 8: Nonferrous metals  
- niquel, lead, tin alloys: precious, primary, reactive /  
metals. p. 248-51.
  
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard /  
specification for hot rolled and cold-finished zirconium  
and zirconium alloy bars, rod, and wire for nuclear /  
application. (ANSI/ASTM B 351-73) In: 1979 ANNUAL book /  
of ASTM standards, part 8: Nonferrous metals' niquel, /  
lead, tin alloys: precious, primary, reactive metals. p.  
252-8.
  
9. BANERJEE, S.; VIJAYAKAR, S.J.; KRISHNAN, R. Precipitation  
in zirconium-niobium mastensites. J. nucl. Mater., 62 :  
229-39, 1976.
  
10. BETHUNE, I.T. & WILLIAMS, C.D. The + boundary in /  
the Zr- Nb system. J. nucl. Mater., 29: 129-32, 1969.

11. BOULTON, J. Current knowledge of zirconium alloys for reactor usage. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada Ltd., Jun. 1969 ( AECL-3365 ).
12. CAMERON, D.J. & DUCAN, R.G. On the existence of a memory effect in hydride precipitation in cold-worked Zr-2,5% Nb. J. nucl. Mater. 68: 340-4, 1977.
13. CHEADLE, B.A.; ELLS, C.E.; VANDER KUUR. Plastic instability in irradiated Zr-Sn and Zr-Nb alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p. 249-62 (ASTM Special Technical Publication 551).
14. CURTIS, R.E. & DRESSLER, G. Effect of thermomechanical processing and heat treatment on the properties of Zr-3Nb-1Sn strip and tubing. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p. 104-28. ( ASTM Special Technical Publications 551).
15. DOMAGALA, R.F. & Mc PHERSON, D.J. Zr-Cb diagram. J. Metals, 619-20, 1956. apud LUNDIN C.E. & COX, R.H. The determination of the equilibrium phase diagram, Zr-Nb. In: KLEPFER, H.H. comp. Zirconium alloy development :

- proceedings of the USAEC symposium on ... Castlewood, / Pleasanton Calif. 12-14 November, 1962. San Jose, Calif. General Electric. Vallecitos Atomic Laboratory, 1962. V. 1, p. 9.0-9.36 ( GEAP-4089).
16. ELLS, C.E.; DALGAARD, S.B.; EVANS, W.; THOMAS, W.R.  
Development of zirconium- niobium alloys. In: UNITED / NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 3 th international conference on ... held in Geneva, 31 August - 9 September, 1964, v.9: Reactor materials. New York, 1965. p. 91-101.
17. ELLS, C.E. Deformation of irradiated zirconium- niobium / alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, / Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24/ August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p.311-27. (ASTM Special Technical Publication 551).
18. HEHEMANN, R.F. Transformations in Zr-Nb alloys. Pleasanton, Calif., General Electric Co., 1962 (GEAP -4089 vol. 1).
19. HILLNER, E. Corrosion of zirconium - base alloys - an / overview In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in the nuclear industry: proceedings of the... Quebec City, Canada, 10-12 Aug. 1976. Philadelphia, Pa. ASTM, 1977. p. 211-35. (ASTM Special Technical Publicati on 633 ).

20. HUNT, C.E.L. & FOOTE, D.E. High temperature strain behavior of zircaloy - 4 and Zr-2,5% Nb fuel sheaths. In : AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium / in the nuclear industry: proceedings of the ... Quebec/ City, Canada, 10-12 Aug. 1976. Philadelphia, Pa. ASTM , 1977. p. 50-65. (ASTM Special Technical Publications / 633 ).
21. IBRAIN, E.F. In reactor creep of Zr-2,5% Nb tub at 570°K. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, / Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM , 1974. p. 249-62 (ASTM Special Technical Publication / 551).
22. IVANOV, O.S. & GRIGOROVICH, V.K. Structure and properties of zirconium alloys. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference on ... held in Geneva, 1-13 September, 1958, v.5: Properties of reactor materials. Geneva, 1958. p. 34-51.
23. JOHNSON, A.B.; LE SURF Jr., J.E.; PROEBSTLE, R.A. Study/ of zirconium alloy corrosion parameters in the advanced test reactor. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND / MATERIALS, Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p. 495-513 (ASTM Special Technical Publication 551).

24. JONAS, J.J.; HERITIER, B.; LUTON, M.J. Anneal hardening /  
and flow softening in beta zirconium - niobium alloys.  
Metall. Trans. A 10: 611-20, 1979.
  
25. KAUFMANN, P.D.; DANIELSON, P.; BAROCH, E.F. Improved /  
metallograph of zirconium alloys. In: AMERICAN SOCIETY /  
FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in nuclear /  
applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland,  
Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974, p. 52-62. (ASTM /  
Special Technical Publication 551).
  
26. KAUFMANN, P.D. & BAROCH, E.F. Potential for improvement /  
of mechanical properties in zircaloy cold-rolled strip/  
and sheet. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERI-  
ALS, Zirconium in nuclear applications: symposium ... /  
21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. /  
ASTM, 1974. p. 129-39. (ASTM Special Technical /  
Publication 551).
  
27. KELLY, A. & NICHOLSON, R.B. Strengthening methods in /  
crystals, London, Applied Science Publishers, 1971.
  
28. KISELEV, A.A., Proceedings, Conference on corrosion of /  
reactor materials held by IAEA at Salzburg, Austria, 4-8  
June 1962, vol.2, p. 67-104 apud HILLNER, E. Corrosion/  
of zirconium base alloys - an overview. In: AMERICAN /  
SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in the /  
nuclear industry: proceeding of the ... Quebec City, /

Canada, 10-12 Aug. 1976. Philadelphia, Pa., ASTM, 1977.  
p. 211-35 (ASTM Special Technical Publication 633).

29. KOHN, E. In reactor creep of Zr-2,5%Nb fuel cladding. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in the nuclear industry: proceedings of the... Quebec City, Canada, 10-12 Aug. 1976. Philadelphia, Pa. ASTM, 1977. p. 407-17 (ASTM Special Technical Publication 633).
30. LE SURF, J.E. & BRYANT, P.E.C. The effect of water chemistry on the oxidation of zirconium alloys under reactor radiation. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada / Ltd., Feb. 1968. (AECL - 2797).
31. LE SURF, J.E. in Applications - related phenomena for zirconium and its alloys, ASTM-STP 458, p. 286-300, 1969. apud HILLNER, E. Corrosion of zirconium - base alloys an/ overview. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in the nuclear industry: proceedings of the ... Quebec City, Canada, 10-12 Aug. 1976. Philadelphia, Pa. / ASTM, 1977. p. 211-35. (ASTM Special Technical Publication 633 ).

32. LUSTMAN, B. & KERZE Jr., F. The metallurgy of zirconium.  
New York, McGraw-Hill, 1955.
33. Mc CLINTOCK, F.A. & ARGON, A.S. Mechanical behaviour of/  
materials. Massachusetts, USA, Addison Wesley, 1966.
34. Mc LEAN, D. Mechanical properties of metals, New York.  
John Wiley & Sons, 1962.
35. MILLER, G.L. Zirconium. London, Butterworths, 1957.
36. PICKLESIMER, M.L. Metalograph. Metallurgy Information /  
Meeting Ames Laboratory, IOWA STATE COLLEGE, May 2,3 /  
and 4, 1956.
37. ROGERS, B.A. & ATKINS, D.F. Zr-Cb diagram. Trans. AIME ,  
203: 1034-40, 1955.
38. SABOL, G.P. Precipitation behaviour in Zr-2,5% wt% Nb /  
alloys. J. nucl. Mater. 34: 142-50, 1970.
39. SABOL, G.P.; Mc DONALD, S.G.; AIREY, G.P. Microstructure  
of the oxide films formed on zirconium - based alloys.  
In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Zirco-  
nium in nuclear applications: symposium ... 21-24 /  
August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM ,  
1974. p. 435-48. (ASTM Special Technical Publication /  
551).

40. SIMPSON, L.A. & PULS, M.P. The effects of stress, temperature and hydrogen content on hydride - induced crack growth in Zr-25, % Nb. Metall. Trans. A 10: 1093-105, 1979.
41. SINHA, T.K. & ASUNDI, M.K. Effect of strain rate and temperature on tensile properties of heat - treated zirconium - 2,5 wt % niobium alloy. J. nucl. Mater. 67: 311-14, 1977.
42. SINHA, T.K. & ASUNDI, M.K. Strain aging in zirconium - 2,5 wt % niobium alloy. J. nucl. Mater. 67: 315-17, 1977.
43. THORPE, W.R. & SMITH, I.O. Creep properties of Zr-1 wt % Nb alloy. J. nucl. Mater. 75: 209-19, 1978.
44. TYZACK, C.; HORST, P.; SLATTERY, G.F.; TROUSE, F.W.; GARLICK, A.; SUMERLING, R.; STUTTARD, A.; VIDEM, K.; LUNDE, L.; WARREN, M.; TOLKSDORF, E.; TARKAPEA, P.; FORSTEN, J. SCANUK: a collaborative programme to develop new zirconium cladding alloys. J. nucl. Mater. 66: 163-86, 1977.

45. URQUHART, A.W. & VERMILYEA, D.A. Characterization of zircaloy oxidation films. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p. 463-78. (ASTM Special Technical Publication 551).
46. VAN SWAM, L.F.P.; KNORR, D.B.; PELLOUX, R.M.; SHEWBRIDGE J.F. Relationship between contractile strain ratio R / and texture in zirconium alloy tubing. Metall. Trans.A 10: 483-7, 1979.
47. WALKER, T.J. & KASS, J.N. Variation of zircaloy fracture/toughness in irradiation. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p. 328-54. (ASTM Special Technical Publication 551).
48. WEBSTER, R.T. Zirconium for nuclear primary steam systems. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Zirconium in nuclear applications: symposium ... 21-24 August, 1973, Portland, Ore. Philadelphia, Pa. ASTM, 1974. p. 5-13. (ASTM Special Technical Publication 551).

49. WEIDINGER, H.G. Status of process and and product control in zircaloy technology for nuclear fuel applications. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quality in nuclear fuel technology: Regional seminar ... Buenos Aires, 19-22 November, 1979.
50. WILLIAMS, C.D. & GILBERT, R.W. Tempered structures of Zr-2,5 wt % Nb alloy. J. nucl. Mater. 18: 161-6, 1966.
51. WINTON, I. & MURGATROYD, R. The effect of variations in composition and heat treatment on the properties of Zr - Nb alloys. Symposium on zirconium and its alloys, Fall Meeting of Electrochemical Society, Buffalo, New York, / p. 358, 1965.