

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

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO  
E SUAS LIGAS**

**Isolda Costa**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
"Mestre em Tecnologia Nuclear".**

**Orientador: Dr. Lalgudi V. Ramanathan**

**São Paulo  
1985**

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E SUAS LIGAS

Isolda Costa

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Lalgudi V. Ramanathan

SÃO PAULO  
1985



*Adieu meus pais*

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

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

Ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Nuclear (PRONUCLEAR) pelo apoio financeiro durante parte do trabalho.

A Jesualdo Luiz Rossi pelo apoio e colaboração.

A Ricardo Watanabe e Denison Angelotti Moraes pela confecção dos desenhos.

A Antônio Soares Gouveia pela indispensável ajuda no processamento dos programas.

A Anacleto Martin de Figueiredo pela leitura e discussão.

Ao Dr. Ângelo Fernando Padilha pelo interesse e incentivo.

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal pelas proveitosas discussões no decorrer da redação.

Ao Dr. Francisco Ambrósio Filho pela participação e apoio durante este trabalho.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela execução e discussão do trabalho de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos colegas de Departamento de Metalurgia Nuclear e em especial a Aldenice Alves Batista, Marlene de Fátima P. Marcelino, Maurício D. M. das Neves, Franz Aparício Ambrósio, Luzinete Pereira Barbosa e Ana Lúcia E. Godoy pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

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

# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E SUAS LIGAS

ISOLDA COSTA

## SUMÁRIO

O comportamento de oxidação do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, bem como a influência da temperatura, meio de oxidação, composição do material, tratamento térmico, tratamento superficial e tamanho da amostra sobre a oxidação desses materiais, no intervalo de temperatura de 350 a 900°C, à pressão atmosférica, foi estudado através de análise termogravimétrica.

Os resultados mostraram que a velocidade de oxidação aumenta com a temperatura, o aumento na velocidade de oxidação das ligas de zircônio sendo considerável à partir de 600°C.

A temperaturas superiores a 500°C, as curvas de oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb apresentaram uma transição na cinética de oxidação, passando esta após transição a cinética mista (parabólica e linear) ou linear. A transição produziu uma alteração nas características do óxido, passando este de escuro, aderente e protetor para branco/cinza, e em alguns casos apresentando trincas e escamação.

Os meios de oxidação estudados foram o oxigênio e o ar, e os resultados mostraram que o ar produz uma maior oxidação que o oxigênio.

Entre os materiais estudados, o zircônio mostrou a me

nor intensidade de oxidação e a liga Zr-2,5% Nb a menor re  
sistência à oxidação.

Os tratamentos térmicos na fase  $\alpha$  produziram os me-  
lhores resultados quanto a resistência à oxidação e os tra-  
tamentos térmicos na fase  $\beta$  resultaram em maior oxidação.

Tratamentos superficiais em soluções aquosas com al-  
ta concentração de ácido fluorídrico, deixam fluoretos so  
bre a superfície e aumentam a velocidade de oxidação do zir-  
cônio e zircaloy-4.

Amostras com grande proporção de área de quinas em  
relação à área total, apresentaram oxidação pronunciada e  
formação de trincas nas regiões de quinas.

# STUDY OF THE OXIDATION BEHAVIOR OF ZIRCONIUM AND ITS ALLOYS

ISOLDA COSTA

## ABSTRACT

The oxidation behavior of zirconium, zircaloy-4 and Zr-2,5% Nb alloy, as well as the influence of temperature, oxidising atmosphere, metal composition, heat treatment, surface treatment and specimen size on the oxidation of these materials in the temperature range 350 - 900°C and at atmospheric pressure have been studied with the aid of thermogravimetry.

The results indicate that oxidation rate increases with temperature and the rate of oxidation of the zirconium alloys was appreciable beyond 600°C.

At temperature higher than 500°C, the oxidation curves of the zirconium alloys revealed a rate transition, the kinetics after transition being either mixed parabolic and linear or linear. The transition produced an alteration in oxide characteristics, from being dark, adherent and protective, to white or grey and revealing at times cracks and scaling.

The oxidation atmospheres were oxygen and air, and the results showed that the extent of oxidation in air was higher than that in oxygen.

Among the metals, zirconium showed a low degree of

oxidation, and the alloy Zr-2,5% Nb the lowest resistance to oxidation.

Specimens heat treated in the  $\alpha$ -phase showed the highest resistance to oxidation, and those heat treated in the  $\beta$ -phase the lowest.

Surface treatments in aqueous solutions containing a high concentration of the fluoride ion, left behind fluorates on the surface and increased the oxidation rates of zirconium and zircaloy-4.

Specimens with a high proportion of corners in relation to the total area, showed a high extent of oxidation giving rise to cracks in the oxide at the corners.

## Í N D I C E

	Pág.
I. INTRODUÇÃO .....	1
I.1. Considerações Gerais .....	1
I.2. Oxidação de Metais .....	3
I.2.1. Interações Gás-Metal .....	4
I.2.2. Difusão de átomos de gás no metal .....	6
I.2.3. Solubilidade sólida do oxigênio no zircônio .....	7
I.2.4. Formação de óxidos .....	8
I.2.5. Óxido de zircônio .....	9
I.3. Fatores que afetam a oxidação do zircônio e suas ligas .....	10
I.3.1. Temperatura .....	10
I.3.2. Meio .....	11
I.3.3. Composição do material .....	12
I.3.4. Tratamento térmico .....	13
I.3.5. Tratamento superficial .....	16
I.3.6. Geometria da amostra .....	19
I.4. Cinéticas de oxidação do zircônio e suas ligas .....	19
I.4.1. Zircônio .....	21
I.4.1.1. Região de película fina .....	21
I.4.1.2. Região intermediária .....	22
I.4.1.3. Região de película escura ...	22
I.4.1.4. Região pós-transição .....	23

	Pág.
I.4.2. Zircalloys .....	24
I.4.2.1. Região de película fina .....	25
I.4.2.2. Região intermediária .....	25
I.4.2.3. Região de película escura ...	26
I.4.2.4. Região pós-transição .....	26
I.4.3. Ligas zircônio-nióbio .....	27
I.4.4. Transição na oxidação do zircônio e suas ligas .....	28
I.5. Morfologia do óxido de zircônio .....	28
I.6. Textura do óxido de zircônio .....	29
I.7. Objetivos do trabalho .....	30
II. MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
II.1. Materiais .....	31
II.2. Tratamentos térmicos .....	31
II.2.1. Recozimento .....	31
II.2.2. Têmpera em água .....	33
II.2.3. Resfriamento lento no forno .....	33
II.2.4. Revenimento .....	33
II.3. Tratamentos superficiais .....	34
II.3.1. Decapagem química .....	34
II.3.2. Polimento .....	34
II.4. Medidas de rugosidade .....	35
II.5. Ensaio termogravimétricos .....	35
II.6. Avaliação da espessura média do óxido .....	37

II.7. Caracterização microestrutural .....	37
II.7.1. Metalografia .....	37
II.7.2. Microscopia óptica e eletrônica de varredura .....	38
II.7.3. Difração de raios-X .....	38
II.7.4. Microsonda .....	39
II.7.5. Microscopia eletrônica de transmiss- são .....	39
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
III.1. Efeito da temperatura .....	40
III.2. Efeito do meio oxidante .....	42
III.3. Efeito da composição do material .....	47
III.4. Efeito do tratamento térmico .....	51
III.5. Efeito do tratamento superficial .....	64
III.6. Efeito do tamanho da amostra .....	69
III.7. Reprodutibilidade dos ensaios .....	73
III.8. Cinéticas de oxidação .....	73
III.8.1. Região de baixa espessura de óxido .....	76
III.8.2. Região de espessura intermediária de óxido .....	79
III.8.3. Região de óxido espesso .....	80
III.8.4. Região pós-transição .....	81
III.9. Ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio .....	86
III.10. Cálculo da energia de ativação para a oxí- dação do zircônio .....	91
III.11. Morfologia do óxido .....	95

III.12. Análise de difração de raios-X do óxido de zircônio .....	98
IV. CONCLUSÕES .....	102
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106

## CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

### I.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O zircônio e suas ligas são materiais de uso intensivo na área nuclear, devido a possuírem propriedades como resistência mecânica, resistência à fluência e ductilidade adequada após irradiação prolongada no reator, taxas de oxidação aceitáveis, de forma que a perda de metal por oxidação e a fragilização pelo hidrogênio são toleráveis para o tempo de vida útil do componente no reator, custo de fabricação razoável e relativa abundância do metal na natureza <sup>(1)</sup>.

Sua propriedade mais importante entretanto, é a baixa secção de choque para absorção dos neutrons térmicos (vide tabela I.1) responsáveis pela fissão que ocorre no núcleo do reator, permitindo um alto rendimento da reação de fissão. Em sistemas onde essa característica é de importância fundamental, por razões de física de neutrons, a escolha do material para revestimento do combustível e componentes estruturais fica restrita ao zircônio ou uma de suas ligas.

Devido à capacidade das ligas de zircônio em resistir ao ataque corrosivo da água quente e do vapor, elas são utilizadas com as seguintes finalidades: a) como revestimento do combustível para prevenir o acesso direto do refrigerante (água) ao combustível fissil, e para prevenir o acesso dos produtos de fissão ao refrigerante em circulação e consequentemente à usina, b) como membro estrutural para suportar o núcleo do reator e prevenir a distorção do elemento combustível, devido às tensões impostas como resultado dos processos de fissão <sup>(2)</sup>.

O Brasil possui uma das maiores reservas do minério de zircônio e se encontra em fase de desenvolvimento do processo de produção desse metal e suas ligas. Torna-se de grande im

portância nessa fase, o conhecimento do comportamento de oxidação desses materiais bem como da influência de algumas variáveis no comportamento posterior de oxidação/corrosão.

TABELA I.1 - Secção de choque para absorção de neutrons térmicos de elementos utilizados como material estrutural e de revestimento, no núcleo de reatores.

ELEMENTO	SECÇÃO DE CHOQUE PARA ABSORÇÃO DE NEUTRONS TÉRMICOS, BARNS	PONTO DE FUSÃO °C
Be	0,010	1280
Mg	0,063	651
Zr	0,180	1845
Al	0,230	660
Nb	1,1	2415
Fe	2,53	1539
Mo	2,5	2625
Cr	2,9	1875
Cu	3,69	1083
Ni	4,6	1455
Ti	5,8	1725

A oxidação do zircônio em oxigênio e a corrosão do zircônio em água são processos que parecem ter muito em comum. Thomas e Chirigos<sup>(3)</sup> estudaram a corrosão do zircônio em ambos os meios, usando o mesmo material e observaram que as cinéticas de oxidação foram similares às de corrosão, notando que a dependência da temperatura nos dois processos era diferente. Cox<sup>(1)</sup> observou que as curvas de oxidação em uma mesma temperatura, de uma liga como um dos zir

calloys eram idênticas em diversos meios, e embora tenha observado diferenças significantes nas velocidades de oxidação do zircônio, sob as mesmas condições, as formas das curvas cinéticas para zircônio e zircaloy-2 eram similares. Segundo Leistikow<sup>(4)</sup>, até 800°C, o ar é um meio apropriado para simular a oxidação de zircalloys em vapor de água à alta temperatura. O comportamento de oxidação do zircônio e suas ligas em meios como o oxigênio e o ar, pode portanto ser utilizado para se entender o comportamento destes materiais em meios aquosos é de vapor.

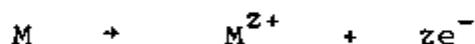
Uma característica importante na oxidação/corrosão do zircônio é a transição que ocorre na cinética de oxidação, durante a qual o óxido passa de protetor e aderente para não protetor e apresentando escamação. A história do desenvolvimento das ligas de zircônio foi determinada pela necessidade de retardar ao máximo a variação na característica do óxido, ocorrendo durante a transição. A transição é dependente do tempo, temperatura, material, meio de oxidação, tratamento térmico e tratamento superficial.

Este trabalho estuda a influência das variáveis acima citadas no comportamento de oxidação do zircônio e suas ligas, bem como o comportamento cinético durante a oxidação, e as características do óxido formado.

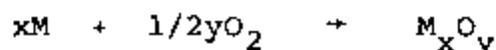
A seguir apresenta-se alguns fundamentos teóricos e revisão bibliográfica sobre a oxidação do zircônio e suas ligas.

## I.2 OXIDAÇÃO DE METAIS

Oxidação é, por definição, uma reação onde um metal qualquer perde elétrons.



A equação total para a reação química, envolvida na oxidação de um metal com oxigênio é:



A força motriz para esta reação é a variação de energia livre associada com a formação do óxido a partir dos reagentes.

A formação do óxido depende da pressão de oxigênio, a qual deve ser maior que a pressão de dissociação do óxido ( $P$ ) em equilíbrio com o metal, onde

$$P = \exp ( \Delta G/RT )$$

e  $\Delta G$  é a variação da energia livre de formação do óxido por mol de oxigênio consumido<sup>(5)</sup>.

A velocidade de oxidação dos metais, entretanto, varia muito. A etapa determinante da velocidade, isto é, o processo mais lento do mecanismo da reação, pode ser qualquer um entre inúmeras possibilidades, tais como: processos de transferência de elétrons associados com a etapa de adsorção química, transporte de massa ou elétrons através de uma das interfaces, transporte de ânions ou cátions através do óxido.

Algumas vezes a oxidação é desejável, produzindo um óxido fino e aderente o qual protege o metal. Na maioria das vezes, entretanto, ela é prejudicial, provocando alterações nas propriedades mecânicas do metal e inutilizando-o para as finalidades às quais fora designado, o que justifica a necessidade do conhecimento dos fenômenos associados a esses processos, com o objetivo de se saber como retardá-los.

### I.2.1 INTERAÇÕES GÁS-METAL

Durante o processo de oxidação ocorrem interações entre o gás e o metal, as quais podem ser subdivididas nas seguintes etapas<sup>(6)</sup>:

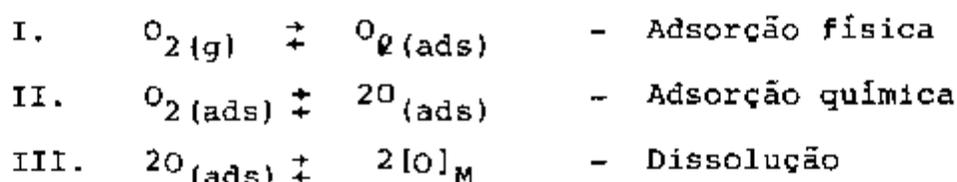
1. Adsorção física, correspondente ao transporte das moléculas de gás para a superfície do metal, onde se ligam por forças de Van der Waals.

II. Adsorção química, que corresponde à dissociação das moléculas de gás na superfície do metal, seguida por uma forte adsorção dos átomos de gás. A adsorção é, em geral, um processo exotérmico, sendo que o calor de adsorção química geralmente é maior que o de adsorção física.

III. Dissolução do gás no metal, quando o gás é incorporado ao metal, trocando de posições com os átomos deste. A dissolução é normalmente um processo endotérmico, sendo assumido que o calor necessário para a dissolução ocorrer é fornecido pelo processo de adsorção.

IV. Difusão dos átomos ou íons de gás na rede cristalina.

As reações envolvidas nas etapas acima, supondo que o metal e o gás interagindo são o oxigênio e o zircônio, podem ser escritas como <sup>(6)</sup>:



IV. Difusão do oxigênio no zircônio levando a um aumento na concentração do oxigênio na rede cristalina do zircônio, e subsequentemente formação do  $ZrO_2$ , após ser ultrapassado o limite de solubilidade.

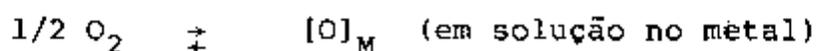
A reação total é:



Após a formação do óxido, para a oxidação continuar é necessário que o oxigênio se difunda através do óxido.

### 1.2.2 DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE GÁS NO METAL

O estado de equilíbrio entre soluções de átomos de gás em metais e suas respectivas moléculas gasosas é descrito, utilizando-se o oxigênio como exemplo, por reações do tipo<sup>(6)</sup>:



A difusão de átomos de gás no metal ocorre no sentido de se igualar os potenciais químicos dos dois lados da reação acima. Assim,

$$1/2 \mu_{O_2} \rightleftharpoons \mu_{[O]_M} \quad (1)$$

O potencial químico de um componente, ou energia livre de Gibbs por mol do componente, é dado pela seguinte equação:

$$\mu_i \rightleftharpoons \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (2)$$

onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico de uma substância pura, na temperatura e pressão escolhidos como padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e  $p_i$  é a pressão do componente i.

Para soluções não ideais, a pressão ( $p_i$ ) pode ser substituída pela atividade da substância na solução, e portanto de (1) e (2):

$$1/2 (\mu_{O_2}^0 + RT \ln p_{O_2}) = \mu_{[O]_M}^0 + RT \ln a_{[O]_M} \quad (3)$$

$$1/2 \mu_{O_2}^0 - \mu_{[O]_M}^0 = RT \ln a_{[O]_M} \cdot p_{O_2}^{-1/2} \quad (4)$$

sendo,  $a_{[O]_M} \cdot p_{O_2}^{-1/2} = K_p$  (constante de equilíbrio da reação  $1/2 O_2 \rightleftharpoons [O]_M$ )

$$-\Delta G^{\circ}/RT = \ln K_p \quad (5)$$

$$K_p = \exp(-\Delta G^{\circ}/RT) \quad (6)$$

### I.2.3 SOLUBILIDADE SÓLIDA DO OXIGÊNIO NO ZIRCÔNIO

O metal zircônio pode reagir com o oxigênio de duas maneiras: a) para formar um solução sólida de oxigênio na fase metálica, e b) para formar uma nova fase de óxido de zircônio<sup>(7)</sup>.

A solução sólida de oxigênio (ou nitrogênio) em zircônio é uma solução sólida intersticial, com os átomos de oxigênio ocupando os interstícios octaédricos da estrutura do zircônio, uma vez que os interstícios tetraédricos são muito pequenos<sup>(8)</sup>.

A concentração de oxigênio na solução sólida influi no parâmetro de rede<sup>(9)</sup>, resistividade elétrica<sup>(10)</sup>, microdureza<sup>(11,12)</sup>, atrito interno<sup>(13)</sup>, limite de escoamento<sup>(10)</sup>, e tensão de escoamento<sup>(11)</sup>, e estas propriedades podem ser utilizadas para os cálculos destas concentrações.

A solubilidade atômica máxima do oxigênio em  $\alpha$ -zircônio, foi inicialmente assumida como sendo 40%. Posteriormente Domagala e McPherson obtiveram um valor de 29,2%<sup>(14)</sup>.

Boer e Fast<sup>(15)</sup> estudaram a influência do oxigênio e nitrogênio na transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , observando que a estrutura do zircônio dissolvia grandes quantidades de gases sem formar uma nova fase. Observaram também, um aumento na massa específica do metal, e variações nas dimensões da célula à medida que o oxigênio ia sendo dissolvido. Estas observações os levaram a concluir que o oxigênio dissolvido se localizava em posições intersticiais no metal<sup>(15)</sup>.

O oxigênio é fortemente ligado quando em solução sólida no zircônio uma vez que o metal contendo oxigênio pode ser aquecido até o ponto de fusão ou acima deste sem que haja evolução de oxigênio<sup>(8)</sup>.

#### I.2.4 FORMAÇÃO DE ÓXIDOS

Três períodos sucessivos podem ser observados durante a formação de óxidos a uma determinada temperatura e pressão, sendo eles<sup>(16)</sup>: 1) período de indução, o qual dura até que se observe um núcleo de óxido, 2) período de crescimento lateral do núcleo de óxido, terminando quando a superfície estiver completamente coberta pelo óxido, 3) período de crescimento da película de óxido.

O período de indução para inúmeros metais, como por exemplo, Cu, Ni, Fe, Ag, Ta e Zr, está associado diretamente com a dissolução de oxigênio no metal. Foi sugerido também que o período de indução corresponderia à saturação de uma região superficial do metal com oxigênio e que o início da nucleação poderia ser a precipitação do óxido devido à supersaturação da região superficial<sup>(5)</sup>.

A duração do período de indução depende criticamente da história anterior do metal, ou seja, da quantidade de oxigênio dissolvido no material e do tratamento térmico do mesmo. O fim do período de indução é marcado pelo aparecimento repentino do núcleo óxido, aparentemente distribuído aleatoriamente sobre a superfície do metal. Estes núcleos crescem rapidamente nas direções laterais e lentamente na direção normal à superfície<sup>(5)</sup>.

O núcleo de óxido eventualmente, devido ao seu crescimento lateral, contactará os outros núcleos, formando uma camada contínua de óxido. Esta película de óxido terá uma estrutura de defeitos, em termos dos contornos de grãos a ela associados, os detalhes das quais dependem de relações epitaxiais óxido e metal e das condições de temperatura e pressão usadas para a oxidação<sup>(5)</sup>.

Quando a película contínua e fina de óxido se forma sobre a superfície do metal, os reagentes gás e metal ficam se parados por uma barreira e a reação só pode continuar se cátions, ânions, ou ambos e elétrons se difundirem através da camada de óxido. A etapa determinante da velocidade na reação de oxidação pode ser o transporte de massa ou carga através da camada de óxido, transporte de carga ou massa através de uma das interfaces ou um processo associado com a adsorção química do oxigênio.

#### I.2.5 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Diversas modificações cristalinas para o óxido de zircônio são apresentadas na literatura entretanto, somente duas têm sido bem estabelecidas, uma monoclínica e uma tetragonal, sendo ambas estruturas tipo fluorita distorcidas<sup>(14)</sup>.

Uma terceira modificação relatada na literatura como forma cúbica, forma-se apenas se certos óxidos de impurezas, especialmente MgO, estiverem presentes. Esta modificação possui a estrutura típica da fluorita<sup>(14)</sup>.

A modificação monoclínica é estável até 1000°C, a forma tetragonal até aproximadamente 1900°C e a estrutura cúbica em temperaturas mais altas<sup>(8)</sup>.

A tabela I.2 apresenta as constantes das células obtidas por diversos autores, para as diferentes estruturas do  $ZrO_2$ <sup>(8)</sup>.

TABELA I.2 - CONSTANTES DAS CÉLULAS PARA AS DIFERENTES ESTRUTURAS DO  $ZrO_2$

Autores \ Estruturas do $ZrO_2$	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
YARDLEY	a= 5,21; b= 5,26 b= 5,37; $\gamma=80^\circ 32'$	-	-
RUFF E EBBERT	a= 5,17; b= 5,26 c= 5,30; $\gamma=80^\circ 48'$	a= 5,08 b= 5,17	-
BÖHM	-	-	a= 5,1
DAVEY	-	-	a= 5,098

### I.3 FATORES QUE AFETAM A OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E SUAS LIGAS

A oxidação do zircônio e suas ligas é influenciada por diversos fatores, tais como: temperatura, meio de oxidação, posição do material, tratamento térmico, tratamento superficial, geometria da amostra e outros que não foram abordados nesse trabalho. A influência das variáveis mencionadas acima, será considerada individualmente em seguida.

#### I.3.1 TEMPERATURA

Na expressão para a velocidade de oxidação,  $\Delta m = kt^n$  <sup>(36)</sup>, a constante k se relaciona com a temperatura por uma equação do tipo Arrhenius <sup>(17)</sup>:

$$k = A \exp (-E_a / RT)$$

onde A é uma constante,  $E_a$  é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Gulbransen e Andrew <sup>(18)</sup> obtiveram uma energia de ativação de 18,2 kcal/mol, para a oxidação do zircônio puro em oxigênio

nio a 7,6 cm de Hg, utilizando a equação de Arrhenius, e observando a lei de velocidade cúbica para a oxidação nas condições de trabalho.

McAdam e Geil<sup>(19)</sup> calcularam uma energia de ativação de 35 kcal/mol, para a oxidação do zircônio entre 200 e 350°C, assumindo que a lei de velocidade era parabólica.

Lustman e Kerze<sup>(8)</sup> chegaram a energias de ativação de 9,4 e 11,4 kcal/mol, para tempos de oxidação do zircônio de 1 e 100 dias respectivamente. Esses autores estabeleceram que a linearidade na curva de  $\log k$  por  $1/T$ , reflete geralmente que os processos que controlam a velocidade são os mesmos, dentro da faixa de temperatura considerada.

Belle e Mallet<sup>(20)</sup> estudaram a oxidação do zircônio na faixa de temperatura de 575 a 950°C, para períodos de 3 horas e, com base nos resultados, calcularam uma energia de ativação de 47,2 kcal/mol, observando que seus dados poderiam ser expressos por uma equação cúbica.

As energias de ativação obtidas por Westermann<sup>(21)</sup>, para a oxidação do zircônio e zircaloy-2, em oxigênio e vapor de água, na faixa de temperatura de 600 a 850°C, foram comparáveis aos de Belle e Mallet<sup>(20)</sup>. Seus dados representados graficamente como a constante da velocidade cúbica em função do inverso da temperatura, obedeceram a equação de uma reta, o que o levou a concluir que o mecanismo controlador da velocidade é similar para estes metais nos dois meios estudados e nas condições utilizadas.

Cubbicciotti<sup>(7)</sup> estudou a velocidade de oxidação do zircônio usando o método volumétrico, a temperaturas entre 600 e 900°C, e observando que a lei de velocidade parabólica era seguida, calculou uma energia de ativação de 32 kcal/mol.

### I.3.2 MEIO

Cox<sup>(1)</sup> considerando as curvas de oxidação de uma liga como um dos zircalloys, observou que elas eram idênticas em inúmeros meios a uma mesma temperatura, tendo encontrado, no entanto, diferenças significantes na velocidade de oxidação do

zircônio sob as mesmas condições. Segundo ele os resultados de oxidação em ar, antes da transição, são muito similares àqueles obtidos em oxigênio.

Muitos autores<sup>(13,22-23)</sup> estudaram a cinética de oxidação do zircônio e do zircaloy-2 em oxigênio, bem como a influência da temperatura e pressão, observando que o comportamento desses materiais em oxigênio é muito similar ao observado em água e vapor de água<sup>(24,25)</sup>.

Probst e co-autores<sup>(26)</sup> observaram que, durante a oxidação em ar, o crescimento das amostras era mais evidente do que em oxigênio. Aumentos na área da amostra de até 100%, poderiam ser obtidos em poucas horas em ar, enquanto centenas de horas eram requeridas para se atingir o mesmo crescimento em oxigênio.

Rosa e Smeltzer<sup>(27)</sup> através de estudos da oxidação do zircônio em atmosferas oxigênio-nitrogênio, assumiram que o aumento na velocidade da reação do zircônio em ar em relação ao oxigênio, era explicado pela formação adicional de lacunas de oxigênio no  $ZrO_{2-x}$ , devido à dissolução de  $N^{-3}$  no óxido.

### I.3.3 COMPOSIÇÃO DO MATERIAL

Durante o processo de produção do zircônio, algumas impurezas são introduzidas no metal, sendo muito difícil eliminá-las totalmente. Os teores de impurezas no material, entretanto, não devem ultrapassar limites especificados<sup>(28)</sup>, para não prejudicar significativamente as propriedades do material. Já na produção das ligas de zircônio, elementos de liga são adicionados propositadamente com o objetivo de se obter determinadas propriedades.

Apresenta-se em seguida o efeito dos elementos de liga que fazem parte das ligas estudadas neste trabalho.

a) Estanho - O estanho foi um dos elementos de liga que causou um adiantamento da transição na curva de oxidação em oxigênio<sup>(20,29)</sup>. Com o aumento no teor de estanho, o tempo

para transição diminuiu e a velocidade de oxidação pós-transição aumentou<sup>(29)</sup>.

As cinéticas de corrosão das ligas zircônio-estanho são similares às do zircônio. A concentração de até 5% de estanho entretanto, a velocidade de corrosão aumenta com o teor de estanho. O óxido pós-transição, no caso da liga, é porém aderente e não apresenta escamação durante corrosão prolongada. O estanho além de conferir aderência ao óxido, contra-balança o efeito prejudicial de impurezas como nitrogênio, carbono e alumínio<sup>(30)</sup>.

- b) Ferro, Níquel e Cromo - Estes três elementos de liga parecem possuir funções similares. Eles têm uma influência favorável sobre a resistência à corrosão do zircônio, retardando a corrosão acelerada em água a alta temperatura e em vapor de água. Os efeitos benéficos desses elementos estão ligados a determinadas composições. Para valores menores, a resistência à corrosão diminui, e para concentrações maiores, os resultados são contraditórios<sup>(30)</sup>.
- c) Nióbio - O nióbio tende a contrabalançar os efeitos prejudiciais do nitrogênio da mesma forma que o estanho, contudo, ele é menos efetivo, sendo necessárias quantidades bem maiores para produzir o mesmo efeito.
- A faixa de concentração do nióbio, de interesse prático, é de 0,5 a 5,0% e a maioria dos trabalhos realizados se concentra nesta faixa de composição, Cox e co-autores<sup>(31)</sup> estudando ligas nesta faixa de composição, em vapor ou ar a 1 atmosfera e em temperaturas entre 300 e 500°C, mostraram que para ligas binárias, a velocidade de oxidação em ar aumentou rapidamente para as ligas com 1, 2 e 5% Nb, enquanto um mínimo na velocidade de oxidação em vapor foi observado nas proximidades de 2 a 2,5% Nb.

#### I.3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

A resistência à corrosão dos zircalloys e da liga Zr-2,5% Nb é sensível à microestrutura, a qual é influenciada

pelo tratamento térmico.

Quando se for submeter as ligas de zircônio ao tratamento térmico, deve-se lembrar que o zircônio tem uma grande tendência para absorver vários gases, aumentando o seu teor de impurezas. O tratamento térmico à vácuo é recomendado quando se deseja ligas de zircônio com alta resistência à corrosão.

Klepfer<sup>(32)</sup>, e Ells e co-autores<sup>(33)</sup> observaram que o recozimento de ligas zircônio-niôbio, nas regiões de fase  $\beta$  e ( $\alpha + \beta$ ), produz resistência à corrosão bem inferior à do recozimento na região de fase  $\alpha$ .

A velocidade de corrosão em vapor a  $400^{\circ}\text{C}$  da liga Zr-2,5% Nb, recozida na região de fase  $\beta$  ( $900^{\circ}\text{C}$  por 24 horas) e então resfriada lentamente, foi observada ser maior por um fator de 2,5 vezes que a da mesma liga recozida na fase  $\alpha$  ( $580^{\circ}\text{C}$  por 24 horas)<sup>(31)</sup>.

O recozimento do zircaloy-4 na região de fase  $\beta$  ( $1010^{\circ}\text{C}$ ) e o posterior resfriamento na velocidade de resfriamento do forno, de acordo com Chirigos<sup>(34)</sup>, produziu um ganho de peso de quase três vezes o ganho de peso da mesma liga recozida na região de fase  $\alpha$  ( $788^{\circ}\text{C}$ ).

Anderko e co-autores<sup>(35)</sup> estudaram ligas de zircônio-niôbio cujas concentrações de niôbio variaram na faixa de 0,5 a 5,0%, e mostraram que o recozimento a temperaturas de  $550$  a  $580^{\circ}\text{C}$ , produz uma alta resistência à corrosão, os ganhos de peso aumentando rapidamente se a temperatura de recozimento for elevada acima da temperatura de transformação monotetóide.

O recozimento na região de fase  $\alpha$  tem mostrado produzir uma influência positiva sobre a resistência à corrosão da maioria das ligas. Recozimento a altas temperaturas na região da fase  $\beta$ , produz composição química uniforme, mas também coalescimento e crescimento dos compostos intermetálicos<sup>(36)</sup>.

Kiselev e co-autores<sup>(37)</sup> recomendam um tempo de recozimento de 30 minutos a  $700^{\circ}\text{C}$  para a liga Zr-2,5% Nb. A temperaturas mais baixas, o tempo de recozimento, segundo os mesmos autores<sup>(37)</sup>, deve ser maior para que se completem os processos que estão ocorrendo no metal, e se atinja a estabilidade das proprieda-

des.

Uma distribuição uniforme de precipitados intermetálicos é necessária para se obter uma boa resistência à corrosão do zircaloy-2. Esta distribuição uniforme pode ser obtida através de um tratamento de homogeneização na fase  $\beta$ , seguido por um resfriamento rápido que leva a uma estrutura martensítica com precipitados finos alinhados nos contornos das fases martensitas, em seguida um trabalho à frio e finalmente, recristalização na fase  $\alpha$  <sup>(34)</sup>.

A velocidade de resfriamento é muito importante no tratamento térmico. Uma alta velocidade de resfriamento após recozimento na fase  $\beta$ , dá origem a tensões residuais consideráveis, e formação de uma estrutura metaestável a qual sofre transformações durante aquecimento posterior no meio corrosivo. Variações na estrutura do metal base durante os testes de corrosão, podem influenciar a ligação com a camada de óxido, alterando as propriedades e integridade da camada de óxido. Caso este tratamento seja necessário, ele deve ser seguido por recozimento, que estabiliza a estrutura e alivia as tensões residuais <sup>(36)</sup>.

Dalgaard <sup>(38)</sup> observou que a liga Zr-2,5% Nb aquecida a 960°C e temperada em água, quando exposta posteriormente à água a 316°C, apresentava uma velocidade de oxidação dez vezes maior que a da mesma liga após recozimento a 650 ou 700°C.

Alguns autores <sup>(39-41)</sup> têm observado que o recozimento do zircaloy-2 na região de fase  $\beta$ , seguido por resfriamento lento reduz consideravelmente a sua resistência à corrosão.

Determinou-se experimentalmente que a velocidade de resfriamento acima de 50°C/min, após recozimento na fase  $\beta$ , aumenta a resistência à corrosão do zircaloy-2, isto sendo atribuído à redistribuição dos elementos de liga nos microvolumes, devido às suas diferentes solubilidades nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , durante a passagem através do campo binário, e também a presença de compostos metálicos altamente dispersos <sup>(36)</sup>.

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da liga Zr-2,5% Nb, podem ser consideravelmente melhoradas

pelo tratamento térmico. Estas observações levaram a intensos estudos sobre o efeito desta variável na liga Zr-2,5% Nb<sup>(42,43)</sup>. Observou-se que a velocidade de oxidação tanto em meios gasosos como em água, diminuía com o aumento do tempo de revenimento nas ligas temperada da fase  $\beta$  ou  $(\alpha + \beta)$ , o efeito do revenimento podendo ser acelerado por trabalhos a frio in termediários.

Östberg e Attermo<sup>(44)</sup> afirmaram que a melhor resistência à corrosão do Zircaloy-2 é obtida quando os elementos de liga menos solúveis são precipitados na forma de partículas de tamanho médio, uniformemente distribuídas.

Para as ligas zircônio-nióbio, Klepfer<sup>(32)</sup> propõe que a máxima resistência à corrosão é atingida por um tratamento térmico tal que a matriz contenha exatamente o limite de solubilidade de equilíbrio do nióbio, na temperatura de exposição à corrosão.

Uma dispersão uniforme de precipitados finos, segundo Kass<sup>(45)</sup>, é requerida para uma boa resistência à corrosão das ligas de zircônio.

### I.3.5 TRATAMENTO SUPERFICIAL

Kass<sup>(2)</sup> observou que a condição da superfície antes da exposição à corrosão, influenciava grandemente o comportamento de amostras de zircônio em meio aquoso a alta temperatura.

Lustman e Kerze<sup>(8)</sup> consideraram a preparação da superfície de amostras de zircônio, como o aspecto provavelmente mais crítico no teste de corrosão, sugerindo que um método apropriado para a preparação da superfície era o do ataque químico, para a remoção de uma pequena quantidade da superfície do metal por uma solução de ácido fluorídrico, ácido nítrico e água.

Probst e co-autores<sup>(26)</sup> entretanto, não obtiveram grandes diferenças entre o comportamento de oxidação prolongada do zircônio, dadas diferentes preparações da superfície, sem incluir o polimento químico.

Watson<sup>(46)</sup> encontrou pequenas diferenças na oxidação prolongada em ar, de amostras submetidas a vários polimentos e jateamentos com areia, observando contudo grandes diferenças na uniformidade com a qual o óxido passava pela transição. Amostras com superfícies mais lisas apresentaram nucleação do óxido pós-transição, primeiro em volta das quinas e somente poucos pontos de nucleação sobre a superfície das amostras. Riscos na superfície atuaram como pontos de nucleação de óxido<sup>(46)</sup>.

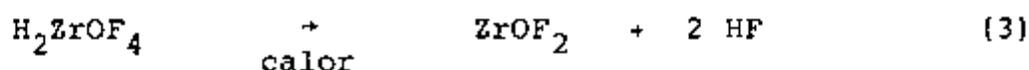
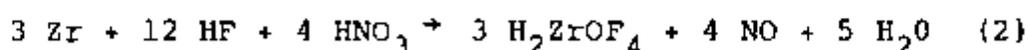
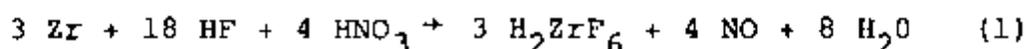
Cox<sup>(1)</sup> concluiu que diferenças na preparação da superfície pode levar a grandes diferenças no ganho de peso no ponto de transição, essas diferenças tendendo a diminuir quando a oxidação continua após transição.

Hydén<sup>(47)</sup> afirma que a boa resistência do zircaloy-2 à corrosão em água a alta temperatura, é devido à formação de uma película de óxido protetor que pode ser perturbada pela ação de operações mecânicas como usinagem e limpeza por jateamento, sendo aconselhável remover de 0,025-0,050 mm da superfície por métodos químicos, em uma solução de ácido fluorídrico e ácido nítrico. Estas soluções entretanto, deixam uma quantidade de fluoreto sobre as superfícies, o que é prejudicial para a resistência à corrosão, particularmente nos estágios iniciais<sup>(48,49)</sup>. Quando zircaloy-2 é dissolvido na solução de ácido nítrico-fluorídrico, o composto formado pode ser um fluoreto hidratado  $ZrF_x(OH)_y \cdot nH_2O$ , que é difícil de ser retirado do metal, e afeta seriamente a resistência à corrosão, assim como todos os fluoretos deixados sobre a superfície do zircaloy<sup>(47)</sup>. A concentração deste fluoreto de zircônio é muito alta na região próxima ao metal, e quando o material é transferido do banho de decapagem para o banho de enxaguamento, mais fluoreto é formado rapidamente. O calor gerado evaporará a água na película que adere ao material sendo transferido. O limite de solubilidade do fluoreto é superado facilmente, e fluoreto precipita sobre o metal. Por esta razão a transferência deve ser extremamente rápida, e as operações posteriores de enxaguamento devem ser realizadas com o máximo cuidado.

Mostrou-se em outros trabalhos<sup>(24,50)</sup>, que amostras de zircônio e zircaloy-2 decapadas, oxidavam mais rapidamente que amostras eletropolidas, isto sendo atribuído ao efeito do fluoreto adsorvido sobre a superfície da amostra. Shirvington e Cox<sup>(24)</sup> entretanto, imergiram amostras de zircaloy-2 eletropolidas em soluções de fluoreto neutras, e observaram que estas amostras absorviam fluoreto mas não apresentavam aumento na velocidade de oxidação. Através de microscopia eletrônica eles mostraram que o comportamento de partículas intermetálicas no zircaloy-2 foi consideravelmente diferente durante decapagem e eletropolimento, e assumindo que a presença de partículas intermetálicas é que controla o componente eletrônico da corrente de oxidação, concluíram que a diferença entre o comportamento destas partículas quando decapadas e eletropolidas, é que influencia a velocidade de oxidação e não a presença de íon fluoreto.

Berry<sup>(51)</sup>, em uma revisão dos efeitos do íon fluoreto sobre o comportamento das ligas de zircônio em água a alta temperatura, observou que a corrosão ocorria como um resultado da contaminação da água ou da superfície do zircônio. Uma maior formação de fluoretos foi atribuída a um atraso na lavagem da solução de decapagem, durante a preparação da superfície. Segundo Berry, o mecanismo de corrosão não é bem compreendido, mas está aparentemente relacionado com a formação de oxifluoretos de zircônio, durante a operação de decapagem e durante a exposição à água contaminada com fluoreto.

Griggs e Shannon<sup>(52)</sup> citando Blumenthal, acreditam que as seguintes reações provavelmente ocorrem:



sendo que a equação (1) representaria a reação durante decapagem normal. A equação (2) ocorreria pela contaminação com

fluoreto, devido a um atraso no enxaguamento durante decapagem, uma vez que o  $H_2ZrOF_4$  é pouco solúvel em ácidos e insolúvel em soluções básicas e neutras. A equação (3) representaria a equação que ocorre durante exposição gasosa ou em água a alta temperatura.

O procedimento de decapagem convencional do zircônio e zircaloys, não é satisfatório para a liga Zr-2,5% Nb, sendo recomendada uma solução contendo ácido sulfúrico em adição aos ácidos nítrico e fluorídrico<sup>(38)</sup>. As ligas zircônio-nióbio parecem ser sensíveis a qualquer resíduo do ataque deixado sobre a superfície ou ao fluoreto na água, os quais provocam um aumento na corrosão, como no caso do zircaloy-2<sup>(53)</sup>.

### I.3.6 GEOMETRIA DA AMOSTRA

Probst e co-autores<sup>(26)</sup> apresentaram o efeito de quinas como núcleos para transição. Eles observaram que diminuindo-se a proporção de quinas e arestas, com o uso de amostras esféricas, obtinha-se um atraso considerável no tempo para transição, por minimizar o número de pontos para nucleação do óxido pós-transição. Após toda a amostra tornar-se coberta com óxido pós-transição, é provável que a velocidade de oxidação torne-se bem menos dependente da geometria da amostra.

### I.4 CINÉTICAS DE OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E SUAS LIGAS

A velocidade de oxidação do zircônio e suas ligas pode ser representada pela equação:

$$\Delta m = k t^n$$

ou em coordenadas logarítmicas

$$\log \Delta m = k_1 + n \log t$$

onde  $\Delta m$  é o ganho de peso do zircônio ou de suas ligas devido à formação da película de óxido após um período de tempo

$t$ ,  $k$  é a constante da velocidade, e  $n$  é o parâmetro que define a lei cinética<sup>(36)</sup>.

Segundo Dawson<sup>(54)</sup>, quatro regiões distintas são definidas nas curvas de oxidação, sendo que o controle da oxidação pode diferir em cada uma dessas regiões, desde uma reação inicial de interface, passando por dois estágios de controle por difusão de ânions no óxido em crescimento, e finalmente, uma situação de equilíbrio complexo na região pós-transição.

As quatro regiões citadas acima foram chamadas de: a) região de película fina, b) região intermediária, c) região de película escura, e d) região pós-transição<sup>(54)</sup>. A região de película fina corresponde à região onde o metal está em contacto praticamente direto com o oxigênio, e a velocidade de oxidação é muito elevada. Na região seguinte, a região intermediária, o óxido apresenta-se com diversas cores devido à diferença na velocidade de oxidação dos diversos grãos, de acordo com suas orientações, sendo a velocidade de oxidação nesta região mais lenta devido à presença do óxido de zircônio funcionando como uma barreira ao contacto entre o meio oxidante e o metal. Com o espessamento do óxido entra-se na região de película escura, onde a velocidade de oxidação tende a diminuir até tornar-se praticamente constante. As três regiões relacionadas acima são regiões pré-transição, e nelas o óxido é aderente, protetor e subestequiométrico ( $ZrO_{2-x}$ )<sup>(55)</sup>. O zircônio e suas ligas possuem como característica, uma transição em suas cinéticas de oxidação, a qual é dependente do tempo, temperatura, meio de oxidação, composição do material, condição superficial e condição metalúrgica. Durante a transição a velocidade de oxidação passa a linear, e o óxido passa a ser não aderente, não protetor e estequiométrico ( $ZrO_2$ )<sup>(55)</sup>.

A interpretação das cinéticas de oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, é dificultada por serem eles materiais bifásicos. A correlação entre as razões e distribuição dos vários componentes no óxido com os do metal original e a atribuição dos efeitos das adições de liga a fenômenos físicos e químicos, ainda não foi completamente esclarecida.

#### I.4.1 ZIRCÔNIO

Existem muitas controvérsias sobre qual a lei da velocidade mais apropriada para expressar os resultados experimentais. Alguns autores observaram que preparações da superfície e forma das amostras diferentes, podiam afetar os resultados de oxidação<sup>(54)</sup>. Sense<sup>(56)</sup> mostrou que tais parâmetros, preparação da superfície e forma das amostras, não produziam qualquer efeito sobre os estágios iniciais de oxidação, enquanto Hussey e Smeltzer<sup>(57)</sup> indicaram que a preparação da superfície é importante para oxidações prolongadas. Para zircaloy-2, pequenas variações na preparação da amostra podem produzir diferenças apreciáveis na velocidade inicial de oxidação<sup>(54)</sup>. É difícil portanto uma correlação entre os resultados dos diversos autores.

##### I.4.1.1 REGIÃO DE PELÍCULA FINA

Sense<sup>(56)</sup> estudou a oxidação do zircônio em ganhos de peso muito baixos e interpretou suas curvas de ganho de peso por tempo, em coordenadas logarítmicas, em termos de uma região inicial de comportamento entre parabólico e linear, seguida por uma lei de velocidade parabólica; o comportamento geral podendo ser classificado como "parabólico misto".

Flint e Varley<sup>(58)</sup> observaram para a oxidação do zircônio em ar, a 300°C, e em ganhos de peso muito baixos, uma lei de velocidade inversa do logaritmo. Ambas as leis, parabólica e inversa do logaritmo, são derivadas essencialmente do mesmo processo, e portanto não há ambiguidade entre os resultados de Sense e os de Flint e Varley.

É considerado portanto que em ganhos de peso muito baixos a oxidação é controlada por uma reação na interface, provavelmente a adsorção de oxigênio na interface gás-metal, mas logo em seguida o controle é exercido por um processo de difusão através do óxido<sup>(54)</sup>.

Experiências com marcadores quimicamente inertes têm

mostrado que os marcadores permanecem sobre a interface gás-óxido durante a oxidação, demonstrando assim que a migração do ânion prepondera sobre a migração do cátion, para o zircônio<sup>(59)</sup>.

Através de microscopia eletrônica de transmissão, Isaacs e Wanklyn<sup>(60)</sup> mostraram que as películas de óxido formadas sobre o zircônio, inicialmente de cor clara e apresentando subgrãos nítidos, mudam de aspecto quando a espessura atinge 250 Å, o contraste entre os subgrãos diminui e o aspecto torna-se difuso. Tem-se tentado correlacionar a alteração no aspecto com a mudança de comportamento cinético, principalmente depois de haver sido sugerido que o efeito deve estar associado com a variação na densidade de discordâncias na película de óxido.

#### 1.4.1.2 REGIÃO INTERMEDIÁRIA

Gulbransen e Andrew<sup>(61)</sup> estudaram a oxidação do zircônio em oxigênio à pressão atmosférica, na faixa de 200 a 425°C, e observaram que amostras polidas mecanicamente obedeciam a uma lei de velocidade parabólica. Em trabalhos posteriores eles afirmaram que a lei de velocidade cúbica, descreveria melhor a oxidação de amostras polidas mecanicamente<sup>(18)</sup>.

McKay<sup>(62)</sup> observou que a oxidação de amostras polidas quimicamente e oxidadas a 420°C seguia uma lei de velocidade parabólica. Os resultados obtidos por Dawson para amostras eletropolidas e oxidadas a 335°C, concordaram com os observados por McKay sendo que a constante da velocidade foi diferente da região de película fina<sup>(54)</sup>. Por outro lado, Hussey e Smeltzer<sup>(57)</sup> afirmaram que a 400°C a lei de velocidade parabólica não foi observada pelo zircônio polido quimicamente, até ganhos de peso razoavelmente elevados terem sido atingidos.

#### 1.4.1.3 REGIÃO DE PELÍCULA ESCURA

Através de microscopia óptica e eletrônica, Cox<sup>(22)</sup> observou que durante exposição do zircônio ao vapor a 300°C, o

óxido começava a escurecer nos contornos de grãos, abaixo da película de cores de interferência, e assumiu que o escurecimento ocorria devido ao aumento no desvio da estequiometria do óxido na interface metal-óxido. O óxido começava a crescer mais rapidamente nos contornos de grãos do que na superfície geral, levando a formação de relevos e subsequentemente, trincas. A entrada de vapor pelas trincas levava à rápida oxidação em sua base, com formação adicional de óxido e propagação de trincas.

Wanklyn<sup>(63)</sup> observou para a exposição do zircônio em vapor a 500°C que a quebra localizada da película, não ocorria somente nos contornos de grãos, mas também em certos pontos sobre a superfície dos grãos.

Cox<sup>(64)</sup> sugeriu que a velocidade de crescimento do óxido seria composta de duas leis logarítmicas separadas, uma expressando o crescimento da película uniforme, e a outra relacionada com a difusão nos contornos de grãos.

A reação de monocristais de zircônio com água a 360°C, segundo Bibb e Fascia<sup>(65)</sup>, seguiu uma lei de velocidade cúbica entre 4 e 30 mg/dm<sup>2</sup>. Comparações com material policristalino mostraram que os contornos de grãos não davam uma grande contribuição à oxidação total.

Shannon<sup>(66)</sup> sugeriu que a lei cúbica surge porque a "constante" na expressão da velocidade parabólica, não é de fato constante mas varia com o aumento na espessura da película devido à variação no gradiente de lacunas.

#### I.4.1.4 REGIÃO PÓS-TRANSIÇÃO

Nesta região o óxido torna-se muito trincado, e a oxidação prossegue aproximadamente linear com o tempo. Em oxigênio a transição ocorre em ganhos de peso mais elevados do que em água e vapor de água<sup>(54)</sup>.

Bibb e Fascia<sup>(65)</sup> mostraram que o óxido pré-transição que cresce sobre monocristais de zircônio em água a 360°C, é monocristalino também e está sujeito à tensão. Após transi-

ção, o óxido torna-se policristalino estando sujeito a uma tensão menor. Esta recristalização foi sugerida por outros autores (67,68) para explicar a formação de camadas porosas mais externas do óxido. As tensões estruturais necessárias para causar a recristalização, podem ser geradas dentro do óxido compacto, próximo ao metal pela variação de volume que acompanha a conversão do metal para óxido.

Wanklyn e Silvester (63) observaram a possibilidade da reação, na região pós-transição, ser controlada por difusão através de uma camada compacta, chamada "barreira", de espessura constante, que se localizaria abaixo do óxido poroso mais externo.

Cox (69) estudando os efeitos da variação da pressão sobre a velocidade de oxidação do zircônio e zircaloy-2, em vapor e oxigênio, observou que a oxidação do zircaloy-2 foi relativamente insensível à pressão, sob condições de pressão constante, e a variação de pressão durante oxidação causava uma variação proporcional temporária na velocidade de oxidação, revertendo subsequentemente para a velocidade original. Este comportamento mostrou ser inconsistente com a existência de uma camada de óxido ("barreira"), de espessura constante.

Segundo Cox, a velocidade de oxidação poderia ser correlacionada com a velocidade de conversão do óxido de zircônio subestequiométrico para estequiométrico, a qual foi medida por Aronson (70) fixando-se um fator de rugosidade arbitrário para a superfície do óxido.

#### I.4.2 ZIRCALOYS

O desenvolvimento dos zircaloys foi impulsionado pela falta de reprodutibilidade frente à corrosão, de amostras de zircônio crystal-bar. Esta variabilidade foi inicialmente atribuída, a variações no teor de nitrogênio no metal. O efeito prejudicial do nitrogênio foi observado ser contra atacado pela adição de estanho ao zircônio, dando origem à família de ligas zircaloys, sendo que as de interesse comercial são o zircaloy-2 e o zircaloy-4.

#### I.4.2.1 REGIÃO DE PELÍCULA FINA

A velocidade de reação do zircaloy-2 e zircaloy-4 com oxigênio, em uma determinada temperatura, é maior que a do zircônio. A natureza da oxidação entretanto, parece qualitativamente a mesma<sup>(54)</sup>. A temperatura de 335°C, Dawson observou um período de oxidação inicial cuja cinética é linear, controlada por uma reação de interface. A espessura do óxido na qual essa fase termina, segundo o mesmo autor<sup>(54)</sup>, varia de amostra para amostra, observando-se em seguida uma lei de velocidade parabólica, sendo que a difusão iônica uniforme parece ser o fator controlador nesta fase.

O fato de a oxidação do zircaloy ser mais rápida que a do zircônio, concorda com a lei de Wagner-Hauffe, a qual diz que adições de um elemento de liga de valência menor que a do metal base, aumenta a velocidade de oxidação por aumentar a concentração de defeitos estruturais no óxido. Esta hipótese implica em que há pequenas quantidades de elementos de liga em solução no zircônio, e não um precipitado de 2ª fase, cuja característica é desprezada nesta região da curva de oxidação<sup>(54)</sup>.

#### I.4.2.2 REGIÃO INTERMEDIÁRIA

Segundo Dawson<sup>(54)</sup>, nesta região como para a região de película fina, os resultados não concordam com uma lei de velocidade logarítmica.

De acordo com Cox<sup>(22)</sup>, a película de óxido cresce uniformemente sobre a superfície dos grãos a velocidades próximas às daquelas do zircônio, a uma mesma temperatura. A película de óxido de diversas cores, se desenvolveria segundo uma lei de velocidade logarítmica, indicativa do controle pela velocidade de fluxo de elétrons do metal para o óxido.

Estudos mais aprofundados são necessários, para uma melhor compreensão da cinética e mecanismos de oxidação, nesta região.

#### I.4.2.3 REGIÃO DE PELÍCULA ESCURA

Nesta região o crescimento do óxido passa a ser não homogêneo. Cox<sup>(64)</sup> por analogia com o efeito dos contornos de grãos no zircônio, considerou que as partículas de precipitados de 2ª fase, forneceriam os pontos para difusão preferencialmente localizada através do óxido, e expressou as curvas de oxidação, como a soma de duas leis logarítmicas, uma relacionada com o mecanismo de interface metal-óxido de Uhlig, e a outra com a difusão por caminhos preferenciais.

Esta explicação concorda com os efeitos do tratamento térmico sobre a corrosão, entretanto é necessário que se entenda porque uma acentuada difusão localizada ocorreria no óxido com essa espessura específica.

Chirigos e Thomas<sup>(71)</sup> estudando o comportamento do zircaloy-2 em água e vapor, mostraram que os resultados concordavam com uma lei de velocidade cúbica, e desde então a expressão da velocidade cúbica tem sido aceita como uma boa aproximação. Segundo Dawson<sup>(54)</sup>, pesquisas mais intensas tornam-se necessárias, caso se precise escolher entre o comportamento cúbico e o logarítmico. Caso entretanto a oxidação seja uma função de dois processos independentes, como sugerido por Cox, não se deve esperar uma concordância estrita com qualquer das leis de velocidade mais simples.

Os ganhos de peso para os quais a transição ocorre, são da ordem de duas vezes mais para o zircaloy-2 do que para o zircônio. O tempo para a transição se propagar sobre a superfície inteira também varia de amostra para amostra<sup>(54)</sup>.

#### I.4.2.4 REGIÃO PÓS-TRANSIÇÃO

Griggs, Maffei e Shannon<sup>(72)</sup> estudaram a oxidação de amostras de zircaloy-2 em água a 360°C e em vapor a 400°C e 1,05 kgf/mm<sup>2</sup>, e observaram que imediatamente após a transição a curva de ganho de peso em função do tempo poderia ser melhor representada como uma série de ciclos parabólicos, que finalmente atingiria a linearidade. Segundo Cox<sup>(73)</sup>, estes ci

culos são característicos de oxidação sob condições de temperatura relativamente baixa e pressão alta. Griggs e co-autores<sup>(72)</sup> propuseram a seguinte explicação: a película de óxido cresce até as tensões nela estabelecidas serem aliviadas através da formação de microtrincas, paralelas à superfície em oxidação. O caminho de difusão para a interface metal-óxido torna-se então mais curto e a oxidação é acelerada, iniciando-se um segundo ciclo, e assim sucessivamente. Finalmente as diferenças no período do ciclo de grão para grão, poderia tornar-se suficientemente fora de fase, fazendo com que a média do ganho de peso da amostra parecesse aumentar linearmente com o tempo.

Cox<sup>(73)</sup> ofereceu uma explicação alternativa para o fenômeno, ou seja, formação de trincas no óxido normais à superfície, sendo que a razão para a velocidade cair de um alto valor, após o início de cada ciclo, foi atribuída à maior dificuldade de acesso do oxidante, através das camadas das porosas mais externas do óxido.

#### I.4.3 LIGAS ZIRCÔNIO-NIÓBIO

Estudos da cinética de oxidação destas ligas têm sido publicados somente para ganhos de peso na região de película escura, sendo que as características de oxidação para a região de óxido espesso, são similares às do zircaloy-2<sup>(42)</sup>.

A oxidação do Zr-2,5% Nb em ar e em água é sensível à história metalúrgica da liga<sup>(33)</sup>. A solubilidade do nióbio em  $\alpha$ -zircônio é menor que 2,5%, a liga Zr-2,5% Nb, portanto, conterá um precipitado rico em nióbio. Durante a oxidação, estas partículas formarão núcleos isolados de uma solução sólida de  $ZrO_2$  em NbO/NbO<sub>2</sub>, na matriz geral de  $ZrO_2$ . Em presença de ar ou oxigênio, o NbO/NbO<sub>2</sub> será oxidado a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, rompendo a camada de óxido protetor<sup>(42)</sup>. Esta hipótese foi inferida de estudos da oxidação do nióbio puro e explica satisfatoriamente muitas das características do com

portamento da liga Zr-2,5% Nb. O precipitado e sua oxidação preferencial não têm sido observado diretamente.

Como no caso do zircaloy-2 e zircaloy-4, um alto teor de nitrogênio é prejudicial à corrosão da liga Zr-2,5% Nb<sup>(37)</sup>. A susceptibilidade à quebra da camada de óxido abaixo de 400°C é reduzida adicionando-se 0,5% de estanho<sup>(42)</sup> ou 0,5% de cobre<sup>(33)</sup>, por razões ainda não bem conhecidas.

#### I.4.4 TRANSIÇÃO NA OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E SUAS LIGAS

A oxidação do zircônio e suas ligas em atmosferas oxidantes é geralmente caracterizada por dois estágios bem distintos, sendo a mudança do primeiro para o segundo estágio chamada de "transição". A transição é uma das características mais proeminentes da oxidação do zircônio e suas ligas.

Duas correntes principais de pensamento surgiram para tentar explicar a transição que ocorre na cinética de oxidação do zircônio e suas ligas, especialmente do zircaloy-2 e zircaloy-4. Primeira, a transição resulta de trincas laterais na interface metal-óxido, devido às tensões crescentes que por sua vez podem levar a recristalização do óxido<sup>(74)</sup>. Segunda, as tensões crescentes promovem recristalização<sup>(75)</sup>, que por sua vez leva a uma rede de poros, propagando-se através da camada de óxido<sup>(76)</sup>.

#### I.5 MORFOLOGIA DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Cox<sup>(77)</sup> relacionou a morfologia das películas de óxido de zircônio com o processo de oxidação. Segundo este mesmo autor, uma matriz microcristalina, produzida pela cristalização de uma película de óxido inicialmente amorfa, continua a crescer pela formação na interface metal-óxido, de novas camadas de óxido amorfo que posteriormente cristalizam. De acordo com Cox<sup>(77)</sup>, o processo de cristalização ocorre homogeneamente dentro da película amorfa inicial, mas quando a película se torna mais espessa, desenvolve-se uma estrutura

ra celular e um padrão de crescimento colunar, os quais podem ter origem devido a um crescimento preferencial de partículas cristalinas na direção de espessamento do óxido, ou mais provavelmente devido a uma nucleação favorável destas partículas orientadas similarmente em um padrão colunar. Isto conferiria uma qualidade direcional ao processo de transporte iônico, devido ao uso predominante dos contornos de tais partículas como caminho de transporte. Incrustadas no óxido e ainda em contacto elétrico com o metal base, estariam um número de partículas de segunda fase, as quais são separadas do meio por somente uma barreira fina de multicamadas, e provêem os caminhos para a condução eletrônica através do óxido. Como os caminhos de transporte eletrônico e iônico através do óxido são separados, o circuito deve ser completado por uma migração interfacial de uma ou ambas espécies, isto sendo importante apenas na interface meio-óxido, onde a migração do oxigênio adsorvido para o local de transporte de elétrons, ou de elétrons para os pontos de adsorção de oxigênio, é requerida. Segundo Cox, essas conclusões sobre a morfologia do óxido, têm uma importância significativa na interpretação das cinéticas de oxidação. Inflexões nas curvas de oxidação, nos estágios iniciais, poderiam estar relacionadas com variações nas camadas de óxido de ferro, formadas sobre as partículas de segunda fase. Segundo este autor, um aumento na fração cristalina do óxido, às custas do material do contorno, resultaria em um desvio do comportamento parabólico para o cúbico.

#### 1.6 TEXTURA DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Através de análise de difração de raios-X, Roy e David<sup>(75)</sup> estudaram a estrutura e a morfologia dos óxidos formados sobre zircônio e zircaloy-2 e mostraram que: a) o  $ZrO_2$  cúbico ou tetragonal aparece na interface metal-óxido quando as tensões de compressão na película de óxido atingem um nível crítico; b) a ocorrência de novas orientações de partículas cristalinas de  $ZrO_2$ , como por exemplo (1 1 1) tetragonal, e (2 0  $\bar{2}$ ) monoclinico, marca uma transição definida no modo

de crescimento da película; c) a reorientação das partículas cristalinas através de um eixo de fibra comum, pode causar o desenvolvimento de uma textura colunar nas camadas mais internas da película de óxido; d) a reorientação das partículas cristalinas ocorre mais rapidamente em zircônio do que em zircaloy-4, provavelmente por causa da maior plasticidade do óxido sobre o primeiro.

## I.7 OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho são:

- 1) Estudar o comportamento de oxidação do zircônio na faixa de temperatura de 350 a 900°C e do zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb na faixa de 350 a 700°C.
- 2) Estudar a influência do tempo, temperatura, meio, composição do material, tratamento térmico, tratamento superficial e tamanho da amostra sobre o comportamento de oxidação.
- 3) Estudar as características do óxido formado sobre estes materiais nas diferentes temperaturas de oxidação.

## CAPÍTULO II. MATERIAIS E MÉTODOS

## II.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- a) o zircônio comercial, de pureza 99,9% obtido da Goodfellow Metals, Inglaterra, na forma de chapa com espessura nominal de 1,18 mm;
- b) a liga zircaloy-4, obtida na forma de tubo com diâmetro de 9,50 mm e espessura de parede de 0,62 mm nominal;
- c) a liga Zr-2,5%Nb, fornecida pela Teledyne Wah Chang, USA, na forma de chapa com 0,66 mm de espessura nominal.

A tabela II.1 apresenta as especificações para as composições dos elementos de liga, e para os teores máximos de impureza do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb<sup>(1,28)</sup>.

## II.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os três materiais mencionados no item II.1, após serem cortados com geometria retangular, foram desengraxados em álcool e acetona, enxaguados em água deionizada com o auxílio de um ultrassom, e em seguida foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e superficiais.

## II.2.1 RECOZIMENTO

O tratamento térmico de recozimento foi realizado em amostras de zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, sob condições de vácuo dinâmico ( $10^{-6}$  torr), à temperatura de 750°C para o tratamento de amostras de zircônio e zircaloy-4 e à temperatu

TABELA II.1 - COMPOSIÇÃO NOMINAL DOS ELEMENTOS DE LIGA E TEOR MÁXIMO DE IMPUREZAS PARA O ZIRCÔNIO, ZIRCALOY-4 E Zr-2,5% Nb

ELEMENTO DE LIGA	PORCENTAGEM EM PESO		
	Zircônio	Zircaloy-4	Zr-2,5% Nb
Estanho	-	1,20 a 1,70	-
Ferro	-	0,18 a 0,24	-
Cromo	-	0,07 a 0,17	-
Ferro + cromo	-	0,28 a 0,37	-
Niôbio	-	-	2,40 a 2,80
Oxigênio	-	0,10 a 0,14	0,09 a 0,13
TEOR MÁXIMO DE IMPUREZAS (ppm)			
Alumínio	75	75	75
Boro	0,5	0,5	0,5
Cádmio	0,5	0,5	0,5
Carbono	270	270	270
Cromo	200	-	-
Cobalto	20	20	20
Cobre	50	50	50
Háfnio	100	100	100
Ferro	1500	-	-
Hidrogênio	25	25	25
Manganês	50	50	50
Níquel	70	70	70
Nitrogênio	65	65	65
Silício	120	120	120
Titânio	50	50	50
Tungstênio	100	100	100
Urânio (total)	3,5	3,5	3,5

ra de 500°C para o tratamento do Zr-2,5%Nb.

O tempo de recozimento foi de 1 hora e as amostras submetidas a este tratamento serão chamadas de recozidas.

#### II.2.2 TÊMPERA EM ÁGUA

Para o tratamento térmico de têmpera, amostras de zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb foram encapsuladas em tubos de quartzo sob condições de vácuo dinâmico ( $10^{-6}$  torr), sendo as cápsulas introduzidas em um forno a 1100°C e após uma hora, temperadas em água. Estas amostras serão chamadas temperadas.

#### II.2.3 RESFRIAMENTO LENTO NO FORNO

Algumas amostras de zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb foram submetidas ao tratamento térmico de resfriamento lento dentro do forno, que consistiu em introduzir amostras encapsuladas, sob condições de vácuo dinâmico ( $10^{-6}$  torr), em um forno a 1100°C, e deixá-las permanecer a esta temperatura por uma hora, após o que se desligou o forno sendo as amostras resfriadas com a velocidade de resfriamento do forno.

Chamar-se-ã às amostras que sofreram este tratamento, de resfriadas lentamente.

#### II.2.4 REVENIMENTO

Este tratamento térmico foi realizado apenas em amostra de Zr-2,5%Nb e consistiu de uma têmpera, como já descrito no item II.2.2, seguida por um tratamento superficial e recozimento posterior a 500°C, por 4 horas em condições de vácuo dinâmico ( $10^{-6}$  torr).

As amostras submetidas a este tratamento serão chamadas de revenidas.

## II.3 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

Após os diferentes tratamentos térmicos, todas as amostras foram submetidas a tratamentos superficiais que consistiram de:

### II.3.1 DECAPAGEM QUÍMICA

A decapagem química das amostras foi realizada de acordo com as normas ASTM G2-80<sup>(78)</sup>.

A composição volumétrica do banho de decapagem utilizado foi:

- a) para amostras de zircônio e zircaloy-4, 40% de  $\text{HNO}_3$  (massa específica=1,42), 3% de HF (52%) e o balanço de água deionizada, sendo que a temperatura desse banho não excedeu a  $50^\circ\text{C}$ ;
- b) para amostras de Zr-2,5%Nb, a composição volumétrica do banho foi de 10% HF (52%), 30%  $\text{HNO}_3$  (massa específica=1,42), 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (massa específica=1,84), e o balanço de água deionizada. A temperatura desse banho foi controlada entre  $50$  e  $60^\circ\text{C}$ .

Durante decapagem química, as amostras permaneceram dentro do banho sob agitação constante, durante 1 minuto, sendo em seguida rapidamente lavadas em diversos recipientes com água deionizada, e finalmente deixadas por 10 a 15 minutos em um recipiente com água deionizada em ebulição.

Chamar-se-ão às amostras que passaram por este tratamento superficial de decapadas.

### II.3.2 POLIMENTO QUÍMICO

Com o objetivo de se verificar a influência da concentração de HF na solução de preparação da superfície, sobre o comportamento posterior de oxidação, amostras de zircônio e zircaloy-4 foram polidas quimicamente.

A composição da solução de polimento químico foi de: 45%  $\text{HNO}_3$  (massa específica=1,42), 10% HF (52%), e o balanço de água deionizada.

Deve-se observar que o ácido fluorídrico é quem controla a velocidade de ataque da superfície das amostras<sup>(26)</sup>.

Após os tratamentos superficiais, as amostras apresentaram-se brilhantes e lisas. Em seguida foram realizadas medidas de rugosidade em algumas amostras submetidas aos diferentes tratamentos superficiais.

#### II.4 MEDIDAS DE RUGOSIDADE

A rugosidade das amostras dos materiais como recebidos, e após os tratamentos superficiais foi medida com o auxílio de um rugosímetro RANK TAYLOR HOBSON "TALYSURF" 4.

#### II.5 ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Estudou-se a cinética de oxidação empregando-se a técnica de análise termogravimétrica. Utilizou-se para este fim, uma termobalança marca DU PONT, modelo 951, acoplada a um analisador térmico, também marca DU PONT, modelo 990. Esta balança permitiu medir continuamente a variação do peso das amostras em função do tempo, durante a oxidação em uma dada temperatura.

A figura 1 apresenta um diagrama do arranjo experimental.

Colocou-se as amostras em uma cesta de platina, localizada na extremidade de uma barra de quartzo, correspondente a um dos braços da balança. Este conjunto foi introduzido dentro de um tubo de quartzo, o qual por sua vez foi colocado dentro de um forno de baixa massa térmica. O gás após passar por três tubos com sílica gel, foi admitido no sistema, sendo a amostra então pesada e deixada aquecer juntamente com o forno. Os ensaios tiveram início após a temperatura estabe-

lizar-se. O ganho de peso durante aquecimento e estabilização do forno foi considerado. A vazão de gás foi controlada através de válvulas e medida com auxílio de um rotâmetro marca BROOKS INSTRUMENT DIVISION, HATFIELD, PA, tipo 2-1533.

Os ensaios isotérmicos foram realizados em meios de oxigênio e ar, no intervalo de temperatura de 350 a 900°C.

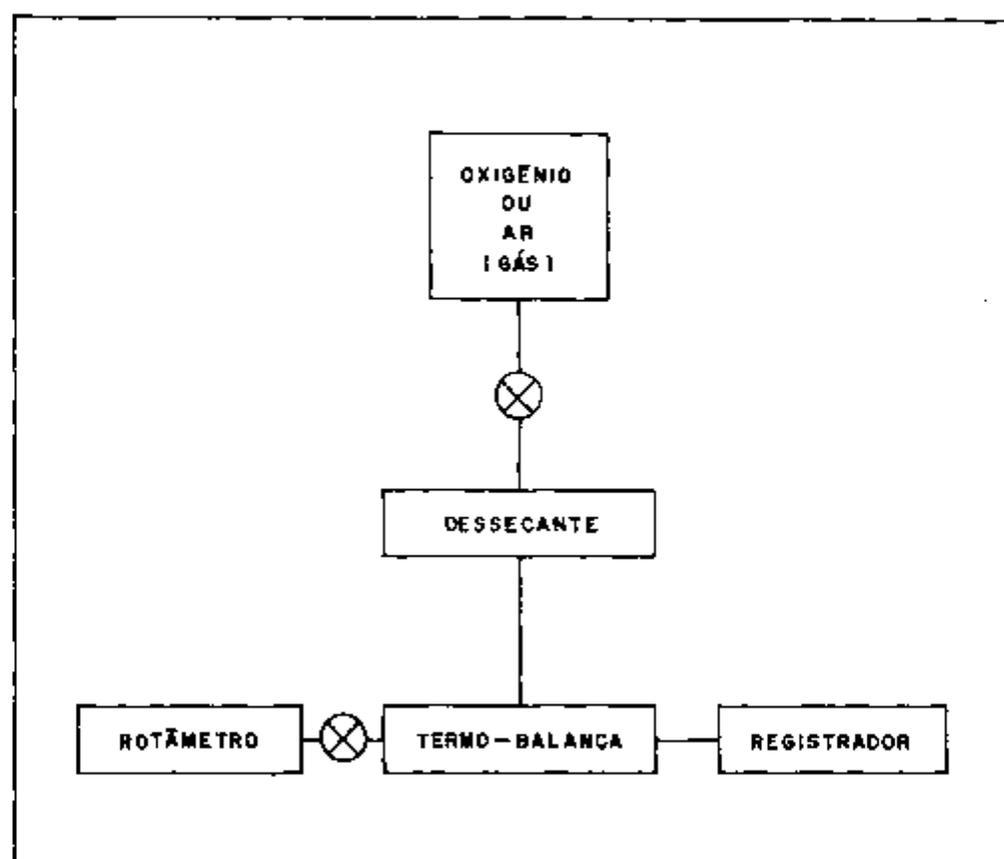


Figura 1. Diagrama do arranjo experimental utilizado para medir o ganho de peso em função do tempo, durante a oxidação.

A figura 2 mostra o arranjo experimental em operação.

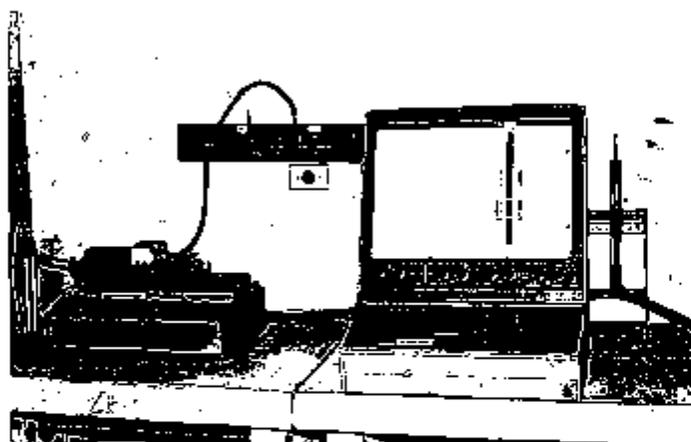


Figura 2. Arranjo experimental em operação.

## II.6 AVALIAÇÃO DA ESPESSURA MÉDIA DO ÓXIDO

As espessuras médias do óxido foram inferidas através da densidade do óxido e do ganho de peso após oxidação, desconsiderando-se a fração devida à solução sólida.

## II.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Utilizou-se as seguintes técnicas para a caracterização microestrutural das amostras: microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X, análise química "in situ" (microsonda), e microscopia eletrônica de transmissão.

### II.7.1 METALOGRAFIA

Algumas amostras após oxidadas, foram envolvidas em folha de alumínio, com a finalidade de evitar o desprendimento do óxido durante o polimento mecânico, após o que foram embutidas a frio.

Em seguida as amostras foram lixadas em papel abrasivo de SiC (180), até a interface metal-óxido tornar-se visí

vel, tomando-se cuidado para preservar uma única direção. O lixamento foi continuado em papéis de SiC (320, 400, 600) , sendo em seguida realizado um polimento mecânico em pasta de diamante (6  $\mu\text{m}$ ) e alumina (1, 0,3 e 0,05  $\mu\text{m}$ ).

Para a revelação da microestrutura, utilizou-se uma solução química com a seguinte composição:

- a) 40%  $\text{HNO}_3$ , 3% HF e balanço de água, para amostras de zircônio e zircaloy-4,
- b) 30%  $\text{HNO}_3$ , 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10% HF e balanço de água à temperatura entre 50 e 60°C, para amostras de Zr-2,5%Nb.

#### II.7.2 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras após oxidadas foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Para a observação microscópica, utilizou-se um microscópio óptico ZEISS, e um microscópio eletrônico de varredura JEOL. Com o auxílio desses microscópios, observou-se a morfologia do óxido, a interface metal-óxido, e a superfície externa do óxido.

#### II.7.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difratometria de raios-X foi utilizada com o objetivo de se identificar os produtos de oxidação, e verificar o desenvolvimento de textura durante o crescimento do óxido.

Para difração de raios-X foi utilizado um difratômetro de marca RIGAKU DENKI, utilizando-se radiação característica  $\text{Cu K}_\alpha$ , e filtro de níquel.

A análise de difração de raios-X foi realizada em amostras de zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb oxidadas a diferentes temperaturas, e após diferentes tratamentos térmicos.

#### II.7.4 MICROSSONDA

Estudos por microsonda foram realizados em zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb não oxidados, com o objetivo de se verificar a homogeneidade das ligas, presença de precipitados e partículas de segunda fase, e composição química dos mesmos, com a utilização de uma microsonda eletrônica CAMBRIDGE, Modelo M-5.

#### II.7.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As microestruturas do zircaloy-4 após os diversos tratamentos térmicos foram observadas através de um microscópio eletrônico de transmissão marca JEOL, modelo JEM-200 C, com o objetivo de se verificar a presença, tamanho e distribuição de precipitados e compostos intermetálicos, sendo utilizada para tal fim a técnica de campo claro. As amostras de zircaloy-4 foram preparadas para observação por meio de polimento mecânico seguido de um polimento por jato eletrolítico duplo. O eletrólito consistiu de uma solução cuja composição foi 80% de metanol + 20% de ácido perclórico, à temperatura de 10°C. A tensão de aceleração dos elétrons utilizada no microscópio eletrônico de transmissão foi 150 kV.

## CAPÍTULO III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados do estudo da oxidação do zircônio e das ligas, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, bem como o efeito da temperatura, meio oxidante, composição do material, tratamento térmico, tratamento superficial e tamanho da amostra na oxidação desses materiais.

## III.1 EFEITO DA TEMPERATURA

A influência da temperatura sobre a oxidação do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb recozidos é mostrada nas figuras de 3 a 5, sendo os resultados apresentados em termos de ganho de peso por unidade de área ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ).

Nestas figuras pode ser observado que a intensidade de oxidação, tomada como ganho de peso por unidade de área, aumenta rapidamente com a temperatura, sendo que a baixas temperaturas ( $350 - 400^\circ\text{C}$ ), a velocidade de oxidação, inicialmente elevada, diminui com o tempo até tornar-se praticamente constante.

Nas figuras 4 e 5 correspondentes ao zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, respectivamente, nota-se entre  $600$  e  $700^\circ\text{C}$ , uma variação na inclinação das curvas correspondendo a uma mudança na cinética de oxidação, que será chamada de transição.

A transição na cinética de oxidação leva a uma mudança na característica do óxido, passando este de preto, aderente e brilhante, no período pré-transição, para rosa acinzentado no caso do zircaloy-4, e branco nos casos do zircônio e Zr-2,5%Nb, não aderente e sem brilho após a transição. O óxido pós-transição não apresenta as características protetoras observadas no óxido pré-transição.

A ocorrência da transição é dependente da temperatura, o que se deve em parte a um aumento na fração do oxigênio dissolvido no metal, quando a temperatura é aumentada.

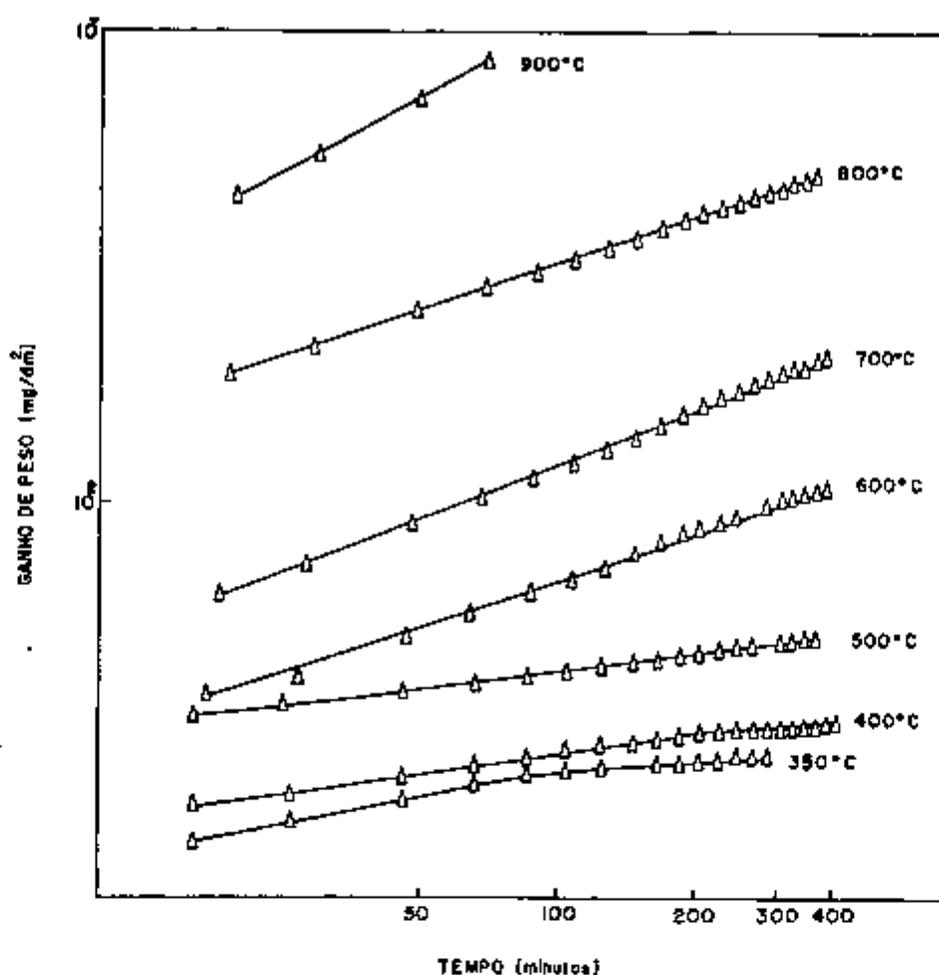


FIGURA 3. Efeito da temperatura sobre a oxidação em oxigênio, do zircônio recozido e decapado.

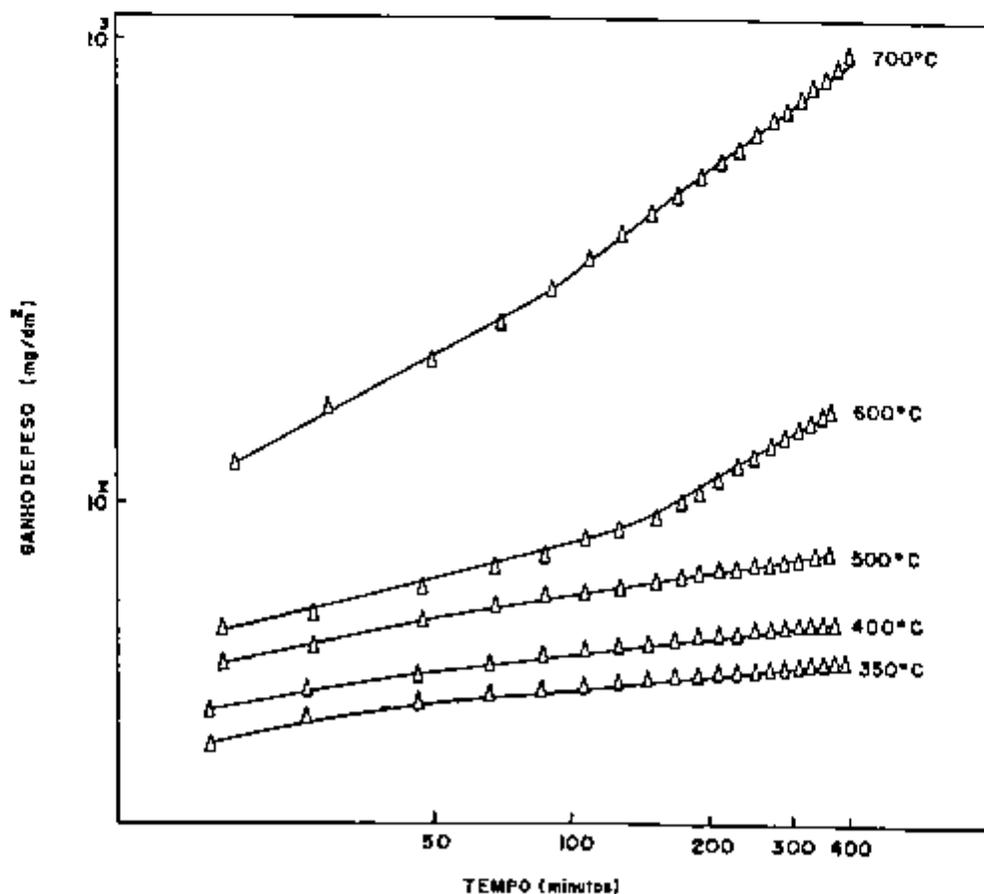


FIGURA 4. Efeito da temperatura sobre a oxidação em oxigênio do zircaloy-4 recozido e decapado.

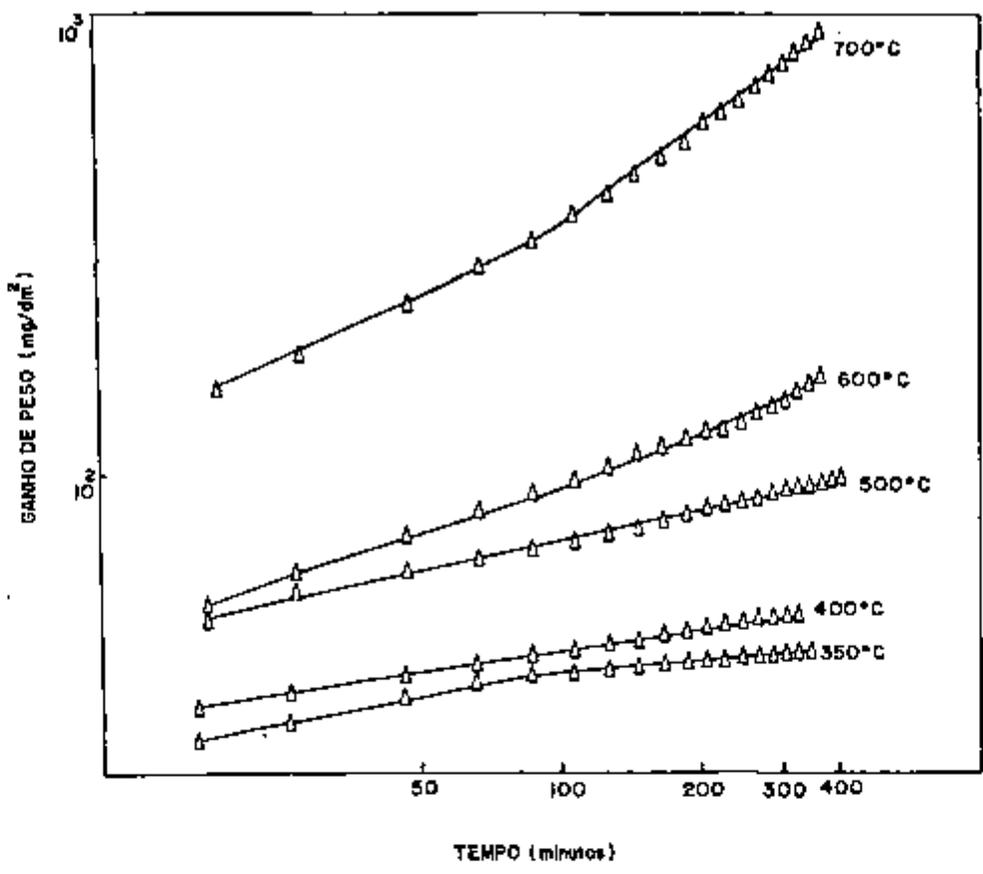


FIGURA 5. Efeito da temperatura sobre a oxidação em oxigênio do Zr-2,5%Nb recozido e decapado.

### III.2 EFEITO DO MEIO OXIDANTE

O comportamento de oxidação do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb foi estudado em meios de oxigênio e ar.

A figura 6 apresenta o efeito do meio oxidante sobre a oxidação do zircônio recozido e polido quimicamente, na faixa de temperatura de 350 a 900°C. Pode-se notar que a baixas temperaturas de oxidação (350 a 600°C), as diferenças entre as intensidades e entre as velocidades de oxidação do zircônio nos dois meios foi insignificante, não se observando aumentos acentuados na inclinação das curvas, para o tempo de experiência (400 minutos). A temperaturas de oxidação mais elevadas, essa diferença torna-se mais acentuada, observando-se sempre que a oxidação foi mais intensa em ar do que em oxigênio. À temperaturas de 800 e 900°C, verifica-se um aumento sensível na inclinação da curva de oxidação das mostras oxidadas em ar, correspondendo à transição na cinética de oxidação. Nessas temperaturas (800 e 900°C), a influência do meio sobre a oxidação do zircônio é

mais facilmente notada.

O efeito do meio oxidante sobre a oxidação do zircônioLOY-4 é mostrado nas figuras de 7 a 9. Nestas figuras nota-se que a baixas temperaturas (350 a 500°C), a diferença entre os ganhos de peso devido à oxidação nos dois meios foi pequena. A partir de 600°C entretanto essa diferença é acentuada. Nos instantes iniciais, nas temperaturas de 600 e 700°C, apesar da oxidação ter se apresentado mais intensa em oxigênio do que em ar, a velocidade de oxidação mais elevada no caso da oxidação em ar, fez com que essa situação se invertesse após aproximadamente 50 minutos de oxidação a 600°C, e após aproximadamente 130 minutos de oxidação, a 700°C.

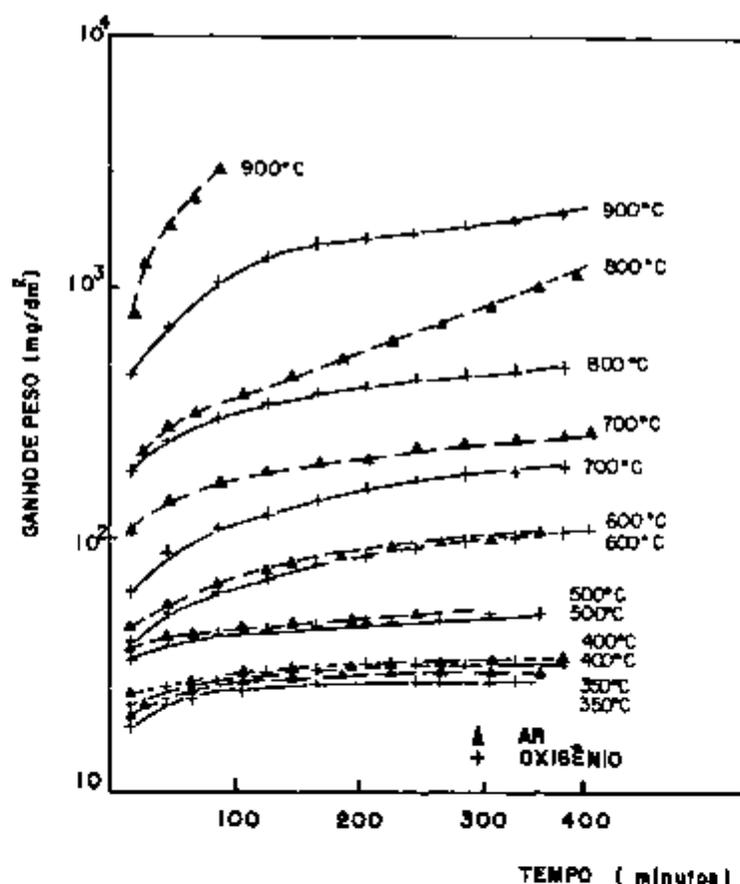


FIGURA 6. Influência do meio oxidante sobre a oxidação do zircônio recozido e polido quimicamente.

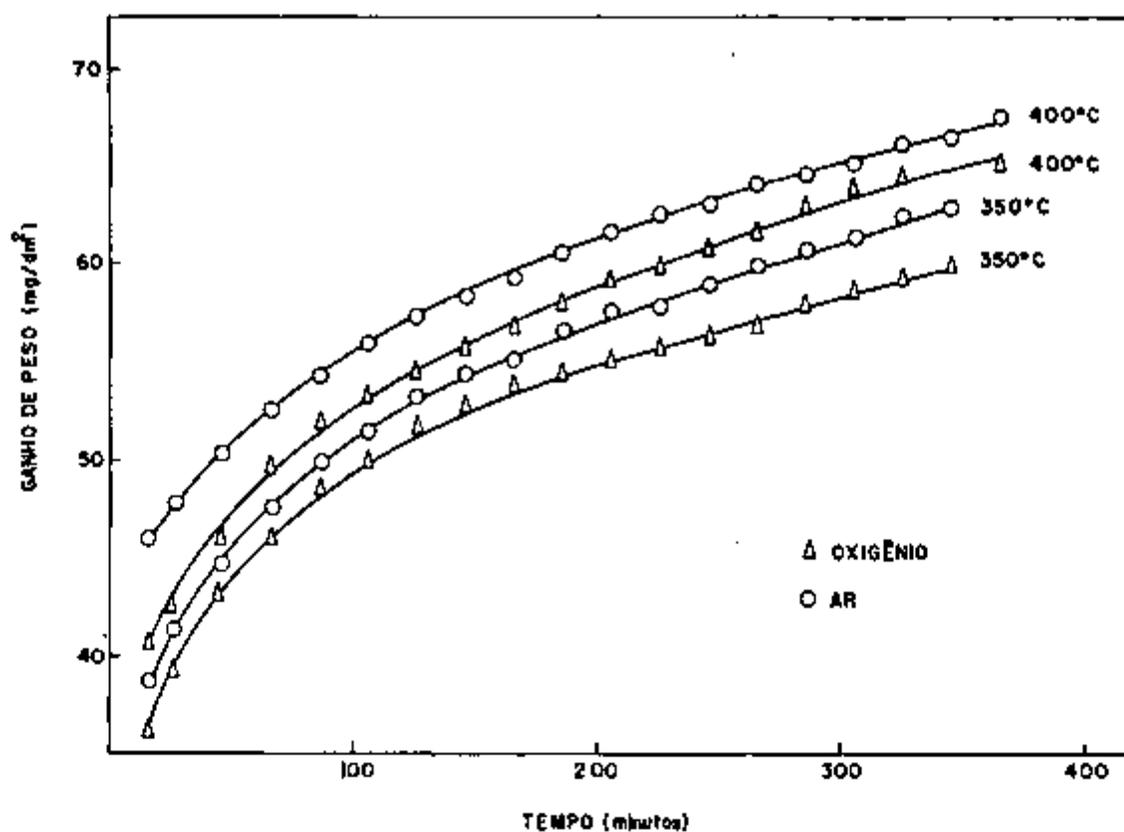


FIGURA 7. Efeito do meio oxidante sobre a oxidação do zircaloy-4 recozido e polido quimicamente, a 350 e 400°C.

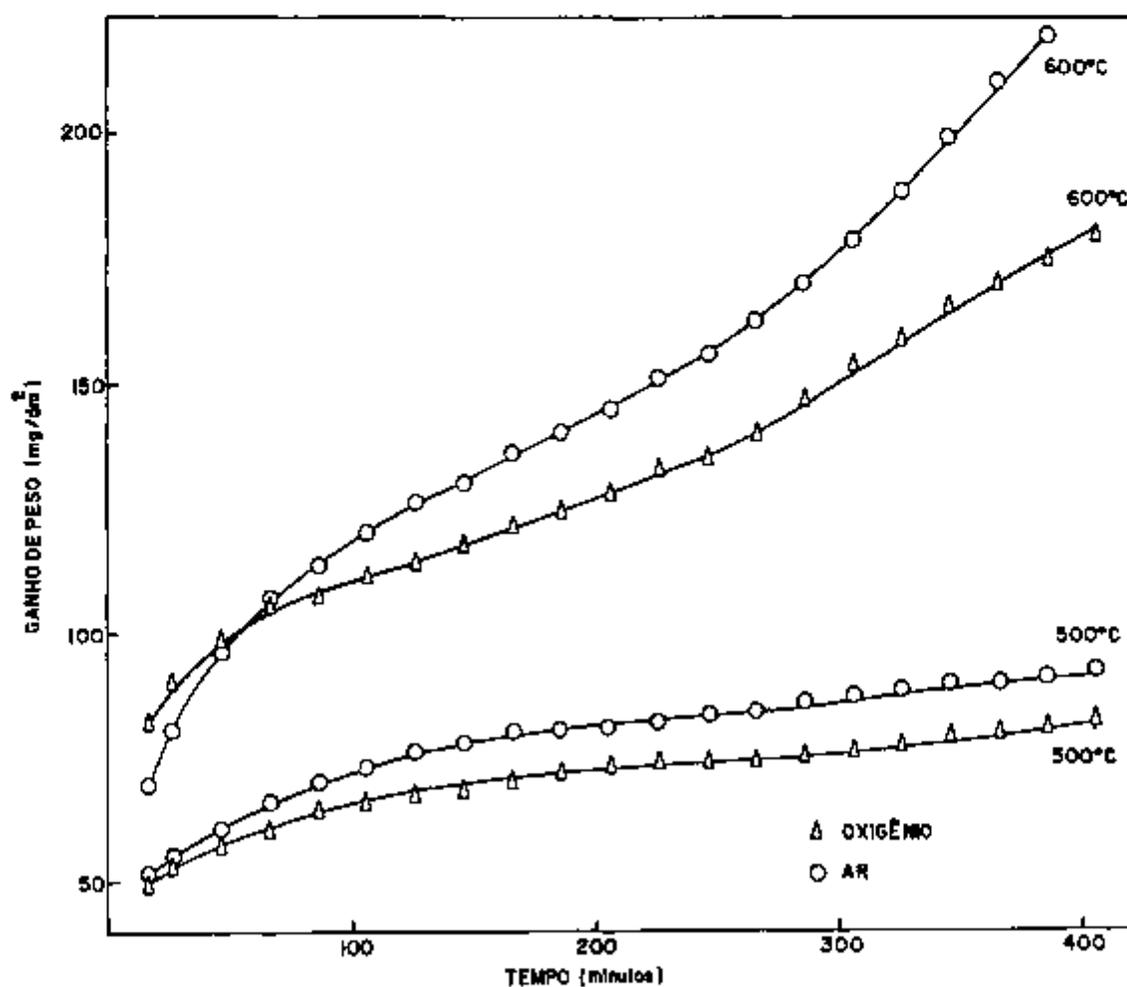


FIGURA 8. Influência do meio oxidante sobre a oxidação do zircaloy-4 recozido e polido quimicamente, a 500 e 600°C.

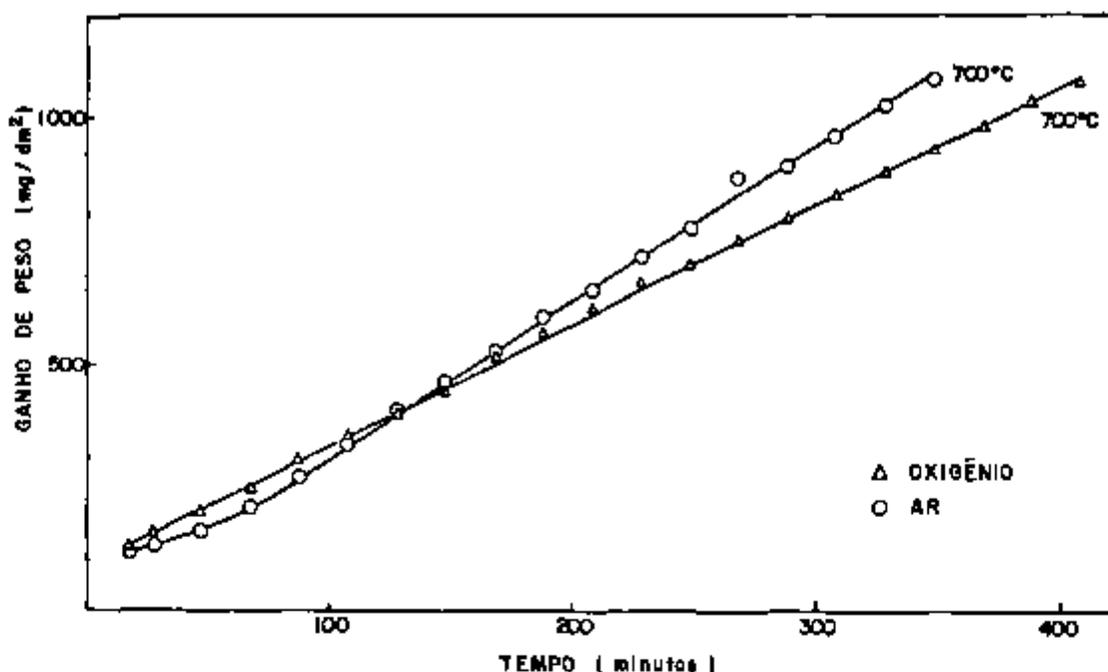
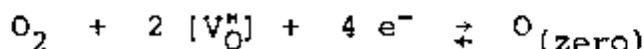


FIGURA 9. Efeito do meio oxidante sobre a oxidação do zircaloy-4 recozido e polido quimicamente, a 700°C.

Comportamento similar foi observado para a oxidação do Zr-2,5% Nb em oxigênio e ar.

A presença de nitrogênio no ar é provavelmente a responsável pelo aumento da concentração de lacunas de oxigênio na película de óxido, em relação à do  $ZrO_{2-x}$  puro, subestequiométrico, levando a um aumento na intensidade de oxidação em relação ao oxigênio<sup>(27)</sup>.

A equação de defeitos governando a incorporação de ânions oxigênio  $O^{-2}$ , no retículo cristalino  $ZrO_2$ , na interface oxigênio-óxido, segundo Rosa e co-autores<sup>(27)</sup>, pode ser escrita como:



onde  $[V_O^{\bullet}]$  é a concentração de lacunas de oxigênio, carregada positivamente.

Assumindo-se a formação de uma solução substitucional devido ao  $N^{-3}$  ocupando as posições do oxigênio no retí-

culo do  $ZrO_{2-x}$ , então a substituição do  $O^{-2}$  por  $N^{-3}$ , deve ser na razão de 3/2. Desde que a condição de eletroneutralidade deve ser mantida, pode-se escrever:

$$[e^-] + [N'] \approx 2[V_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet}]_f \approx 2[V_O^{\bullet}]_t$$

onde o traço sobre N indica excesso de carga negativa, ou seja, um elétron do  $N^{-3}$  doador introduzido no retículo cristalino, e "f" denota a lacuna de oxigênio formada para balancear a carga.

A formação do óxido sobre a superfície do zircônio ou de uma de suas ligas é um processo de nucleação e crescimento de uma nova fase sobre a matriz existente. No início, o retículo cristalino da nova fase de óxido de zircônio combina-se e é coerente com o retículo cristalino do metal. Devido às diferenças consideráveis entre as distâncias interatômicas no retículo cristalino hexagonal do zircônio e o monoclinico do óxido de zircônio, os retículos na interface metal-óxido tornam-se distorcidos. As propriedades protetoras do óxido dependem do grau de distorção de seus retículos cristalinos e, da combinação desses retículos com a estrutura do metal, dependem também a durabilidade e a estabilidade relativa da forma metaestável do óxido de zircônio<sup>(36)</sup>.

A reação do zircônio com ar a temperaturas elevadas é uma reação de oxidação e absorção de nitrogênio. O nitrogênio penetra na estrutura cristalina do óxido e substitui íons oxigênio. A substituição do oxigênio pelo nitrogênio (raios iônicos iguais a 13,6 e 14,8 nm respectivamente) produz a dilatação do retículo cristalino do óxido e isto tem um efeito negativo sobre a ligação do retículo metal com o do óxido. O nitrogênio, que é absorvido pelo metal ou está inerentemente presente nele, aumenta os parâmetros do retículo do metal base, reduzindo portanto o grau de distorção do retículo do óxido e facilitando a formação do óxido de zircônio estável. A influência do nitrogênio sobre a resistência à corrosão do zircônio é portanto negativa.

### III.3 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO MATERIAL

O efeito da composição do material sobre a oxidação é mostrado nas figuras de 10 a 13, sendo comparados o zircônio, o zircaloy-4 e a liga Zr-2,5%Nb.

A figura 10 mostra a influência da composição do material sobre a oxidação em ar, a  $400^{\circ}\text{C}$ , durante 15 dias. Nota-se que o Zr-2,5%Nb apresenta oxidação bem mais acentuada que a dos outros materiais. Apesar do zircaloy-4 apresentar uma maior oxidação que o zircônio, esses dois materiais mostram uma cinética de oxidação similar, observando-se que inicialmente a velocidade relativamente elevada diminui com o tempo, e após aproximadamente 2 dias, o ganho de peso por unidade de área torna-se praticamente constante. A liga Zr-2,5%Nb entretanto apresenta um ganho de peso por unidade de área que aumenta continuamente com o tempo.

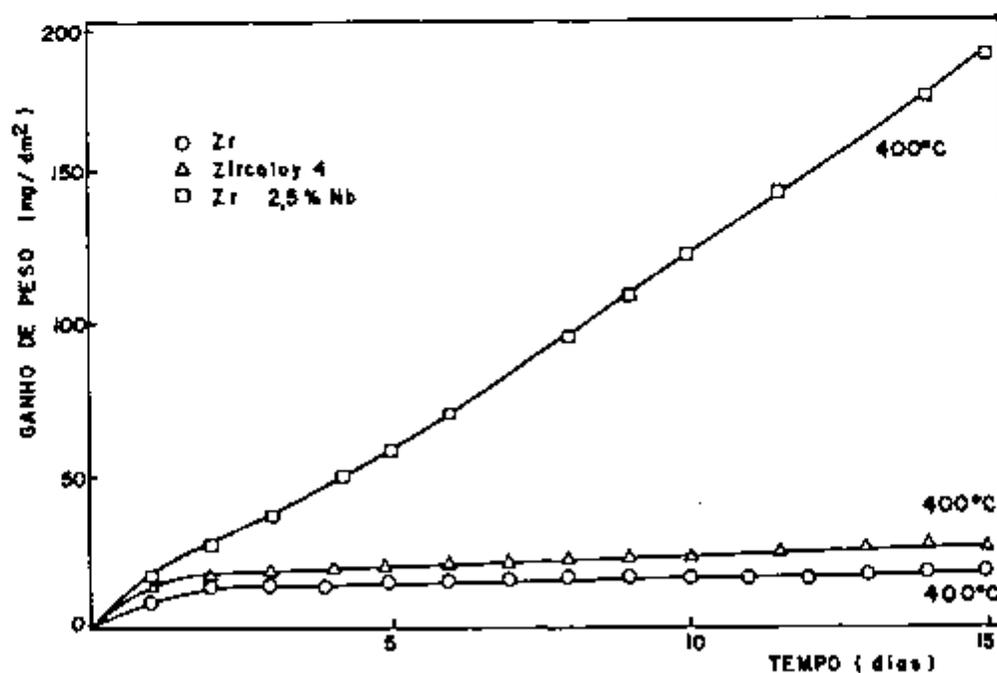


FIGURA 10. Efeito da composição do material sobre a oxidação em ar a  $400^{\circ}\text{C}$ .

As figuras de 11 a 13 apresentam o efeito da composição do material sobre a oxidação em oxigênio, na faixa de temperatura de 350 a 700°C, observando-se sempre que o zircônio mostrou a maior resistência à oxidação, vindo em seguida o zircaloy-4, e finalmente a liga Zr-2,5% Nb.

Estudos realizados sobre efeitos de adições de elementos de liga<sup>(29,33,62)</sup> observaram que a adição de estanho ao zircônio acelerava a ocorrência da transição na oxidação em oxigênio. O tempo para transição diminuía e a velocidade de oxidação pós-transição aumentava com o teor de estanho<sup>(62)</sup>. Portanto entre as adições de liga no grupo dos zircalloys, o estanho é o provável causador do adiantamento da transição na cinética de oxidação. Entretanto a adição de estanho viabiliza o uso do zircônio esponja, o qual do ponto de vista econômico é superior ao zircônio "crystal bar", sendo este último, porém, mais puro.

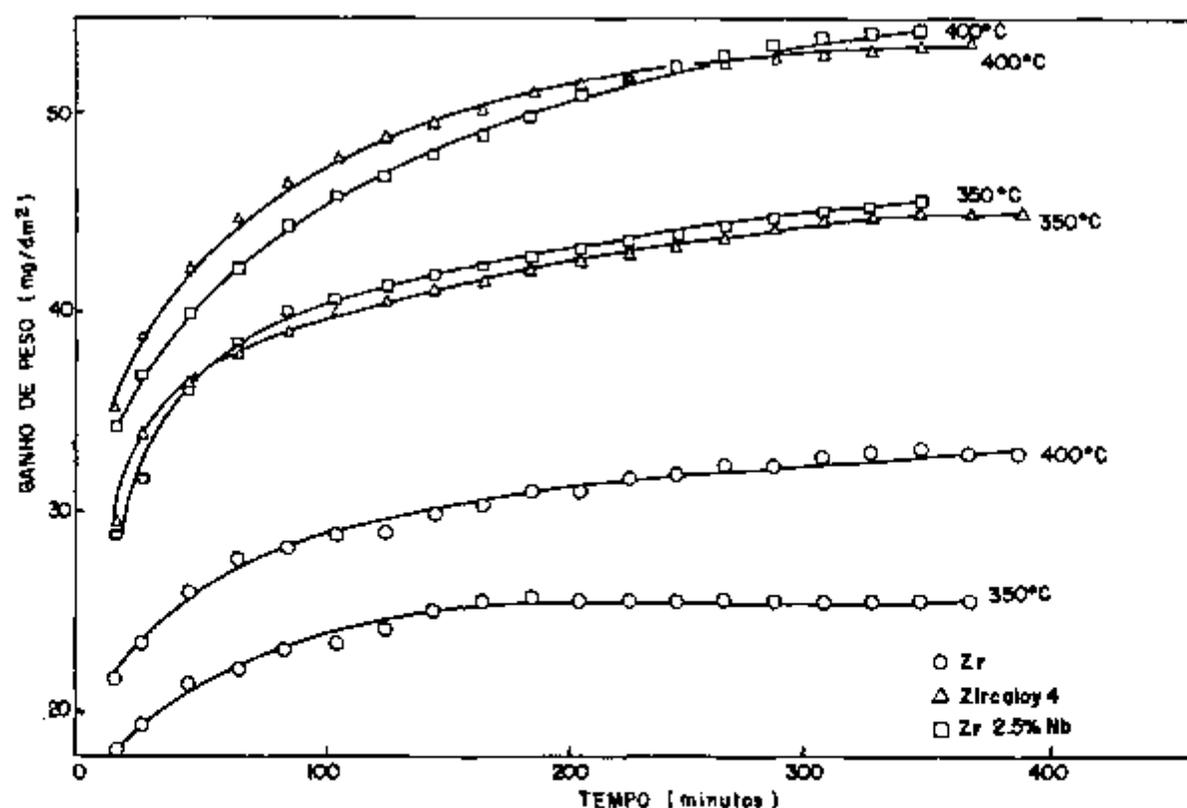


FIGURA 11. Efeito da composição do material sobre a oxidação em oxigênio a temperaturas de 350 e 400°C.

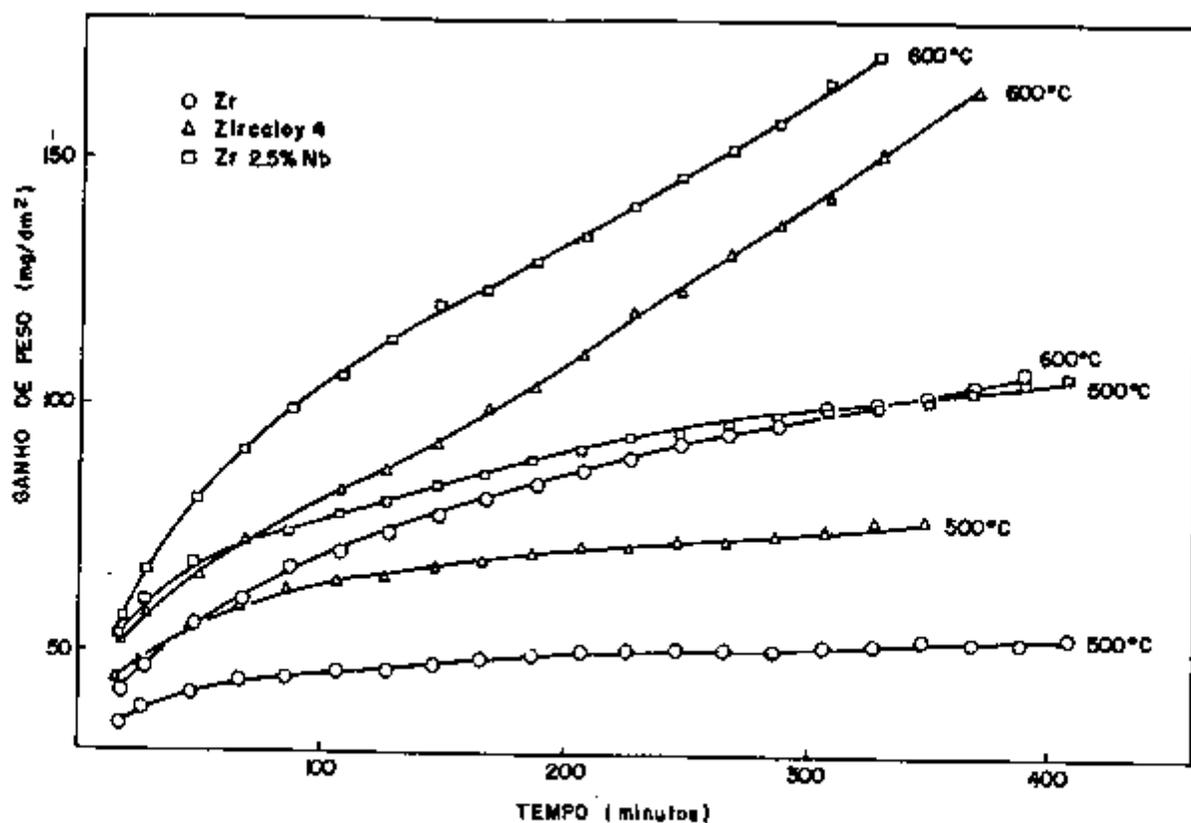


FIGURA 12. Influência da composição do material sobre a oxidação em oxigênio a temperaturas de 500 e 600°C.

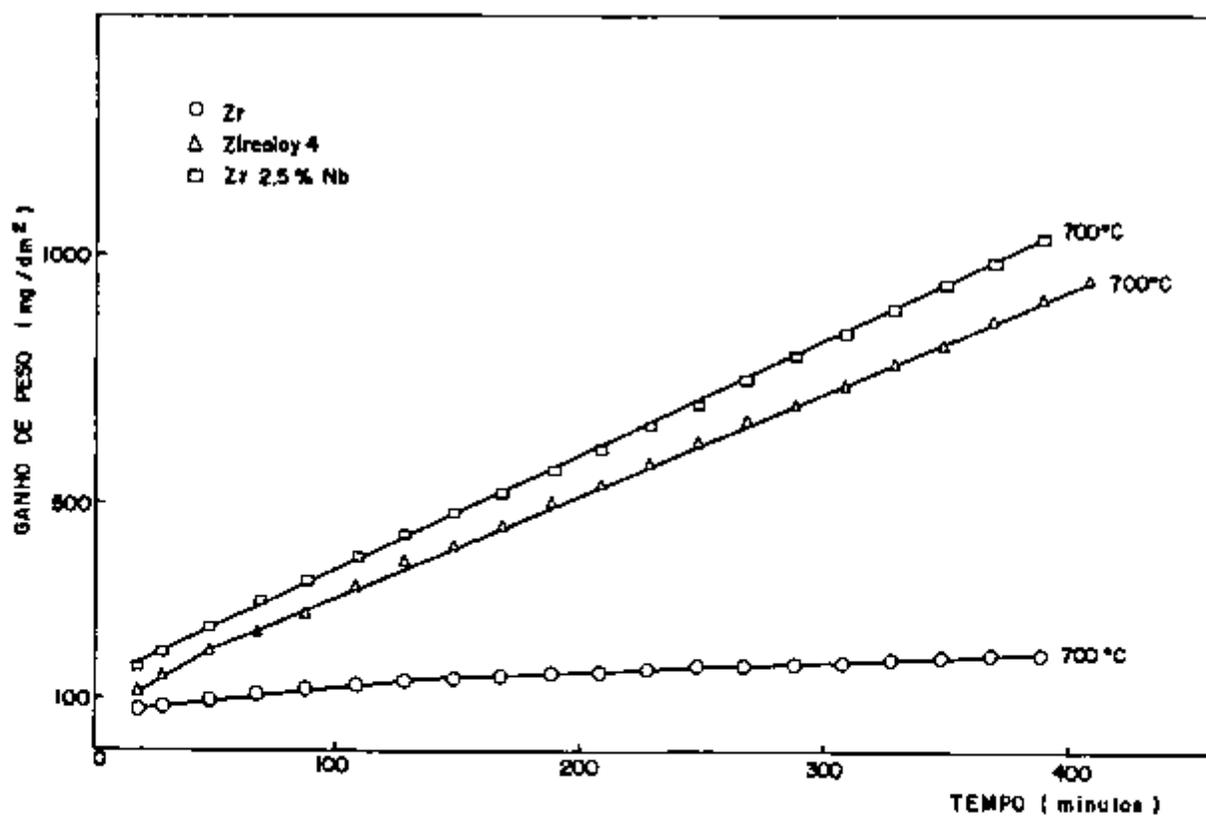


FIGURA 13. Efeito da composição do material sobre a oxidação em oxigênio à temperatura de 700°C.

Um dos principais efeitos das adições de elementos de liga ao zircônio é o de evitar a oxidação localizada que é observada no zircônio, como mostra a figura 14. Esta adição de elementos de liga leva entretanto a um aumento na velocidade de crescimento do óxido. Dentre os elementos que evitam a oxidação localizada, os que apresentam os melhores resultados são o ferro, o cobre, o níquel e o cromo<sup>(79)</sup>.

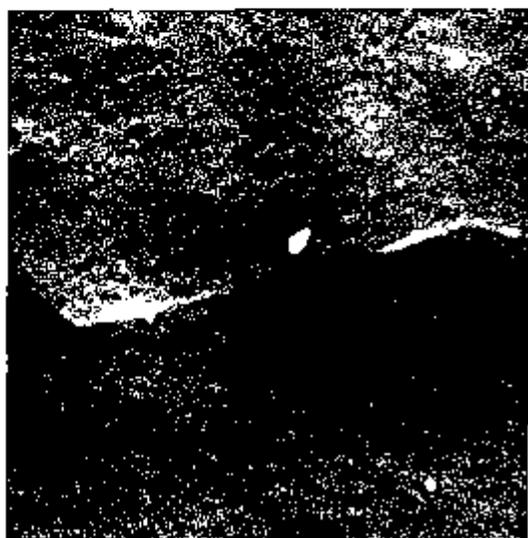


FIGURA 14. Zircônio recozido e oxidado em ar a 400°C por 15 dias, apresentando oxidação localizada no contorno de grão.  
Ampliação: 9000 X

A maior intensidade de oxidação do zircaloy-4 em relação ao zircônio, pode ser explicada pela presença de partículas intermetálicas (Zr-Fe-Cr), as quais segundo o modelo de Cox<sup>(77)</sup> para os processos ocorrendo durante a oxidação dos zircalloys, fornecem o caminho para a condução eletrônica.

A resistência à oxidação relativamente baixa do Zr-2,5%Nb, quando comparada com a do zircônio e do zircaloy-4, em presença de oxigênio ou ar, é devido provavelmente à oxidação seletiva de uma fase finamente dispersa com alto teor de nióbio, e a falha na película de óxido protetor<sup>(79)</sup>.

O efeito do oxigênio sobre a oxidação do nióbio está relacionado com a formação do  $Nb_2O_5$ , à partir de um óxido

protetor o qual na ausência de oxigênio livre consiste predominantemente de  $NbO/NbO_2$ . Uma grande variação de volume ocorre durante este processo e pode levar a um aumento na oxidação. Devido à similaridade entre o comportamento de oxidação do Zr-2,5%Nb e do Nb puro, o mecanismo acima tem sido extrapolado para a liga Zr-2,5% Nb, assumindo que partículas cristalinas de  $NbO/NbO_2$  foram formadas a partir da fase Nb precipitada, e que estas formaram o núcleo para a trinca no óxido ao mudar para  $Nb_2O_5$  (42).

#### III.4 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Tratamentos térmicos descritos nos itens II.2.1 a II.2.4, foram realizados em zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, e as microestruturas produzidas são mostradas nas figuras de 15 a 22.



FIGURA 15. Microestrutura do zircônio recozido.

Ataque: 45%  $HNO_3$ , 10%  $HF$ ,  
balanço  $H_2O$ .

Ampliação: 300 X.

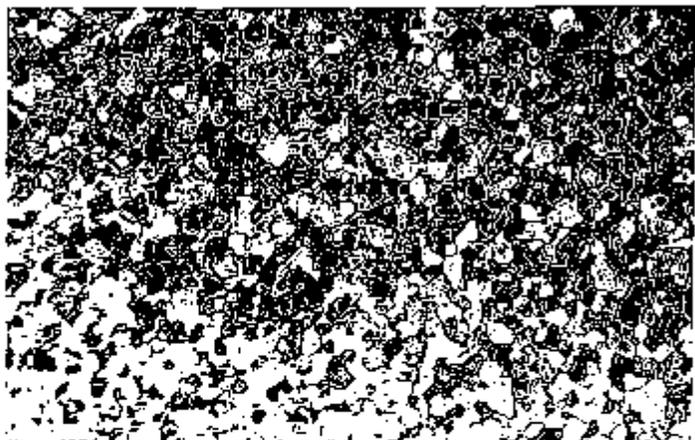


FIGURA 16. Microestrutura do zircaloy-4 recozido.  
Ataque: Idem ao da figura 15.  
Ampliação: 160 X

FIGURA 17. Microestrutura do zircaloy-4 temperado.  
Ataque: idem ao da fig.15.  
Ampliação: 160 X



FIGURA 18. Microestrutura do zircaloy-4 resfriado lentamente.  
Ataque: idem ao da figura 15.  
Ampliação: 160 X

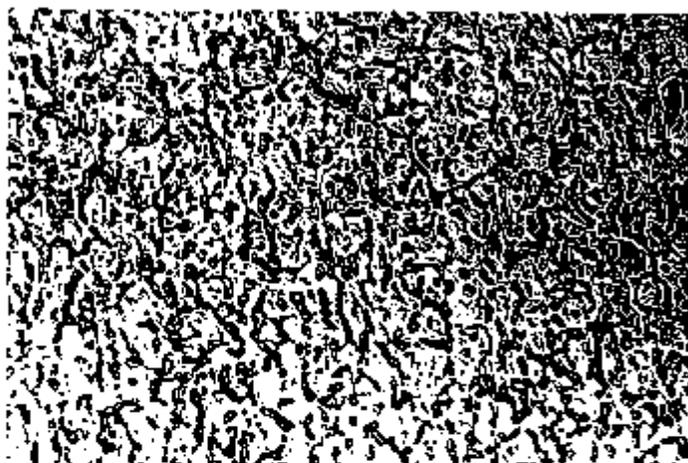


FIGURA 19. Microestrutura da liga Zr-2,5% recozido.

Ataque: 30% HNO<sub>3</sub>,  
25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
10% HF,  
balanço  
de H<sub>2</sub>O

Ampliação: 625 X

FIGURA 20. Microestrutura da liga Zr-2,5% Nb temperado.

Ataque: idem ao da figura 19.

Ampliação: 625 X

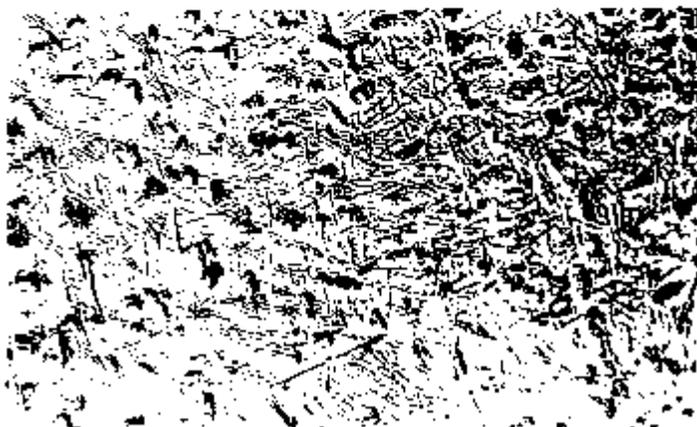


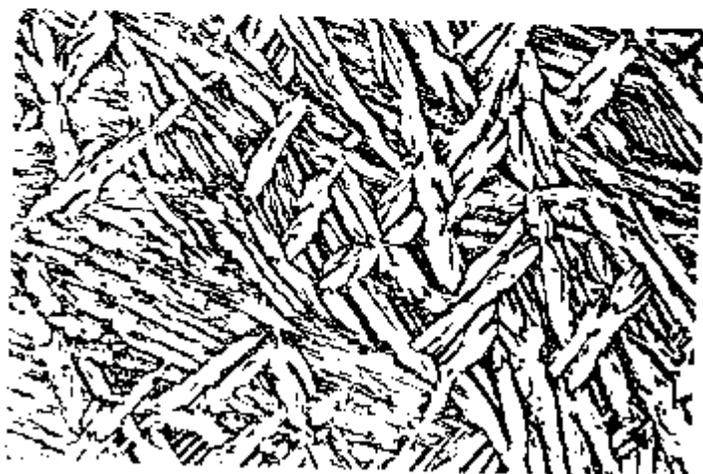
FIGURA 21. Microestrutura da liga Zr-2,5% Nb revenido a 500°C por 4 horas.

Ampliação: 625 X

FIGURA 22. Microestrutura da liga Zr-2,5% Nb resfriado lentamente.

Ataque: idem ao da figura 19.

Ampliação: 625 X



As microestruturas do zircônio, zircaloy-4 e da liga Zr-2,5%Nb após recozimento na região de fase  $\alpha$  (diagramas de equilíbrio de fase binário das ligas Zr-Sn, Zr-Cr, Zr-Fe e Zr-Nb<sup>(82)</sup>, vide figuras 23 e 24), são mostradas nas figuras 15, 16 e 19, respectivamente.

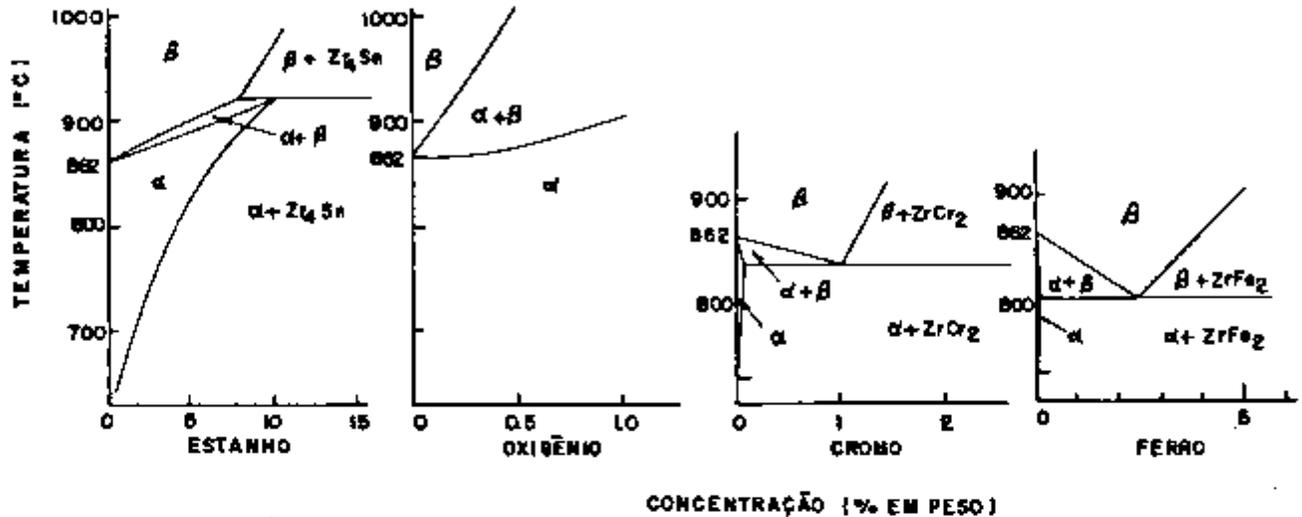


FIGURA 23. Diagramas de equilíbrio dos principais elementos de liga do zircaloy-4.

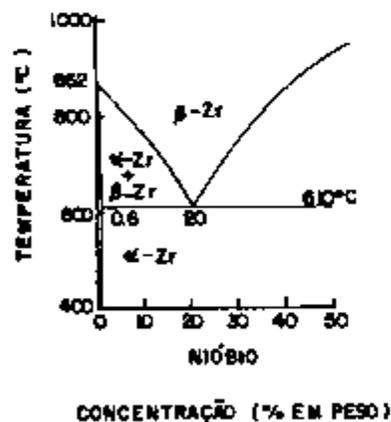


FIGURA 24. Diagrama de equilíbrio da liga Zr-Nb.

Devido à dificuldade de identificação da microestrutura do Zr-2,5%Nb recozido, através de microscopia óptica (Figura 19), esta microestrutura foi observada com o auxílio

do microscópio eletrônico de varredura podendo ser vista na figura 25.



FIGURA 25. Microestrutura do  
Zr-2,5%Nb recozido a 500°C.  
Ampliação: 2850 X.

Quando o zircaloy-4 e o Zr-2,5%Nb são aquecidos até a região de fase  $\beta$ , e então resfriados lentamente através da região de fases ( $\alpha + \beta$ ),  $\alpha$  nucleia nos contornos de grãos  $\beta$  e cresce para formar uma estrutura Widmanstätten, tipo "entrelaçada" ("basketweave"), que é mostrada nas figuras 18 e 22<sup>(83)</sup>.

Foram observadas duas morfologias "Widmanstätten" em zircaloy-4, isto se devendo provavelmente a diferenças no mecanismo de nucleação. Este tipo de estrutura é provavelmente obtido pela precipitação de placas  $\alpha$ , sobre partículas de segunda fase aleatórias, que são insolúveis em zircônio  $\beta$  até 1100°C<sup>(84)</sup>. Na ausência ou relativa escassez dessas partículas, uma morfologia de "placas paralelas", pode ser obtida através da nucleação de placas  $\alpha$ , sobre o mesmo plano habitual, em torno dos contornos de grãos  $\beta$ . A microestrutura Widmanstätten de placas paralelas pode ser observada na figura 17, para o zircaloy-4 temperado da fase  $\beta$ . Estruturas similares foram observadas por Holt<sup>(84)</sup>.

Quando a liga Zr-2,5%Nb é temperada em água, da região de fase  $\beta$ ,  $\beta$  transforma-se para  $\alpha'$  que tem uma estrutura martensítica, como mostra a figura 20. O limite de solubilidade sólida do Nb em Zr é cerca de 0,6% em peso, e portanto  $\alpha'$  é supersaturada com nióbio. Sob aquecimento abaixo da temperatura monotetóide ( $610^{\circ}\text{C}$ ),  $\beta_{\text{Nb}}$  cúbico precipita dentro das agulhas  $\alpha'$  e nos contornos de macla, e  $\alpha'$  transforma-se para  $\alpha$  de equilíbrio<sup>(83)</sup>. A microestrutura correspondente a este tratamento pode ser vista na figura 21.

As figuras de 26 a 28 mostram o efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do zircaloy-4 em oxigênio, na faixa de temperatura de  $350$  a  $700^{\circ}\text{C}$ .

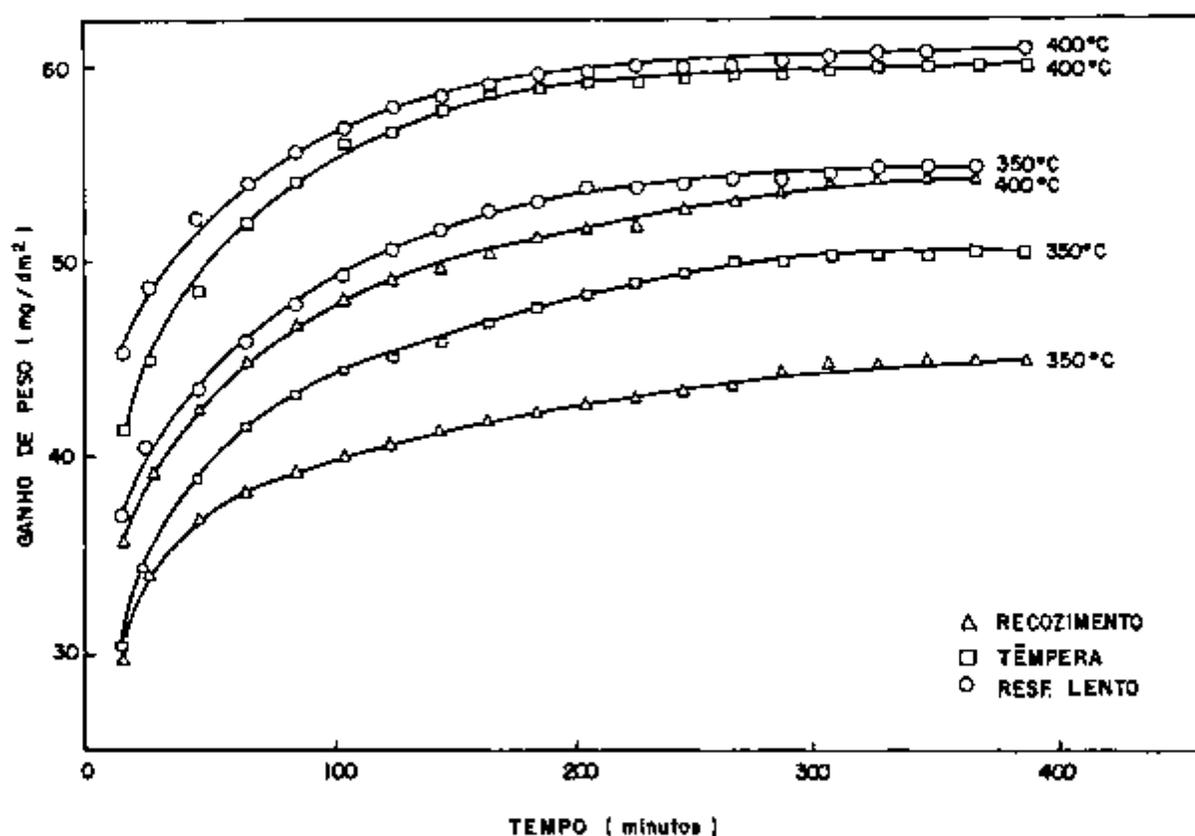


FIGURA 26. Efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do zircaloy-4 em oxigênio a temperaturas de  $350$  e  $400^{\circ}\text{C}$ .

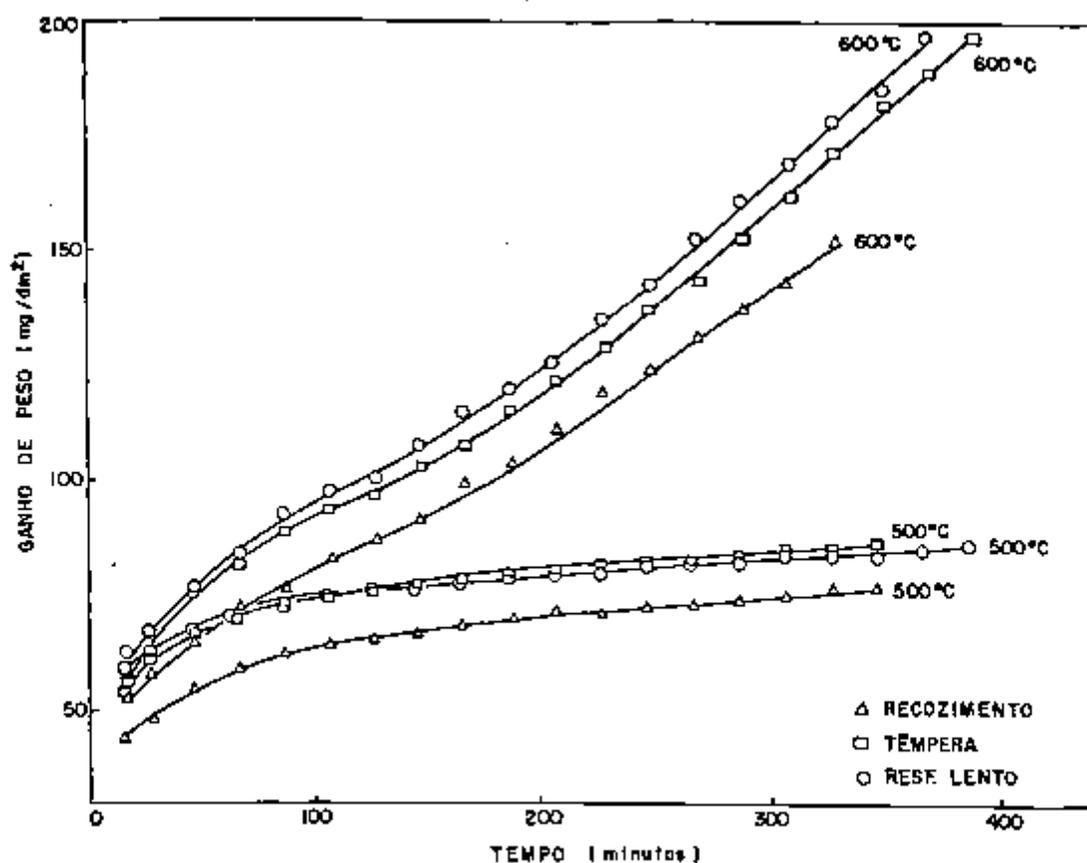


FIGURA 27. Influência do tratamento térmico sobre a oxidação do zircaloy-4 em oxigênio a temperaturas de 500 e 600°C.

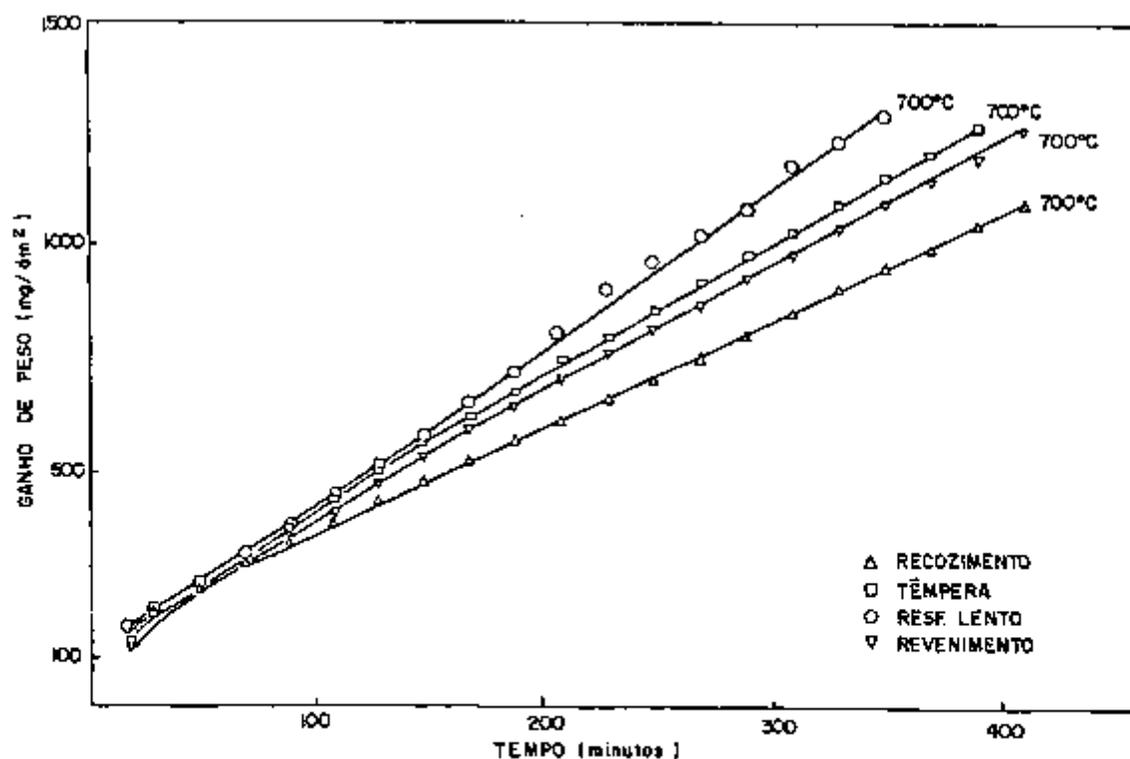


FIGURA 28. Efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do zircaloy-4 em oxigênio a 700°C.

Nota-se que o tratamento térmico de recozimento na região de fase  $\alpha$  produziu maior resistência à oxidação que os tratamentos de têmpera da fase  $\beta$  em todas as temperaturas estudadas, observando-se que a microestrutura produzida por tal tratamento apresenta precipitados relativamente pequenos e homoganeamente distribuídos no grão, como mostra a figura 29. Este tipo de microestrutura está relacionado na literatura com uma boa resistência à oxidação<sup>(45)</sup>. O tratamento térmico de têmpera resultou em uma microestrutura com uma densidade de discordâncias maior, apresentando alguns precipitados interagindo com as mesmas, como ilustra a figura 30. Uma alta densidade de discordâncias era esperada, dada a grande tensão a que está sujeito o material, na condição de metaestabilidade provocada pela têmpera. Esta condição leva a transformações desfavoráveis, durante a oxidação posterior, com relação a resistência à oxidação.

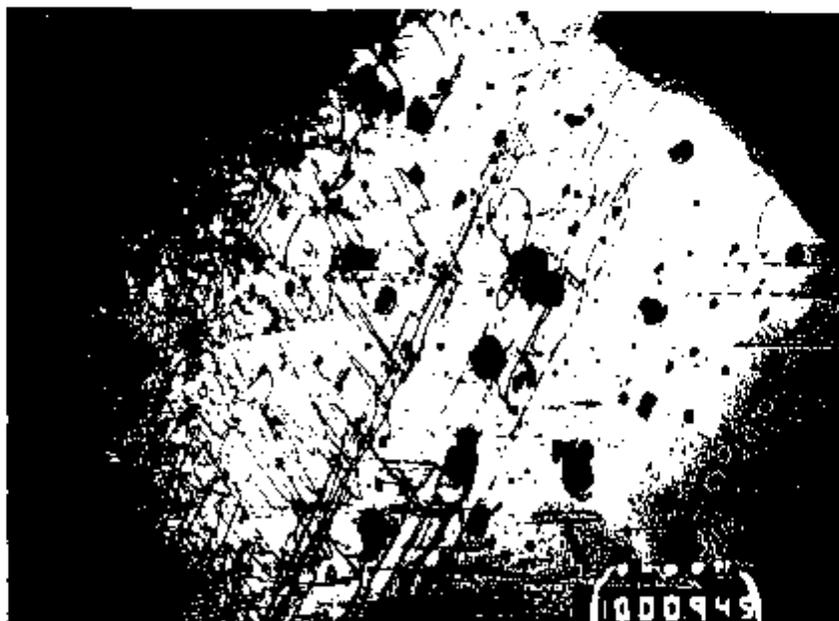


FIGURA 29. Microestrutura do zircaloy-4 recozido apresentando precipitados distribuídos pelo grão.  
Ampliação: 10000 X.



FIGURA 30. Microestrutura do zircaloy-4 temperado em água, da região de fase  $\beta$  mostrando discordâncias e alguns precipitados finos interagindo com elas.

Ampliação: 25000 X.

O tratamento térmico de resfriamento lento levou à maior intensidade de oxidação, entre os três tratamentos térmicos realizados. A temperaturas acima de  $350^{\circ}\text{C}$  observa-se, entretanto, que a grandeza e a velocidade de oxidação do zircaloy-4 temperado e resfriado lentamente são bem próximas. A microestrutura produzida pelo tratamento de resfriamento lento da fase  $\beta$  apresentou precipitados grandes, alguns localizados nos contornos de grão, como é mostrado na figura 31. Essa microestrutura é associada com baixa resistência à oxidação.

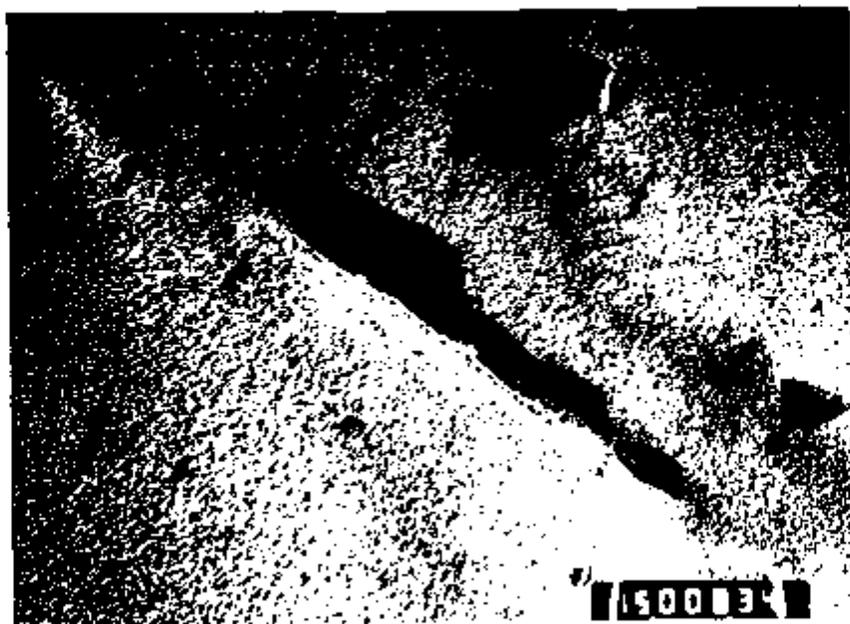


FIGURA 31. Microestrutura do zircaloy-4 resfriado lentamente, observando-se a presença de precipitado grande localizado no contorno de grão.  
Ampliação: 15000 X

A influência do tratamento térmico sobre a oxidação da liga Zr-2,5% Nb, é apresentada nas figuras de 32 a 34.

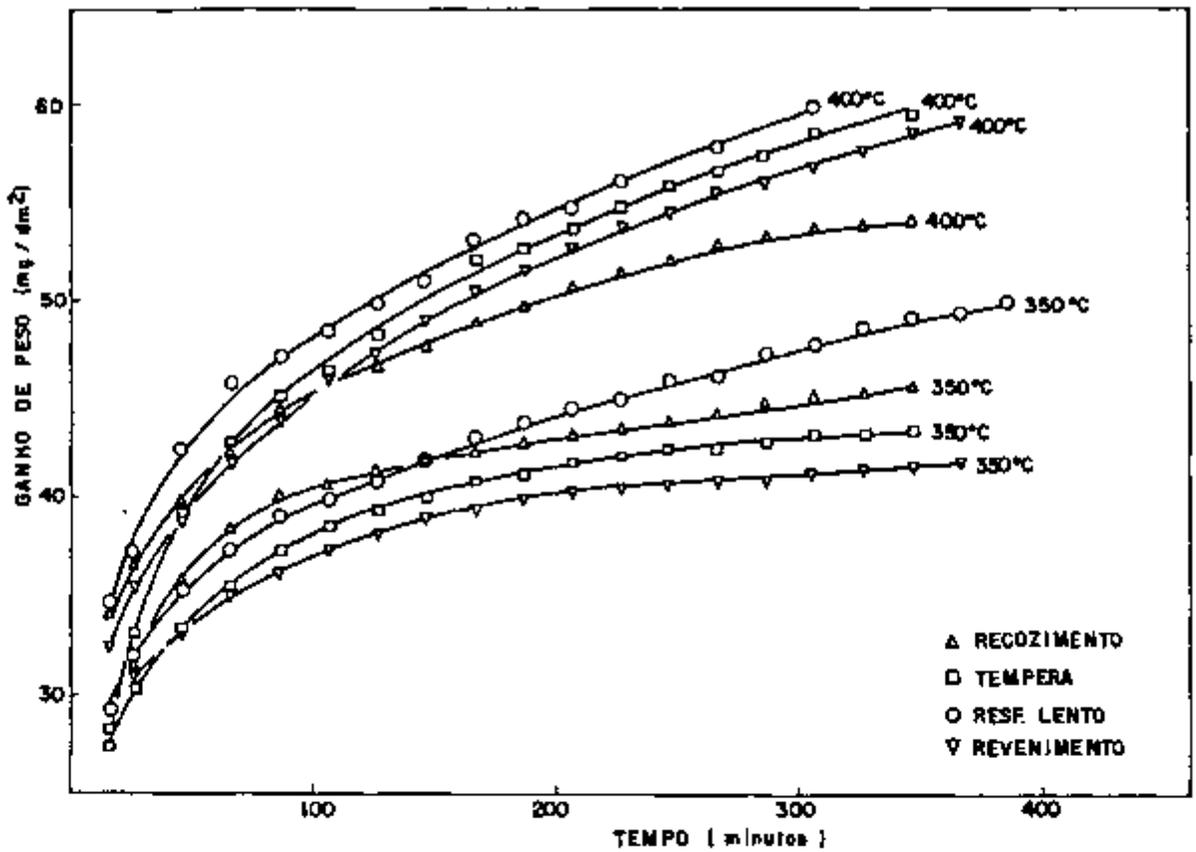


FIGURA 32. Efeito do tratamento térmico sobre a oxidação do Zr-2,5%Nb em oxigênio, a 350 e 400°C.

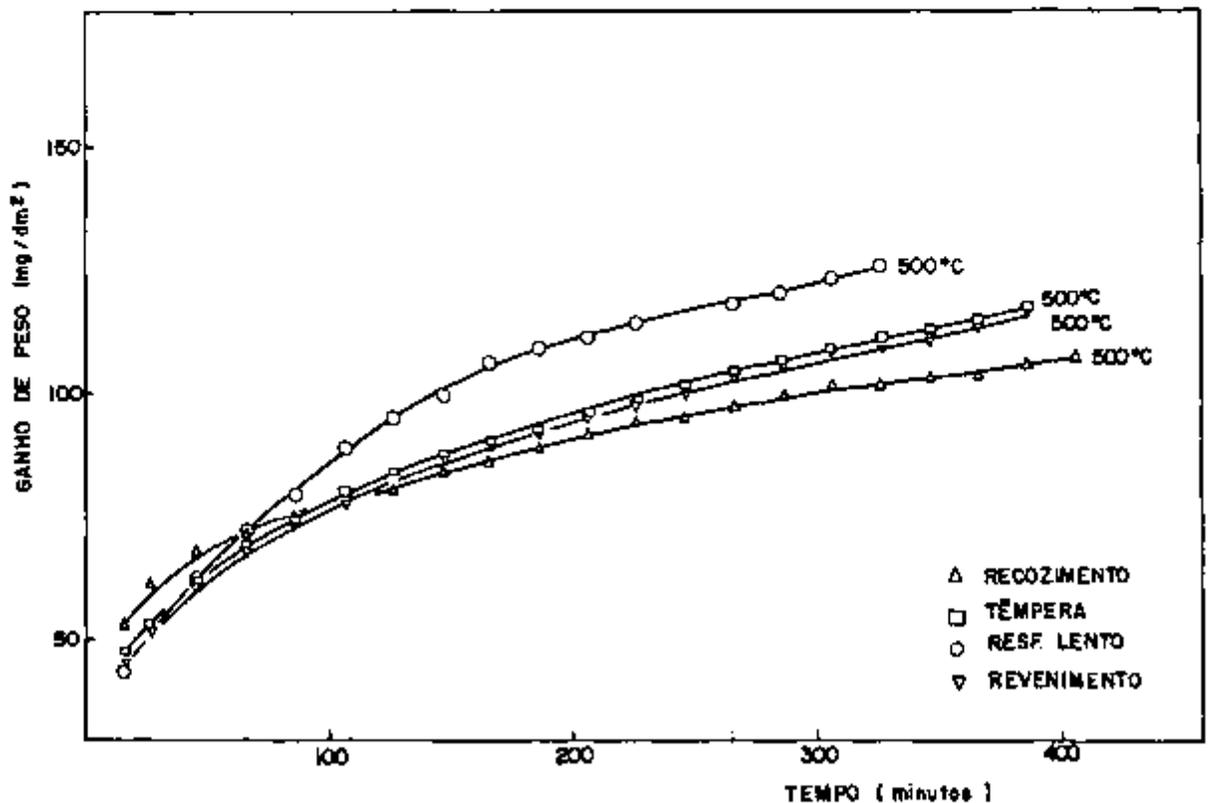


FIGURA 33. Influência do tratamento térmico sobre a oxidação da liga Zr-2,5%Nb em oxigênio, a 500°C.

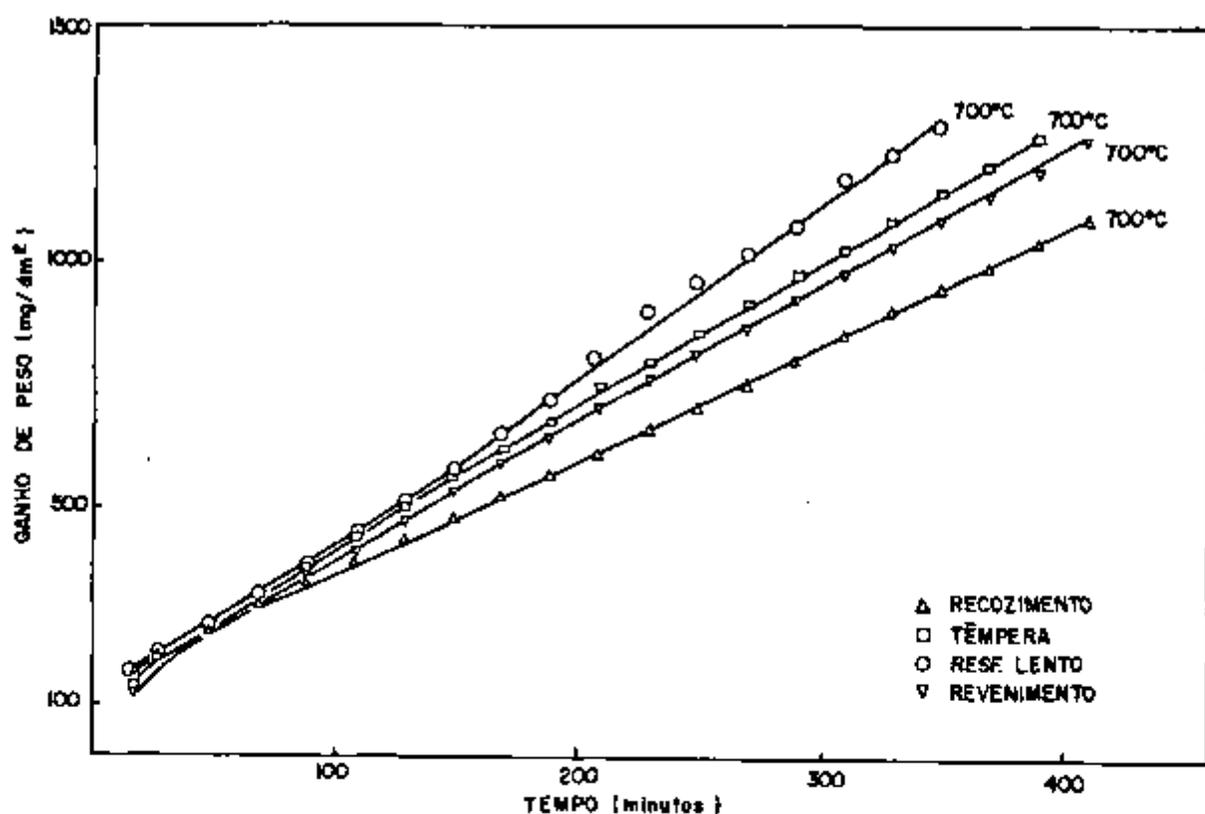


FIGURA 34. Efeito do tratamento térmico sobre a oxidação da liga Zr-2,5%Nb em oxigênio, a 700°C.

Observa-se que, similarmente ao zircaloy-4, as amostras de Zr-2,5%Nb submetidas ao tratamento térmico de resfriamento lento da fase  $\beta$ , foram as que apresentaram menor resistência à oxidação, e que dentre os tratamentos estudados, o tratamento de recozimento na região de fase  $\alpha$  foi o que produziu o melhor comportamento frente à oxidação, exceto o executado na temperatura de 350°C. A relativamente baixa resistência à oxidação a 350°C do Zr-2,5%Nb recozido na região de fase  $\alpha$ , pode ser explicada pela presença de regiões mais ricas em nióbio que a matriz, o que foi comprovado pela análise de microsonda, ou seja a presença de regiões não homogêneas na liga prejudica a resistência à oxidação. O alívio de tensões provocado pelo recozimento, por sua vez, aumenta a resistência à oxidação, observando-se que a temperaturas de oxidação mais elevadas, o tratamento de recozimento na fase  $\alpha$  resultou em maior resistência à oxidação.

Nota-se também que os tratamentos térmicos de t $\bar{e}$ mpera da fase  $\beta$  e revenimento, levaram a resultados bem similares, tanto em termos de ganho de peso total, como em termos de velocidade de oxidação observando-se entretanto que o comportamento de oxidação das amostras revenidas foi um pouco melhor que o das amostras temperadas, em todas as temperaturas estudadas.

Através da observação das figuras 26 a 28 e 32 a 34, pôde-se concluir que os tratamentos térmicos na região de fase  $\alpha$  produzem melhores resultados quanto a resistência à oxidação, e os tratamentos na região de fase  $\beta$  diminuem à oxidação desses materiais.

O desempenho de oxidação indesejável observado para ligas tratadas na fase  $\beta$ , concorda com os resultados obtidos por Klepfer<sup>(32)</sup>, e por Dalgaard<sup>(38)</sup> para a liga Zr-2,5%Nb

A resistência à oxidação das ligas Zr-Nb é muito dependente do tratamento térmico do material, e muito trabalho tem sido feito procurando se estabelecer o melhor compromisso entre resistência mecânica e resistência à oxidação. Esse compromisso parece ser estabelecido através de um tratamento que consiste de t $\bar{e}$ mpera a uma temperatura próxima à transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  (800-860°C), seguido por um trabalho a frio para obter uma redução entre 10-50%, e finalmente um recozimento na região de fase  $\alpha$  (470-520°C)<sup>(36)</sup>.

O efeito do tratamento térmico sobre a oxidação está correlacionado com a microestrutura. Resfriamento lento (<50°C/min) da região de fase  $\beta$  ou ( $\alpha + \beta$ ), resulta em uma microestrutura coalescida com precipitados nos contornos de grãos. Esta estrutura é associada com resistência à corrosão mais baixa que a estrutura de grãos mais finos, contendo menos precipitados que resulta do resfriamento rápido<sup>(36)</sup>.

Através da análise de microsonda em amostras de Zr-2,5%Nb submetidas aos diferentes tratamentos térmicos, comprovou-se que o tratamento térmico de resfriamento lento da fase  $\beta$ , produz regiões mais ricas em nióbio que a matriz, encontrando-se regiões cuja concentração analisada foi de

4,5 e 3,4% em nióbio, sendo a concentração em nióbio da matriz de  $(2,6 \pm 0,2)\%$ . Essa mesma análise realizada em amostras de Zr-2,5%Nb recozido, revenido e temperado, mostrou que esses tratamentos levaram a materiais mais homogêneos. O Zr-2,5%Nb revenido entretanto foi o que apresentou maior homogeneidade, vindo em seguida o Zr-2,5%Nb temperado e finalmente o recozido, embora todos tenham apresentado uma homogeneidade relativamente alta.

Nossas observações também foram comprovadas através da literatura, onde se observa que a oxidação de cristais grandes de compostos intermetálicos, leva à formação de uma película de óxido independente diferente daquela formada pelo material básico. Nas regiões de óxido diferente da matriz, e nos contornos entre os dois tipos de óxidos, formam-se zonas de difusão acelerada de espécies corrosivas, e centros de destruição do óxido<sup>(36)</sup>.

Recozimento na região de fase  $\alpha$ , geralmente influencia de uma maneira benéfica a resistência à corrosão de ligas de zircônio, aliviando as tensões residuais, e consequentemente estabilizando a velocidade de oxidação em diferentes áreas da superfície.

O revenimento leva a uma diminuição na velocidade de oxidação, esta diminuição sendo tanto maior quanto maior for o tempo de revenimento. Isto se deve a uma diminuição em ambas as velocidades de propagação lateral de óxido e velocidade de aumento em sua espessura<sup>(84)</sup>.

### III.5 EFEITO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL

As figuras de 35 a 37 apresentam o efeito da composição da solução de tratamento superficial sobre a oxidação do zircônio em oxigênio, na faixa de temperatura de 350 a 760°C.

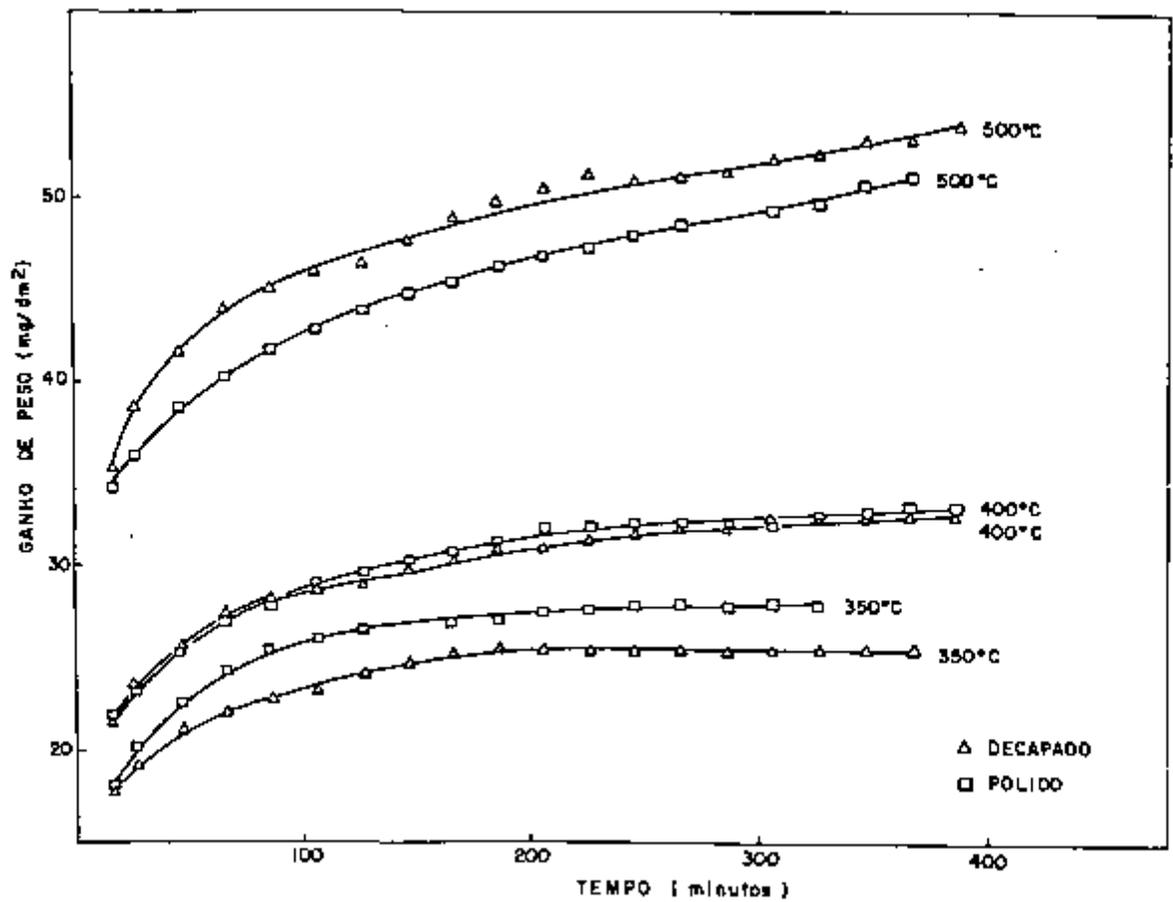


FIGURA 35. Efeito do tratamento superficial sobre a oxidação do zircônio em oxigênio, de 350 a 500°C.

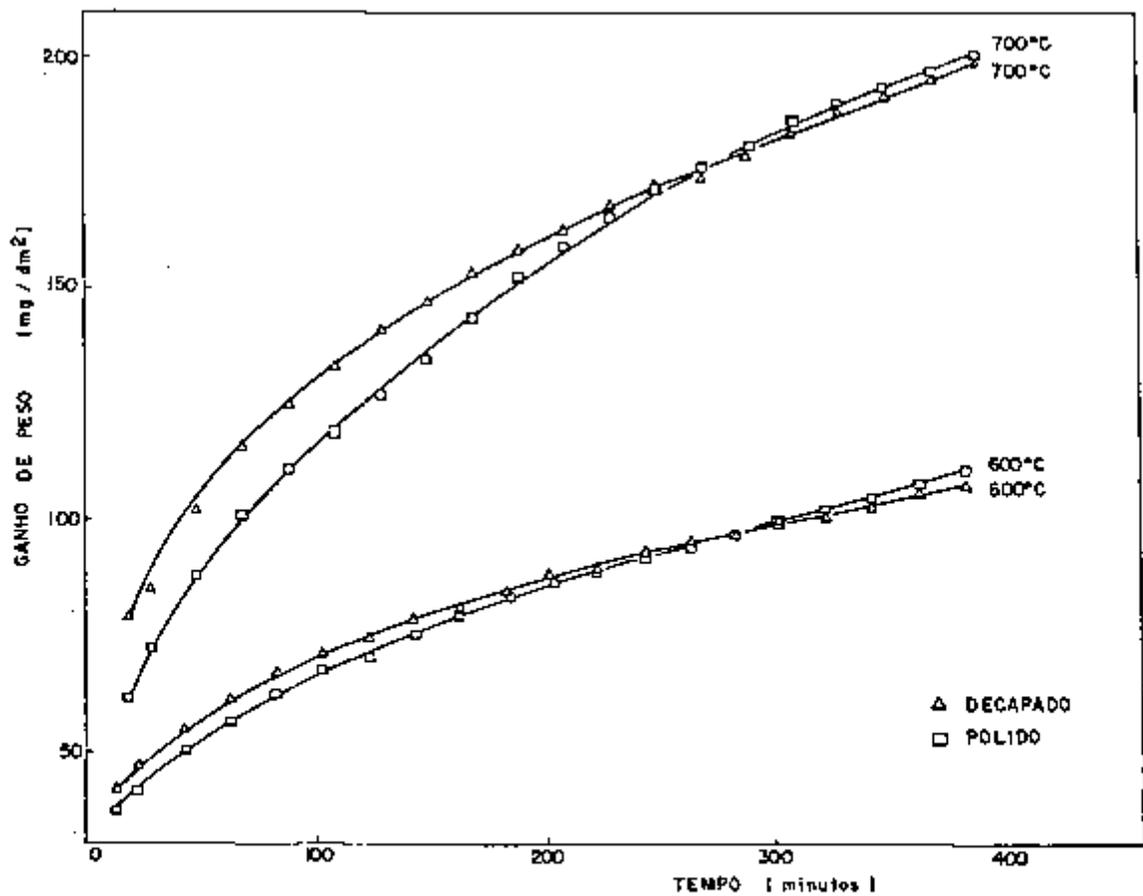


FIGURA 36. Influência do tratamento superficial sobre a oxidação do zircônio em oxigênio, a 600 e 700°C.

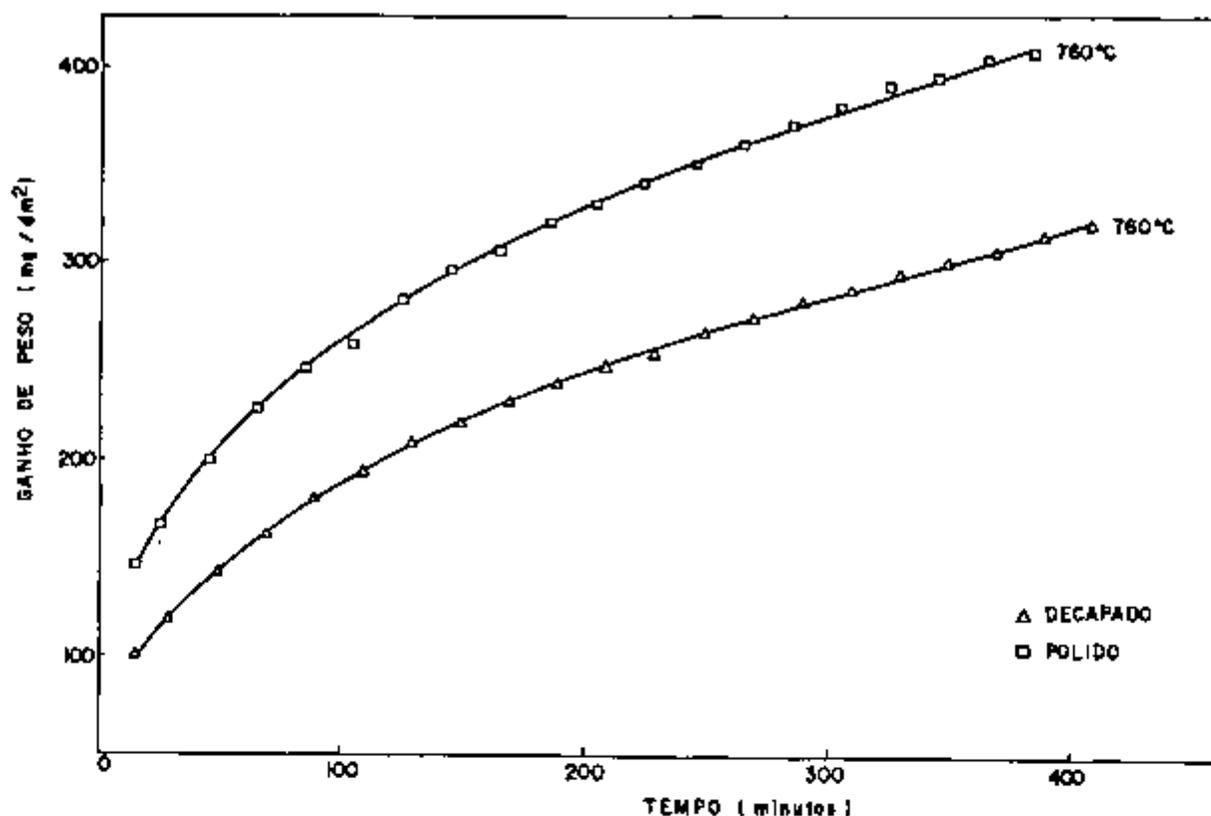


FIGURA 37. Efeito do tratamento superficial sobre a oxidação do zircônio em oxigênio, a 760°C.

Observa-se nestas figuras que o ganho de peso foi mais elevado para as amostras polidas quimicamente, onde a concentração de ácido fluorídrico, e conseqüentemente íons fluoreto na solução era maior. Essa diferença porém, apresentou-se mais intensa à temperatura de 760°C, sendo que para temperaturas inferiores, os ganhos de peso por unidade de área para as amostras submetidas aos dois tratamentos superficiais, foram muito próximos. As velocidades de oxidação, nos dois casos de tratamento superficial, foram bem próximas. Efeitos similares foram observados para a oxidação do zircaloy-4.

O tratamento superficial de ataque químico em soluções com diferentes composições de ácido fluorídrico, pode causar dois efeitos na superfície das amostras, sendo eles: a) deixar fluoretos sobre a superfície, b) alterar rugosidade superficial das amostras, diminuindo-a ou aumentando-a. O primeiro desses efeitos causa um aumento na velocidade de oxidação. Superfícies mais rugosas, por sua vez, devem

apresentar maior oxidação devido a possuírem maior área superficial real a ser contactada com o meio ambiente.

A tabela III.1 apresenta a rugosidade média, dada na escala  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ), onde  $R_a$  é o desvio médio aritmético<sup>(85)</sup>, bem como os desvios padrão dessas medidas (s), para amostras de zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, após os tratamentos de decapagem e polimento químico.

TABELA III.1. Medidas de rugosidade  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ), e seus respectivos desvios padrão, (s), para o zircônio e suas ligas antes e após os diferentes tratamentos superficiais.

CONDICÃO SUPERFICIAL MATERIAL	COMO RECEBIDO	DECAPADO	POLIDO QUIMICAMENTE
Zircônio	0,665 s= 0,084	0,687 s= 0,091	0,245 s= 0,039
Zircaloy-4	0,648 s= 0,099	0,609 s= 0,045	0,529 s= 0,016
Zr-2,5% Nb	0,451 s= 0,041	0,506 s= 0,075	-

Nesta tabela observa-se que a rugosidade das amostras de zircônio e zircaloy-4, polidas quimicamente, é menor que a das amostras decapadas. Visto que a oxidação das amostras polidas quimicamente foi mais intensa, este efeito não deve ser atribuído à rugosidade, sendo provavelmente devido à maior concentração de fluoretos deixados sobre a superfície. Observa-se também que a rugosidade média das amostras de zircônio e zircaloy-4 após decapagem variou muito pouco, estando essa

diferença englobada no desvio padrão, podendo-se considerar que o material recebido já havia sido submetido a um tratamento superficial, o que é muito provável.

Mostra-se também nesta tabela que o tratamento de decapagem no Zr-2,5%Nb, levou a um pequeno aumento na rugosidade média, a diferença entretanto entre as rugosidades do material como recebido e decapado, está dentro do desvio padrão. Esse aumento na rugosidade média poderia entretanto ser atribuído à formação de "pits" durante decapagem.

Segundo Shirvington e Cox<sup>(24)</sup>, aumentando-se a contaminação com flúor de amostras de zircaloy-2 eletropolidas, a velocidade de oxidação não aumenta. As soluções para polimento químico ou decapagem do zircônio e suas ligas, entretanto podem levar a um aumento na velocidade de oxidação, sendo assumido que isto ocorre devido à deposição de íons fluoreto sobre a superfície do metal e subsequentemente incorporação do fluoreto no óxido.

Preparações da superfície que produzem uma menor rugosidade, como por exemplo o polimento químico, dão nucleação do óxido pós-transição primeiramente nas quinas, e em apenas uns poucos pontos sobre a superfície das amostras.

Riscos sobre as amostras atuam como pontos de nucleação para óxido pós-transição, levando a oxidação localizada, como mostra a figura 38.

Diferenças na preparação da superfície podem levar a grandes diferenças no ganho de peso no ponto de transição, essas diferenças tendendo a diminuir quando a oxidação continua bem após a superfície ser totalmente coberta com óxido pós-transição<sup>(51)</sup>.

Um aumento de até três vezes na espessura do óxido, pode resultar de fluoreto residual deixado sobre a superfície do material em consequência de um tratamento de ataque químico<sup>(86)</sup>.



FIGURA 38. Riscos sobre a superfície da amostra levando a nucleação do óxido pós-transição.  
Ampliação: 7500 X

### III.6 EFEITO DO TAMANHO DA AMOSTRA

Observou-se durante o desenvolvimento deste trabalho que o tamanho da amostra influenciava em seu ganho de peso durante a oxidação. A partir daí procurou-se eliminar amostras cujos tamanhos eram muito diferentes dos tamanhos médios utilizados.

Com o objetivo de se estudar esta influência, foram preparadas propositadamente, amostras de Zr-2,5%Nb com aproximadamente duas vezes o tamanho médio das amostras oxidadas anteriormente. A estas amostras chamamos de amostras de área grande e às outras, de área pequena. As amostras de área grande foram oxidadas em ar e comparadas com as de tamanho pequeno. Este efeito é mostrado nas figuras 39 a 41 para a oxidação em ar na faixa de temperatura de 350 a 700°C, onde se observa que as velocidades de oxidação nos dois casos, das amostras de área pequena e de área grande, são bem similares, e os ganhos de peso para as amostras de área pequena bem maiores que os das de área grande.

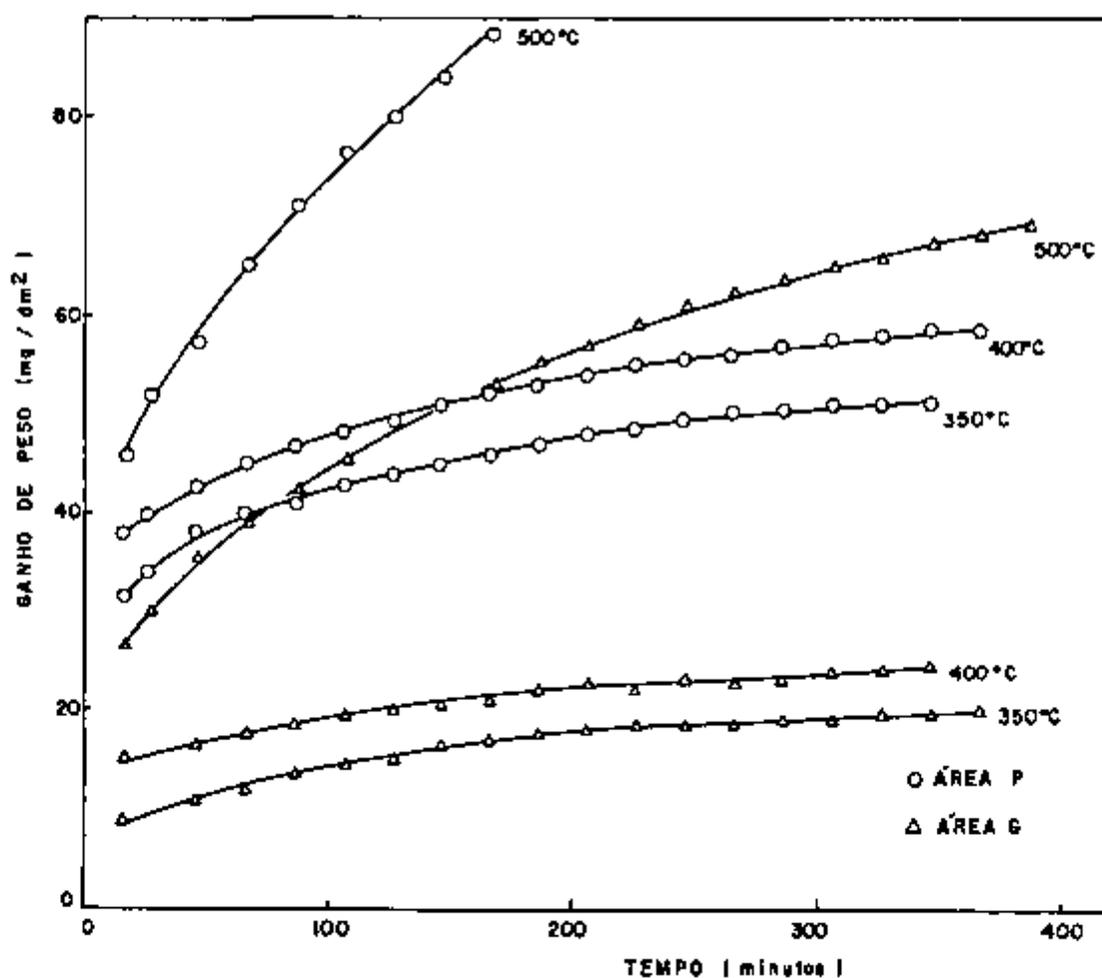


FIGURA 39. Efeito do tamanho da amostra sobre a oxidação da liga Zr-2,5%Nb em ar, de 350 a 500°C.

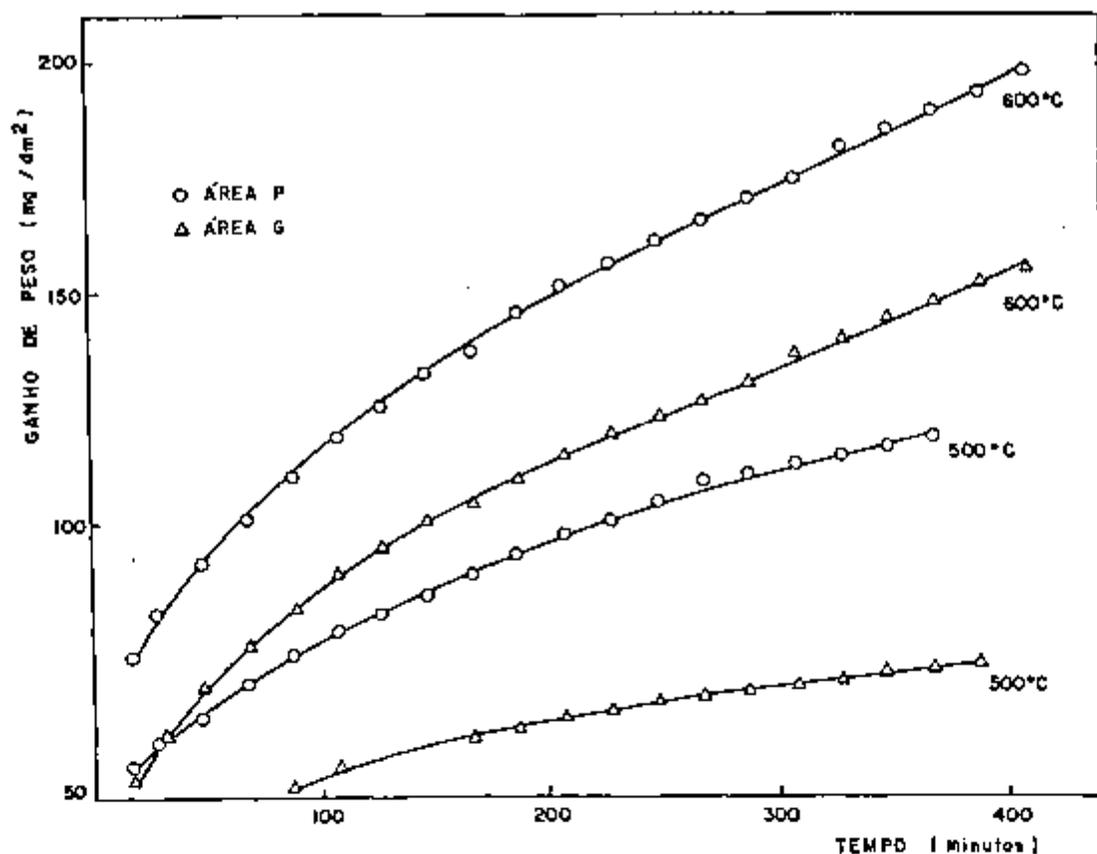


FIGURA 40. Influência do tamanho da amostra sobre a oxidação da liga Zr-2,5%Nb em ar, a 500 e 600°C.

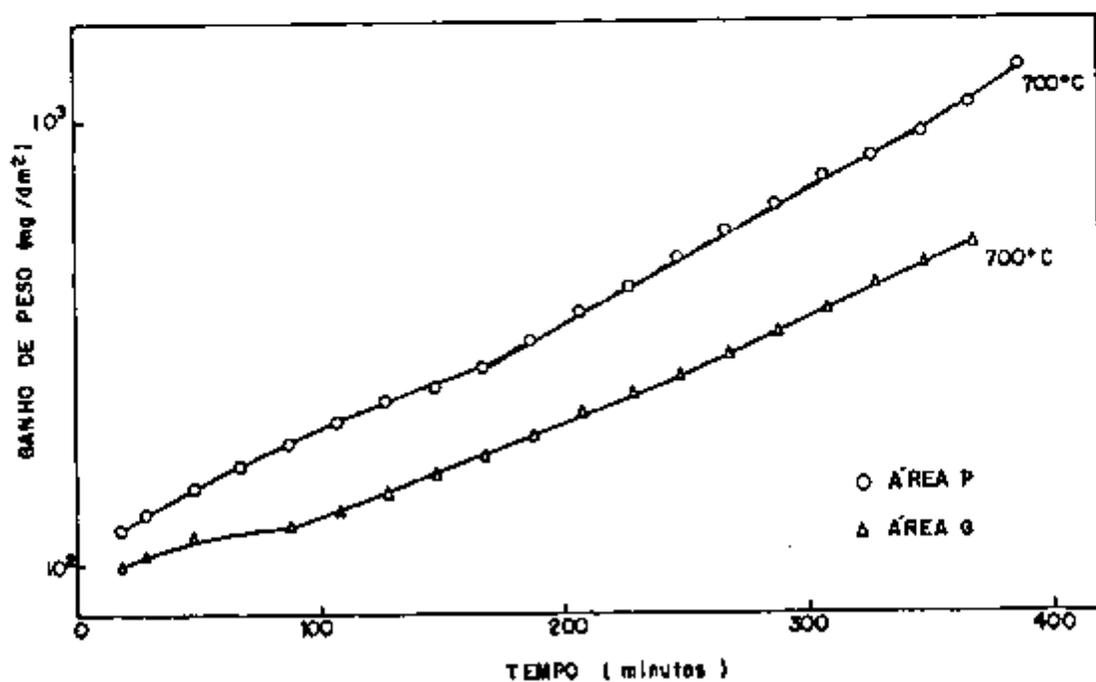


FIGURA 41. Efeito do tamanho da amostra sobre a oxidação da liga Zr-2,5%Nb em ar, a 700°C.

Atribui-se o efeito do tamanho da amostra à proporção da área das quinas em relação à área total da amostra e ao erro devido à medida da área, o qual é maior para amostras pequenas. As quinas são regiões de nucleação acelerada de óxido, a oxidação sendo mais intensa nessas regiões as quais estão sujeitas a maiores tensões, e poderão posteriormente levar a uma transição antecipada. Como as amostras de área pequena possuem maior proporção de área de quinas em relação à área total, isto explica a maior oxidação dessas amostras.

A figura 42 mostra como as regiões das quinas das amostras oxidam mais intensamente em relação às regiões centrais, observando-se que as quinas estão sujeitas a elevadas tensões, as quais levam a trincas no óxido.



FIGURA 42. Influência da quina sobre a oxidação do zircaloy-4 em ar a 400°C.  
Ampliação: 10 X

Probst e co-autores<sup>(26)</sup>, observaram que minimizando a proporção de quinas, usando amostras esféricas, obtinham um atraso considerável no tempo para a transição, por minimizar o número de pontos de nucleação de óxidos pós-transição. Segundo este raciocínio, após a amostra tornar-se coberta com óxido pós-transição, a velocidade de oxidação se

ria muito menos dependente da geometria, ou tamanho da amostra.

### III.7 REPRODUTIBILIDADE DOS ENSAIOS

A reprodutibilidade dos ensaios realizados é mostrada na tabela III.2, utilizando para isso a diferença percentual ( $R_i$ ), dada pela seguinte equação:

$$R_i = \frac{X_i - Y_i}{\frac{(X_i + Y_i)}{2}} \times 100$$

onde  $X_i$  e  $Y_i$  são os ganhos de peso para um determinado tempo ( $t_i$ ), correspondentes às duas experiências realizadas nas mesmas condições. A tabela III.2 apresenta os valores de  $R_i$  para  $t_i$  igual a 300 minutos, podendo se observar que o zircônio revenido, decapado e oxidado em oxigênio, apresentou maior reprodutibilidade nos ensaios de oxidação.

### III.8 CINÉTICAS DE OXIDAÇÃO

As cinéticas de oxidação do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb podem ser divididas em dois períodos principais chamados de pré e pós-transição. No primeiro desses períodos um óxido preto, aderente e protetor é formado e a velocidade de oxidação diminui com o tempo de acordo com uma lei de velocidade cuja forma simplificada é  $\Delta m = kt^n$ . A este período segue-se uma transição, durante a qual a lei de velocidade passa a linear ou mista, parabólica e linear, com  $n$  variando entre 0,5 e 1,0 e o óxido pós-transição é branco/cinza, não protetor e estequiométrico<sup>(36)</sup>.

As cinéticas de oxidação foram obtidas através dos dados de ganho de peso em função do tempo, com a utilização do SAS (Statistical Analysis System) e do procedimento REG.

TABELA III.2 DIFERENÇA PORCENTUAL ( $R_1$ ) ENTRE O GANHO DE PESO DOS DOIS EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO, REALIZADOS EM UMA MESMA CONDIÇÃO (REPRODUTIBILIDADE DOS ENSAIOS).

TEMPERA MATE- RIAL	350	400	500	600	700	760	800	900
Zr rec., dec.,oxid. em O <sub>2</sub>	11,4	8,9	3,5	10,9	11,1	12,2	15,4	10,3
Zry-4 rec. dec.,oxid. em O <sub>2</sub>	4,5	3,8	14,2	2,3	4,2	-	-	-
Zry-4 rec. dec.,oxid. em ar	1,5	4,8	15,2	12,2	3,7	-	-	-
Zry-4 temp. dec.,oxid. em O <sub>2</sub>	4,4	13,2	19,6	-	17,5	-	-	-
Zry-4 resf. lent.,dec. oxid.em O <sub>2</sub>	5,4	6,8	13,4	-	2,8	-	-	-
Zr-2,5%Nb rec.,dec., oxid.em O <sub>2</sub>	18,2	11,1	19,1	2,5	11,3	-	-	-
Zr-2,5%Nb temp.,dec. oxid.em O <sub>2</sub>	17,8	7,5	11,9	-	10,3	-	-	-
Zr-2,5%Nb rev.,dec., oxid.em O <sub>2</sub>	1,7	7,1	0,3	-	1,7	-	-	-
Zr-2,5%Nb resf.lent. dec.oxid. em O <sub>2</sub>	6,9	6,7	4,3	-	-	-	-	-

Zry-4 - zircaloy-4, rec.-recozido, temp.-temperado, rev.-revenido, resf. lent. - resfriado lentamente, oxid.-oxidado.

O "Statistical Analysis System" é um sistema computacional para análise de dados, desenvolvido para resolver problemas estatísticos. O procedimento REG é uma "ferramenta" do SAS que executa regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados<sup>(87)</sup>.

Com o auxílio do "SAS" foi possível testar diversos modelos para a cinética de oxidação tais como, modelo parabólico, modelo cúbico, modelo entre parabólico e cúbico, modelo logarítmico e o modelo linear. Inicialmente testou-se o modelo de oxidação  $\Delta m = kt^n$ , ou  $\log \Delta m = k + n \log t$ , onde  $\Delta m$  é o ganho de peso por unidade de área,  $t$  é o tempo de oxidação,  $k$  é o intercepto com o eixo  $y$  da reta  $\log \Delta m$  em função de  $t$ , e  $n$  é a inclinação dessa reta, sendo  $k$  e  $n$  constantes para uma determinada temperatura e cinética de oxidação. A cinética de oxidação é dada pelo valor de  $n$ . Segundo este modelo, para  $n$  igual a 0,3; 0,5 e 1,0, as cinéticas de oxidação são respectivamente cúbica, parabólica e linear e para valores intermediários as cinéticas de oxidação podem ser mistas. Notou-se que em determinadas temperaturas, a inclinação da reta acima citada sofreu mais de uma variação, sendo essas mudanças atribuídas a variações nas cinéticas de oxidação.

Com o objetivo de se confirmar a cinética obtida através do valor de  $n$ , foram testadas posteriormente as cinéticas cúbica, parabólica, entre parabólica e cúbica, logarítmica e linear, em cada trecho pré-determinado. As cinéticas de oxidação obtidas dessa forma são consideradas cinéticas médias no trecho estudado.

Nos instantes iniciais de oxidação (dez primeiros minutos), a velocidade de oxidação observada foi muito elevada devido ao contacto praticamente direto do metal com o meio oxidante, podendo ser considerada linear.

### III.8.1 REGIÃO DE BAIXA ESPESSURA DE ÓXIDO

A baixas temperaturas de oxidação, correspondendo a períodos de oxidação onde o óxido possui pequena espessura, as equações das cinéticas testadas anteriormente não se ajustaram bem com os dados obtidos das experiências. Em vista disso foi testada a equação exponencial  $\Delta m = k_1 [1 - e^{-k_2(t-k_3)}]$ , a qual se ajustou muito bem aos dados experimentais. Um bom ajuste está relacionado com o gráfico dos resíduos, no qual os resíduos devem estar distribuídos aleatoriamente e tendo uma simetria em relação a uma reta horizontal passando pelo zero. Conclui-se daí que nos períodos de baixa espessura de óxido, a cinética de oxidação média é exponencial, o que significa que a velocidade inicial elevada, tende a diminuir com o tempo até tornar-se praticamente constante.

A tabela III.3 apresenta as cinéticas de oxidação do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, em diferentes condições de tratamento térmico e superficial, em meios de oxigênio e ar a diferentes temperaturas. Nesta tabela pode ser observado que a cinética de oxidação exponencial é observada a temperaturas de 350 a 400°C, em quase todos os casos, sendo que para o zircônio e em algumas condições do zircaloy-4, esta cinética é observada até 500°C.

A tabela III.4 mostra as espessuras médias do óxido após oxidação durante o período correspondente a uma determinada cinética, em diferentes temperaturas. Observa-se que a cinética de oxidação exponencial é predominante para espessuras de óxido de até 1,4  $\mu\text{m}$ .

Através do modelo proposto por Davies e co-autores baseado na distribuição aleatória de poros, dentro de uma película de óxido, os quais são mutuamente bloqueados por tensões de compressão quando o óxido torna-se mais espesso, chega-se às equações logarítmica e exponencial. Poros são considerados contornos de grãos ou discordâncias, ao longo dos quais o transporte de átomos ou íons pode ocorrer a temperaturas muito baixas para transporte através do volume<sup>(5)</sup>.

TABELA III.3 CINÉTICAS DE OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E SUAS LIGAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

TEMPERATURA MATERIAL (°C)	350	400	500	600	700	760	800	900
ZIRCÔNIO RECOCIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	CÚBICA	ENTRE PARABÓLICA E CÚBICA	—	—
ZIRCÔNIO RECOCIDO, POLIDO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	ENTRE PARABÓLICA E CÚBICA	ENTRE PARABÓLICA E CÚBICA	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. ENTRE PARAB. E CÚBICA.	CÚBICA	PARABÓLICA
ZIRCÔNIO RECOCIDO, POLIDO, OXIDADO EM AR.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	CÚBICA	CÚBICA	—	1ª TR. ENTRE PARAB. E CÚBICA 2ª TR. LINEAR	LINEAR
ZIRCALOY 4, RECOCIDO, POLIDO, OXIDADO EM OXIGÊNIO	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	1ª TR. LOGARÍTMICA 2ª TR. CÚBICA 3ª TR. MISTA (PARABÓLICA E LINEAR)	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	1ª TR. MISTA (PARAB. E LINEAR) 2ª TR. LINEAR	—	—
ZIRCALOY 4, RECOCIDO, POLIDO, OXIDADO EM AR.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. ENTRE PARAB. E CÚBICA 3ª TR. LINEAR	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	LINEAR
ZIRCALOY 4, RECOCIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. PARABÓLICA 3ª TR. LINEAR	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
ZIRCALOY 4, RECOCIDO, DECAPADO, OXIDADO EM AR.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. PARABÓLICA 3ª TR. MISTA (PARAB. E LINEAR)	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
ZIRCALOY 4, TEMPERADO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. PARABÓLICA 3ª TR. MISTA	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
ZIRCALOY 4, RESF. LENTAMENTE, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	LOGARÍTMICA	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. ENTRE PARAB. E CÚBICA 3ª TR. MISTA (PARAB. E CÚBICA)	1ª TR. PARABÓLICA (E LINEAR) 2ª TR. LINEAR	—	—	—
Zr 2.0% Nb RECOCIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. PARABÓLICA 3ª TR. MISTA (PARAB. E LINEAR)	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
Zr 2.5% Nb RECOCIDO, DECAPADO, OXIDADO EM AR, ÁREA P.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	1ª TR. CÚBICA 2ª TR. ENTRE PARAB. E CÚBICA 3ª TR. MISTA (PARAB. E LINEAR)	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
Zr 2.0% Nb RECOCIDO, DECAPADO, OXIDADO EM AR, ÁREA S	CÚBICA	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	1ª TR. ENTRE PARAB. E CÚBICA 2ª TR. PARABÓLICA	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
Zr 2.5% Nb TEMPERADO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	CÚBICA	—	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
Zr 2.5% Nb REVENIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	—	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—
Zr 2.5% Nb RESF. LENTAMENTE, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO	EXPO-NENCIAL	EXPO-NENCIAL	CÚBICA	—	1ª TR. PARABÓLICA 2ª TR. LINEAR	—	—	—

TR. - trecho

TABELA III.4 ESPESSURAS MÉDIAS (EM  $\mu\text{m}$ ) DA CAMA DA DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO APÓS OXIDAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

TEMPERATURA (°C) MATERIAL	350	400	500	600	700	760	800	900
ZIRCÔNIO RECOZIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	0,44	0,54	0,84	1,50	2,95	4,29	—	—
ZIRCÔNIO RECOZIDO, POLIDO QUÍMICAMENTE, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	0,48	0,55	0,81	1,56	2,97	5,97	7,11	26,47
ZIRCÔNIO RECOZIDO, POLIDO QUÍMICAMENTE, OXIDADO EM AR	0,53	0,56	0,83	1,58	4,14	—	—	46,4
ZIRCALOY 4, RECOZIDO, POLIDO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	1,04	1,11	1,33	1 <sup>TR</sup> : 1,87 2 <sup>TR</sup> : 2,11 3 <sup>TR</sup> : 2,69	1 <sup>TR</sup> : 4,25 2 <sup>TR</sup> : 5,89	1 <sup>TR</sup> : 7,00 2 <sup>TR</sup> : 45,47	—	—
ZIRCALOY 4, RECOZIDO, POLIDO, OXIDADO EM AR.	1,09	1,15	1,49	1 <sup>TR</sup> : 2,04 2 <sup>TR</sup> : 2,58 3 <sup>TR</sup> : 3,48	1 <sup>TR</sup> : 3,45 2 <sup>TR</sup> : 18,42	—	1 <sup>TR</sup> : 6,05 2 <sup>TR</sup> : 48,99	73,50
ZIRCALOY 4, RECOZIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	0,78	0,92	1,28	1 <sup>TR</sup> : 1,33 2 <sup>TR</sup> : 1,70 3 <sup>TR</sup> : 2,39	1 <sup>TR</sup> : 3,95 2 <sup>TR</sup> : 15,47	—	—	—
ZIRCALOY 4, RECOZIDO, DECAPADO, OXIDADO EM AR	1,06	1,12	1,69	1 <sup>TR</sup> : 1,99 2 <sup>TR</sup> : 2,23 3 <sup>TR</sup> : 2,66	1 <sup>TR</sup> : 4,23 2 <sup>TR</sup> : 17,11	—	—	—
ZIRCALOY 4, TEMPERADO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO	0,68	1,03	1,42	1 <sup>TR</sup> : 1,52 2 <sup>TR</sup> : 1,90 3 <sup>TR</sup> : 3,06	1 <sup>TR</sup> : 3,01 2 <sup>TR</sup> : 20,28	—	—	—
ZIRCALOY 4, RESF. LENTAMENTE, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	0,95	1,02	1,42	1 <sup>TR</sup> : 1,57 2 <sup>TR</sup> : 1,96 3 <sup>TR</sup> : 3,19	1 <sup>TR</sup> : 6,21 2 <sup>TR</sup> : 21,70	—	—	—
Zr 2,5% Nb RECOZIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO	0,79	0,92	1,76	1 <sup>TR</sup> : 1,93 2 <sup>TR</sup> : 2,41 3 <sup>TR</sup> : 2,74	1 <sup>TR</sup> : 5,96 2 <sup>TR</sup> : 17,72	—	—	—
Zr 2,5% Nb RECOZIDO, DECAPADO, OXIDADO EM AR, ÁREA PEQUENA	0,89	1,00	1,98	1 <sup>TR</sup> : 2,02 2 <sup>TR</sup> : 2,63 3 <sup>TR</sup> : 3,00	1 <sup>TR</sup> : 6,68 2 <sup>TR</sup> : 18,77	—	—	—
Zr 2,5% Nb RECOZIDO, DECAPADO, OXIDADO EM AR, ÁREA GRANDE	0,34	0,40	1,12	1 <sup>TR</sup> : 1,38 2 <sup>TR</sup> : 2,28	1 <sup>TR</sup> : 7,00 2 <sup>TR</sup> : 12,50	—	—	—
Zr 2,5% Nb TEMPERADO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO	0,71	1,09	1,96	—	1 <sup>TR</sup> : 5,23 2 <sup>TR</sup> : 21,60	—	—	—
Zr 2,5% Nb REVENIDO, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	0,73	0,90	1,94	—	1 <sup>TR</sup> : 5,23 2 <sup>TR</sup> : 20,43	—	—	—
Zr 2,5% Nb RESF. LENTAMENTE, DECAPADO, OXIDADO EM OXIGÊNIO.	0,86	1,01	2,24	—	1 <sup>TR</sup> : 5,40 2 <sup>TR</sup> : 22,14	—	—	—

TR. - trecho

O comportamento de oxidação logarítmica tem sido observado em temperaturas intermediárias para espessuras de óxido relativamente pequenas (0,01 a 0,05  $\mu\text{m}$ ), embora Uhlig tenha observado esta lei, até espessuras de óxido de 1,0  $\mu\text{m}$  <sup>(5)</sup>.

### III.8.2 REGIÃO DE ESPESSURA INTERMEDIÁRIA DE ÓXIDO

Nas tabelas III.3 e III.4 observa-se que para o zircônio, as cinéticas de oxidação cúbica e entre parabólica e cúbica, foram as predominantes na região de espessura de óxido entre 1,0 e 7,0  $\mu\text{m}$ . Para o zircaloy-4 observou-se a cinética de oxidação cúbica em regiões de espessura de óxido desde aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  até 2,0  $\mu\text{m}$ , sendo que esta mesma cinética foi observada para o Zr-2,5% Nb com espessuras de óxido de 1,0 a 2,2  $\mu\text{m}$ .

A temperatura de 600°C, a curva de oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb mostra três cinéticas de oxidação distintas e consecutivas. No primeiro trecho, a cinética de oxidação predominante foi a cúbica, correspondendo a regiões de espessuras de óxido até 1,5 a 2,0  $\mu\text{m}$ , observando-se em um dos casos a cinética logarítmica. No trecho seguinte, região de espessura de óxido entre 1,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ , a cinética predominante variou entre parabólica e a entre parabólica e cúbica. Finalmente após 200 a 250 minutos de oxidação, observou-se uma transição dependente das condições de oxidação, para a cinética mista, parabólica e linear.

Leis de velocidade logarítmica, inversas do logaritmo, cúbicas e quárticas, têm sido observadas em temperaturas baixas e moderadas, em adição às leis de velocidade parabólica e linear, normalmente observadas em temperaturas elevadas <sup>(5)</sup>.

Experimentalmente um grande número de observações de cinéticas de oxidação cúbica têm sido relatadas na literatura. Belle e Mallet observaram tais cinéticas para o zircônio.

As leis de velocidade exponencial e cúbica foram observadas para regiões de espessura de óxido menores que 2,5  $\mu\text{m}$ , no caso da oxidação das ligas de zircônio, e menores que 7,0  $\mu\text{m}$  no caso da oxidação do zircônio, sendo estas regiões denominadas de região de baixa espessura e região de espessura intermediária de óxido, respectivamente para a cinética exponencial e a cúbica.

### III.8.3 REGIÃO DE ÓXIDO ESPESSO

Mostra-se nas tabelas III.3 e III.4 que a cinética de oxidação parabólica é observada até espessuras de óxido de 26,5  $\mu\text{m}$ , para o zircônio recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio a 900°C.

Durante a oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb a 600°C, a cinética de oxidação inicialmente cúbica ou logarítmica passa a parabólica ou entre parabólica e cúbica e finalmente a mista, parabólica e linear, já no caso da oxidação desses materiais a 700°C, a cinética parabólica é predominante em espessuras de óxido até 7,0  $\mu\text{m}$ .

Óxidos espessos são geralmente formados a temperaturas elevadas, e quando o óxido ultrapassa a espessura limite da região de espessura intermediária previamente considerada, a lei de velocidade mais comumente observada é a parabólica<sup>(5)</sup>.

A região onde a cinética de oxidação predominante foi a parabólica, chamaremos de região de óxido espesso.

O mecanismo de oxidação em temperaturas elevadas depende principalmente da natureza do óxido formado. Um óxido espesso normalmente conterá um arranjo variado de defeitos. Estes defeitos são os responsáveis pelo transporte de material através do óxido, e portanto têm uma importância crítica no processo de oxidação<sup>(5)</sup>.

Na teoria de oxidação parabólica desenvolvida por Wagner para o crescimento de óxidos a temperaturas elevadas, a difusão de reagentes através do óxido é o processo controlador da velocidade. Reações no contorno de fases, ou interfaces, são consideradas rápidas em relação ao processo de difusão determinante da velocidade.

#### III.8.4 REGIÃO PÓS-TRANSIÇÃO

Durante a oxidação a  $700^{\circ}\text{C}$  do zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb, a cinética inicialmente parabólica passa por uma transição, após a qual a lei de velocidade é linear. A região de cinética parabólica a  $700^{\circ}\text{C}$  foi predominante para espessuras de óxido de até  $7,0\ \mu\text{m}$ , a transição ocorrendo após aproximadamente 50 minutos de oxidação. Essa transição também foi observada a  $800^{\circ}\text{C}$  para o zircaloy-4 recozido, polido quimicamente e oxidado em ar. Durante toda a oxidação desse material a  $900^{\circ}\text{C}$ , a cinética predominante foi a linear.

O zircônio recozido, polido quimicamente e oxidado em ar apresentou uma transição na cinética de oxidação, passando esta de entre parabólica e cúbica para linear.

Para o zircaloy-4 recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio ou ar, a transição para a cinética de oxidação linear foi observada durante a oxidação a  $600^{\circ}\text{C}$ .

A cinética de oxidação linear está relacionada com uma reação controlada na interface de fases, como por exemplo, interface metal-gás ou interface metal-óxido.

Defeitos macroscópicos na forma de poros, trincas ou bolhas são frequentemente encontrados em óxidos espessos, e nesses casos o transporte de material não é limitante da velocidade. Nestes casos a reação pode ser controlada por uma reação na interface. Porosidade e trincas podem ser observadas no óxido de zircônio, nas figuras 43 e 44.



FIGURA 43. Presença de porosidade no óxido de zircônio, formado durante oxidação do zircônio recozido e polido quimicamente em ar, a  $900^{\circ}\text{C}$ . Ampliação: 4500 X.

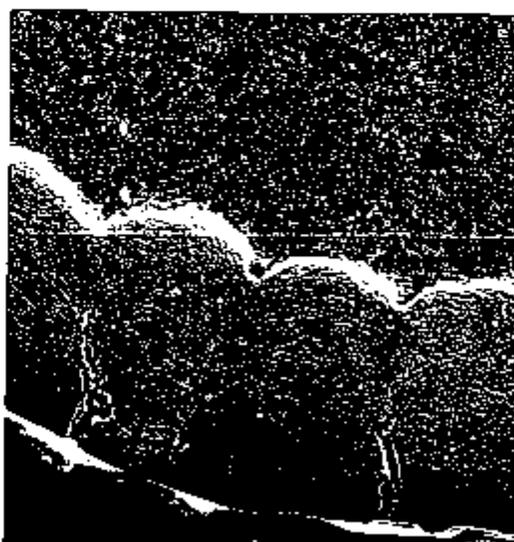


FIGURA 44. Óxido de zircônio formado sobre Zr-2,5%Nb temperado e oxidado a  $700^{\circ}\text{C}$ , apresentando trincas verticais e horizontais, e interface irregular. Ampliação: 900 X.

As figuras 44 e 45, mostram também que a interface metal-óxido é irregular, ou seja, a área específica da superfície é maior do que a área da interface plana e a velocidade de oxidação medida em unidades de ganho de peso por unidade de área geométrica pode ser maior que a velocidade real. Nestas condições o valor de  $n$  obtido com o auxílio da "SAS" é maior que o valor real, o que leva a desvios na cinética de oxidação.



FIGURA 45. Óxido de zircônio formado sobre Zr-2,5%Nb revenido e oxidado a 400°C. Ampliação: 875 X.

Trincas podem se desenvolver no óxido como um resultado de tensões geradas durante a oxidação, de forma que o óxido passa a não funcionar mais como uma barreira ao contacto direto entre o meio e o metal, resultando em um aumento na velocidade de oxidação.

A razão de Pilling-Bedworth (razão entre o volume do óxido e o volume do metal) para o óxido de zircônio é de 1,56<sup>(64)</sup>, o óxido portanto está sujeito a tensões, as quais levam a um envergamento no material oxidado como mostram as figuras 46 e 47.



FIGURA 46. Óxido de zircônio formado pela oxidação em ar a  $900^{\circ}\text{C}$ , do zircônio recozido e polido quimicamente.

Ampliação: 12 X

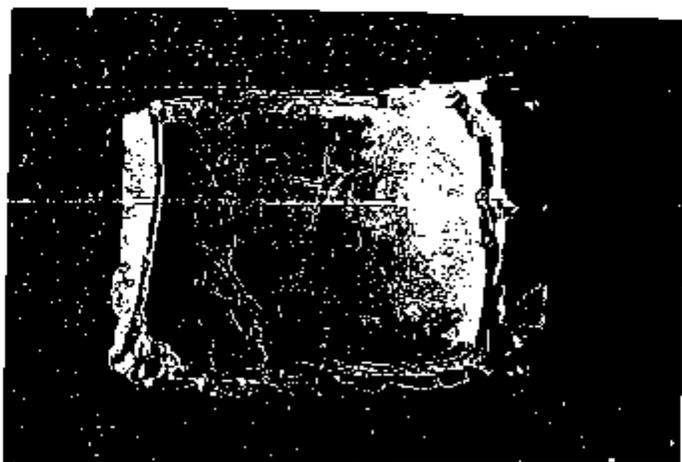


FIGURA 47. Zircaloy-4 recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio a  $760^{\circ}\text{C}$ .

Ampliação: 12 X

O agregamento de lacunas envolvidas no mecanismo de oxidação, pode por sua vez formar cavidades ou poros e esta porosidade pode atuar como uma barreira ao processo de difusão, retardando a velocidade de oxidação.

A conjugação dos dois fatores, porosidades e trincas, pode levar a uma cinética mista, parabólica e linear, como foi observado na tabela III.3.

Leis de velocidade linear são geralmente atribuídas a reações na interface de fases, tendo sido observadas tanto os estágios iniciais de oxidação, antes da formação do óxido protetor, quanto nos estágios finais, após a transição para o óxido não protetor.

Reações na interface de fases, que são prováveis como processo limitante da velocidade, incluem nucleação e crescimento, incorporação do oxigênio, adsorção de oxigênio, dissociação ou ionização. Na maior parte das vezes é difícil determinar dentre essas possibilidades, qual é o processo controlador da velocidade.

Segundo Lawless<sup>(5)</sup>, se a superfície livre do metal é exposta por trincas ou escamação do óxido, ou se a superfície permanece livre do óxido por causa da dissolução de oxigênio no metal, a velocidade de reação pode ser determinada pela velocidade de adsorção de oxigênio. O processo de adsorção é mais provável ser o limitante da velocidade a baixas pressões e/ou elevadas temperaturas onde a taxa de colisão sobre a superfície é pequena.

A maioria das teorias de oxidação são presumidas serem válidas somente sobre uma faixa limitada de espessura do óxido.

Pode ser observado na tabela III.3, que o meio de oxidação influencia a cinética de oxidação. No caso do zircaloy-4 oxidado a 500°C, observou-se que a cinética que melhor se ajustou à oxidação em ar foi a cúbica, e para a oxidação em oxigênio, a exponencial. Observa-se também nas tabelas III.3 e III.4, que o tratamento térmico e o tratamento super

ficial não produziram mudanças consideráveis na cinética média de oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5%Nb.

### III.9 GANHO DE PESO DEVIDO À SOLUÇÃO SÓLIDA DO OXIGÊNIO NO ZIRCÔNIO

O zircônio dissolve grandes quantidades de oxigênio (até 29,2% atômica<sup>(23)</sup>), portanto uma fração razoável do ganho de peso registrado pela balança termogravimétrica, é devido ao oxigênio em solução sólida no zircônio. A balança termogravimétrica não discrimina esse valor registrando apenas o ganho de peso total. Assumindo-se que tanto o crescimento do óxido quanto a dissolução de oxigênio, possuem cinéticas parabólicas, então a fração de oxigênio no metal e no óxido, pode ser calculada como um problema simples de difusão no contorno em movimento. Estes cálculos entretanto representam apenas aproximações da situação real, desde que as cinéticas de oxidação em algumas condições de temperatura, tempo e meio, são mais aproximadamente cúbicas que parabólicas, enquanto o processo de dissolução de oxigênio a altas temperaturas é melhor aproximado pela cinética parabólica, e irregularidades na interface de fases são desconsideradas. A baixas temperaturas, entretanto, a difusão do oxigênio no metal é melhor explicada como difusão preferencial nos contornos de grãos metálicos<sup>(1)</sup>.

Em seguida são apresentados cálculos teóricos para se dimensionar a fração relativa do oxigênio em solução no metal, como uma função do tempo e temperatura.

A quantidade total de soluto ( $M$ ), por unidade de área ( $A$ ), difundindo no metal durante um tempo ( $t$ ), assumindo-se ser o metal um sólido semi-infinito com a composição constante, é:

$$M/A = \int_0^{\infty} (C - C_0) dx = 2\sqrt{\pi} (C_s - C_0) \sqrt{D t}$$

onde  $C_s$  é a concentração de soluto na superfície,  $C_0$  é a

concentração inicial do soluto no sólido,  $C$  é a concentração do soluto no tempo  $t$ , e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Assumindo-se que  $C_s - C_0$  é igual à solubilidade máxima do oxigênio no zircônio, e utilizando os valores de  $D$  calculados por Davis e co-autores<sup>(88)</sup>, para a faixa de temperatura de 350 a 900°C, chega-se à tabela III.5, que apresenta a fração do ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio na faixa de temperatura de 350 a 900°C, em diferentes tempos de oxidação.

Foi feita uma tentativa para se determinar o coeficiente de difusão através de medidas de microdureza no metal à partir da interface metal-óxido, mas devido à baixa espessura das amostras oxidadas, isto não foi possível.

Tabela III.5 Porcentagem em peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio

TEMPO (MINUTOS)	TEMPERA- TURA (°C)	350	400	500	600	700	760	800	900
	100		1,0	2,0	6,0	10,8	13,7	13,4	21,3
200		1,3	2,6	7,8	12,0	14,6	14,9	24,2	23,3
300		1,6	3,1	9,1	12,7	15,3	15,9	26,0	24,7
380		1,8	3,4	9,8	13,0	16,0	16,6	26,7	24,8

Nesta altura é importante se observar que o fato de se considerar as amostras oxidadas, que possuem baixa espessura, como um sólido semi-infinito, acarreta erros no cálculo da porcentagem devido à solução sólida, os dados calculados entretanto dão uma boa idéia dessa contribuição.

As figuras 48 a 52 mostram o ganho de peso calculado devido à dissolução de oxigênio e o ganho de peso total registrado pela balança termogravimétrica para o zircônio recozido e polido quimicamente, durante oxidação na faixa de temperatura de 350 a 900°C.

Da tabela III.5 e figura 48, pode-se observar que para temperaturas inferiores a 500°C, a fração do ganho de peso devido à solução sólida é pequena. À temperatura de 500°C, essa fração passa a ser razoável, sendo da ordem de 10% do ganho de peso total para um tempo de oxidação de 380 minutos. Essa porcentagem aumentou com a temperatura até 800°C, onde foi observada ser máxima, chegando a representar cerca de 27% do ganho de peso total. À temperatura de 900°C entretanto, notou-se uma ligeira diminuição nessa porcentagem. Deve-se observar que para temperaturas acima da transição do zircônio ( $T > 860^\circ\text{C}$ ), existe a presença de uma camada crescente de  $\alpha\text{-Zr}$ , estabilizado pelo oxigênio, entre o óxido de zircônio e o  $\beta\text{-Zr}$ <sup>(1)</sup>. Uma descontinuidade na curva do coeficiente de difusão pelo inverso da temperatura, é observado nessa temperatura.

Do que foi observado nas figuras 48 a 52 e tabela III.5, pode-se concluir que para temperaturas de 350°C a 400°C, o ganho de peso é devido principalmente à formação do óxido. Para temperaturas mais elevadas, o ganho de peso devido à solução sólida passa a ser mais significativo, apresentando-se máximo à temperatura de 800°C.

Assumindo-se que o coeficiente de difusão, D, para o zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb para cada temperatura é praticamente o mesmo daquele do zircônio, as frações do ganho de peso devido à solução sólida para estas ligas serão aproximadamente as mesmas que aquelas para o zircônio.

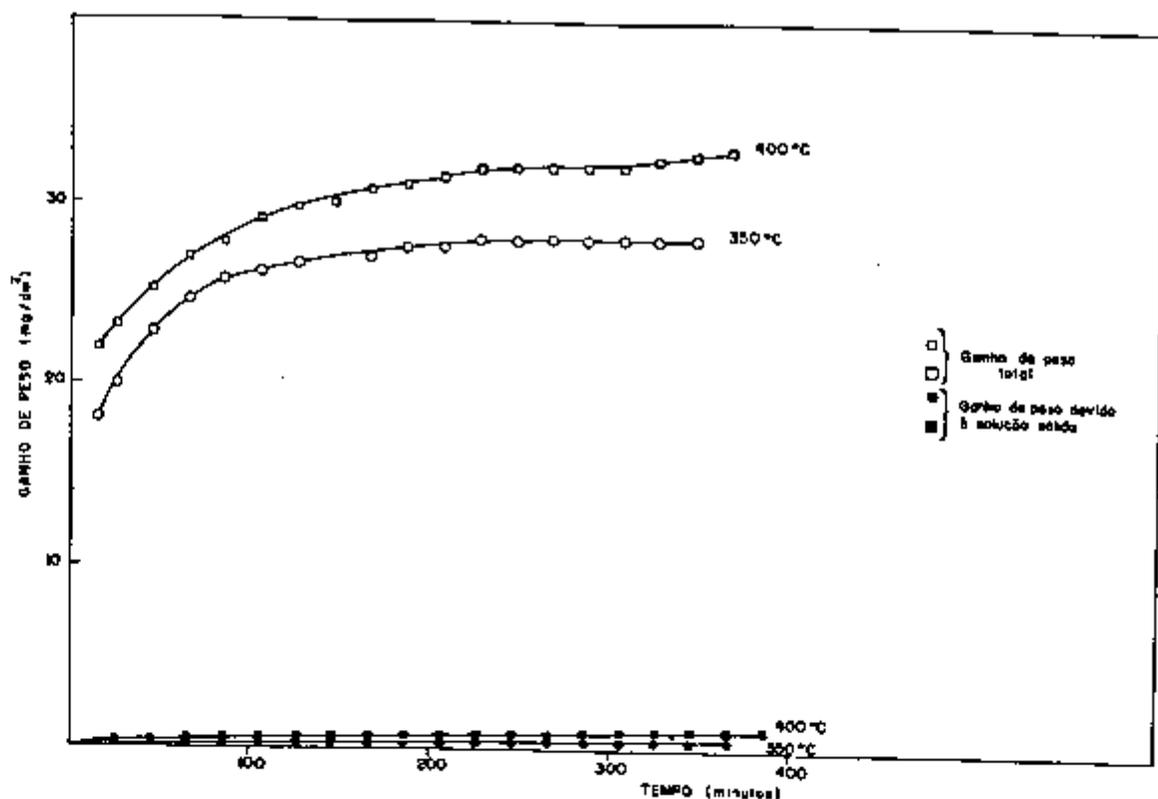


FIGURA 48. Ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio durante oxidação a temperatura de 350 e 400°C.

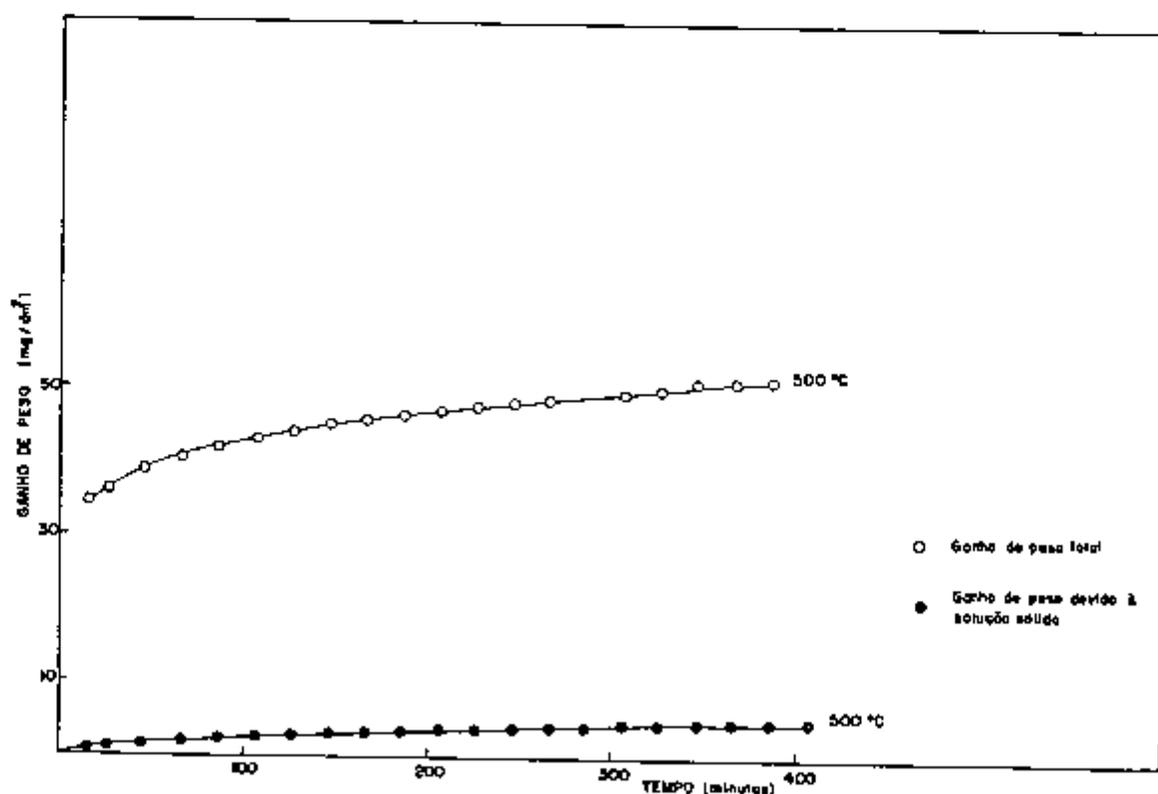


FIGURA 49. Ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio durante oxidação a 500°C.

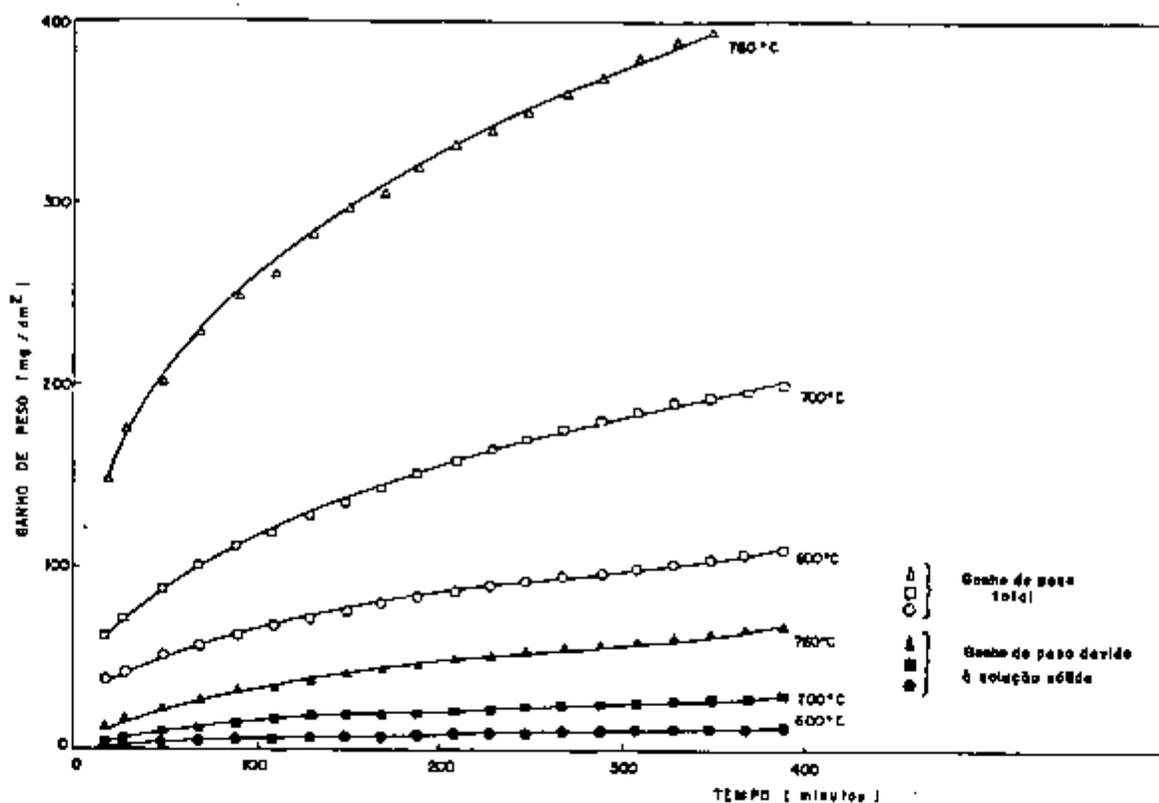


FIGURA 50. Ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio durante oxidação de 600 a 760°C.

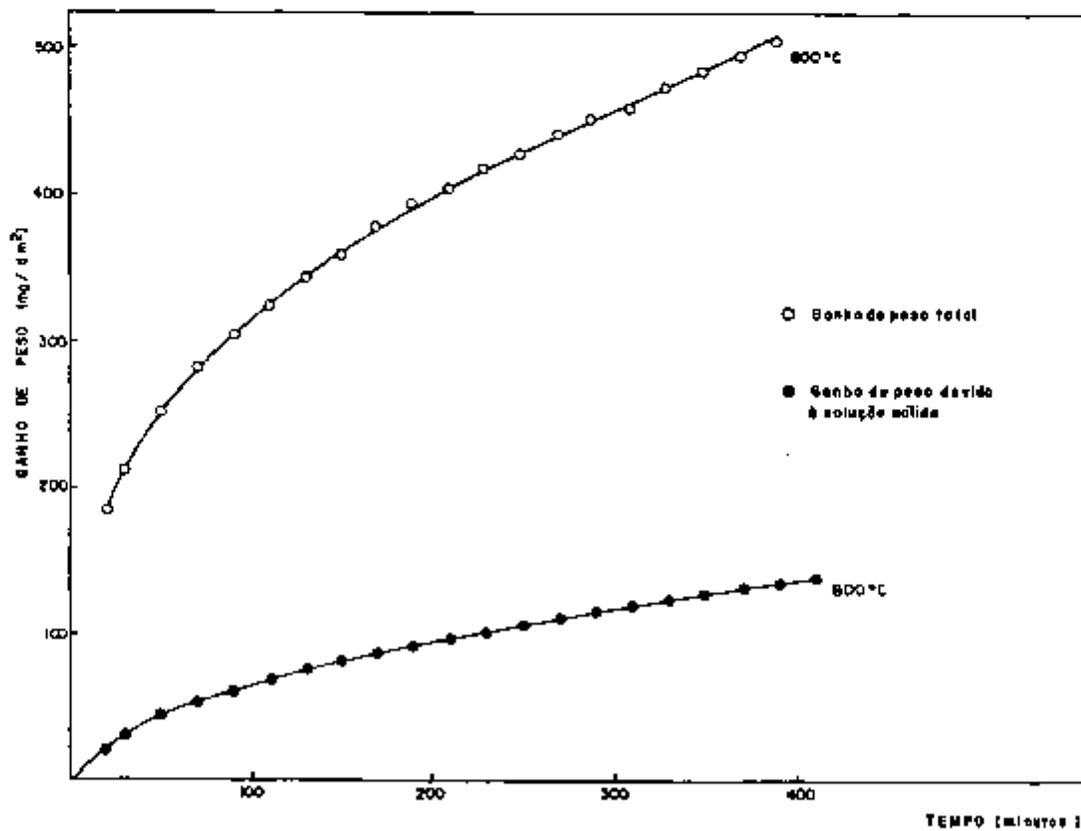


FIGURA 51. Ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio durante oxidação a 800°C.

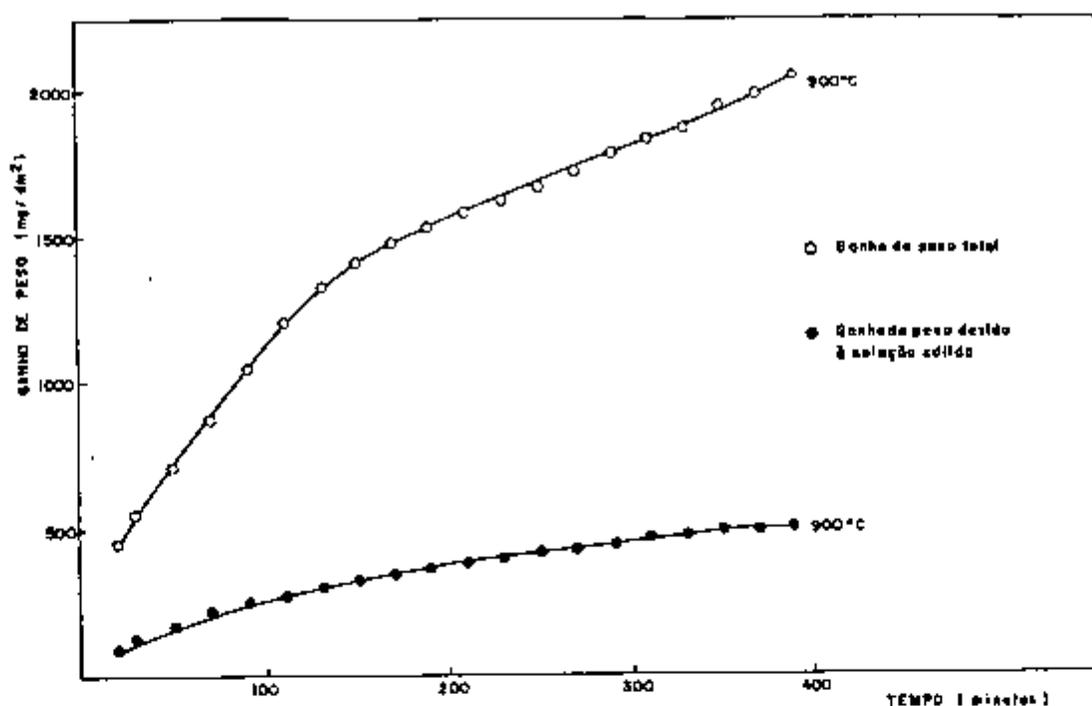


FIGURA 52. Ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio durante oxidação a 900°C.

### III.10 CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA A OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO

A constante da velocidade na equação  $\Delta m = k t^n$ , está relacionada com a energia de ativação através da relação<sup>(17)</sup>:

$$k = A \exp (-E_a/RT)$$

onde A é uma constante para uma determinada temperatura, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, e  $E_a$  é a energia de ativação.

Os valores de  $k$  foram obtidos juntamente com a cinética de oxidação, ajustada aos dados de ganho de peso por unidade de área, com o auxílio do SAS, como foi relatado no item III.8. A figura 53 mostra os valores de  $\log k$  em função do inverso da temperatura para o zircônio recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio e ar.

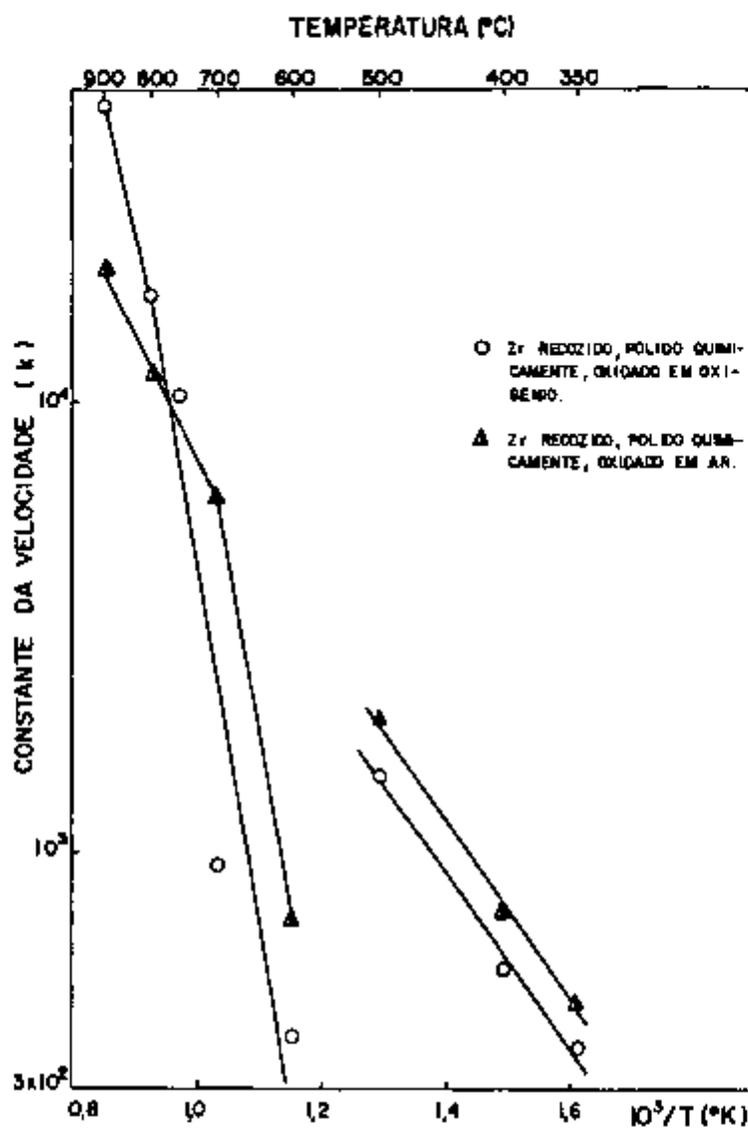


FIGURA 53 - Logaritmo da constante da velocidade pelo inverso da temperatura.

Nesta figura observa-se que as retas apresentam mudanças em suas inclinações, a primeira delas ocorrendo à temperatura de 500°C, e a segunda a 700°C, para o zircônio oxidado em ar, e a 800°C para o zircônio oxidado em oxigênio. Essas temperaturas correspondem a mudanças na cinética de oxidação.

A tabela III.6 apresenta as expressões da constante da velocidade em função da temperatura, para o zircônio recozido e polido quimicamente, especificando o intervalo correspondente a determinada expressão.

TABELA III.6 - EXPRESSÕES DA CONSTANTE DA VELOCIDADE PARA A OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO RECOZIDO E POLIDO QUIMICAMENTE, EM OXIGÊNIO E AR.

MATERIAL	INTERVALO DE TEMPERATURA	CINÉTICA	EXPRESSÃO DA CONSTANTE CINÉTICA (k)
Zircônio, recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio.	350-500°C	Exponencial	$k = 4,0 \times 10^{15} \exp(-36400/RT)$
	600-800°C	Cúbica	$k = 2,6 \times 10^{11} \exp(-14900/RT)$
	800-900°C	Parabólica	$k = 1,7 \times 10^9 \exp(-102500/RT)$
Zircônio, recozido, polido quimicamente e oxidado em ar.	350-500°C	Exponencial	$k = 8,2 \times 10^5 \exp(-38900/RT)$
	600-700°C	Cúbica	$k = 7,5 \times 10^{11} \exp(-150200/RT)$
	700-800°C	Parabólica	$k = 3,7 \times 10^6 \exp(-51500/RT)$
	800-900°C	Linear	$k = 6,4 \times 10^6 \exp(-56500/RT)$

A energia de ativação obtida para o zircônio recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio e ar, é mostrada na tabela III.7, para cada cinética específica.

TABELA III.7 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO EM UNIDADES DE J/MOI., PARA A OXIDAÇÃO EM OXIGÊNIO E AR, DO ZIRCÔNIO RECOZIDO E POLIDO QUIMICAMENTE.

MATERIAL	CINÉTICA DE OXIDAÇÃO			
	EXPONENCIAL	CÚBICA	PARABÓLICA	LINEAR
Zircônio recozido, polido quimicamente e oxidado em oxigênio	36400	149000	102500	-
Zircônio recozido, polido quimicamente e oxidado em ar	38900	150200	51500	56500

A energia de ativação é indicativa da velocidade de oxidação. Nas tabelas III.6 e III.7, verifica-se que a energia de ativação da região de cinética exponencial é bem baixa, o que corresponde a uma velocidade de oxidação elevada, isto se devendo à presença de óxido de baixa espessura facilitando a reação entre o metal e o meio oxidante. Na região de cinética cúbica, a energia de ativação apresenta os seus valores mais elevados, sendo esta a região onde o meio oxidante precisa difundir através do óxido para que a reação com o metal seja possível. Nas regiões seguintes, correspondentes a cinéticas parabólica e linear, a energia de ativação tem novamente seus valores diminuídos, sendo isto atribuído à facilidade da reação entre o metal e o meio devido à presença de defeitos no óxido.

Observa-se também nessas tabelas que as energias de ativação para a oxidação em ar, nas regiões de cinética parabólica e linear são muito próximas, isto se devendo provavelmente à presença de grande porosidade e trincas no óxido nessas regiões, facilitando o acesso do meio ao metal e conseqüentemente a oxidação. Nota-se também que estas energias de ativação são relativamente próximas daquelas de regiões de baixa espessura de óxido.

A literatura <sup>(36)</sup> situa a energia de ativação, para a oxidação do zircônio e suas ligas em diferentes meios, na faixa de 86,5 a 167,4 kJ/mol. Comparando-se nossos resultados com os da literatura, nota-se que tanto nas regiões de baixa espessura de óxido como nas regiões de óxido espesso, a energia de ativação obtida neste trabalho foi inferior àquela observada por outros autores. Isto deve ser atribuído ao pequeno tamanho das amostras utilizadas, as quais levam a uma oxidação inicial bem elevada. Na região de óxido espesso, as regiões das quinas estão sujeitas a altas tensões tendo portanto grande influência na oxidação, acelerando o processo de falha do óxido e aumentando a velocidade de oxidação. A baixa energia de ativação nessas regiões portanto concorda com essas evidências.

### III.11 MORFOLOGIA DO ÓXIDO

Variações na morfologia do óxido, durante oxidação, podem afetar as cinéticas de oxidação.

Estudos morfológicos nos óxidos de zircônio formados a temperaturas elevadas (700 e 900°C), permitiram a observação de morfologia colunar nos mesmos, com a utilização da microscopia eletrônica de varredura, como mostram as figuras 54 e 55.

Nossas observações de cinética cúbica e de morfologia colunar do óxido, podem ser explicadas através do modelo proposto por Cox <sup>(77)</sup>, para os processos que ocorrem durante a oxidação do zircaloy (como ilustra a figura 56) o qual diz que o desenvolvimento do padrão de crescimento colunar é devido provavelmente a uma nucleação favorável de partículas cristalinas orientadas similarmente, em um padrão colunar. Isto confere uma qualidade direcional ao processo de transporte iônico, devido à utilização predominante dos contornos dessas partículas como caminho de transporte. Um aumento na fração cristalina do óxido, às custas do material do contorno entre óxido e metal, resultaria em um desvio da cinética parabólica para cúbica. Uma lei de velocidade

de parabólica implicaria que o processo de cristalização no óxido teria alcançado um equilíbrio estável, a velocidade de oxidação tornando-se inversamente proporcional à espessura do óxido.



FIGURA 54. Morfologia do óxido de zircônio, formado durante oxidação em ar do zircônio recozido e polido quimicamente, a 900°C. Ampliação: 600 X

FIGURA 55. Morfologia do óxido formado pela oxidação em ar do zircaloy-4 resfriado lentamente, a 700°C. Ampliação: 7500 X



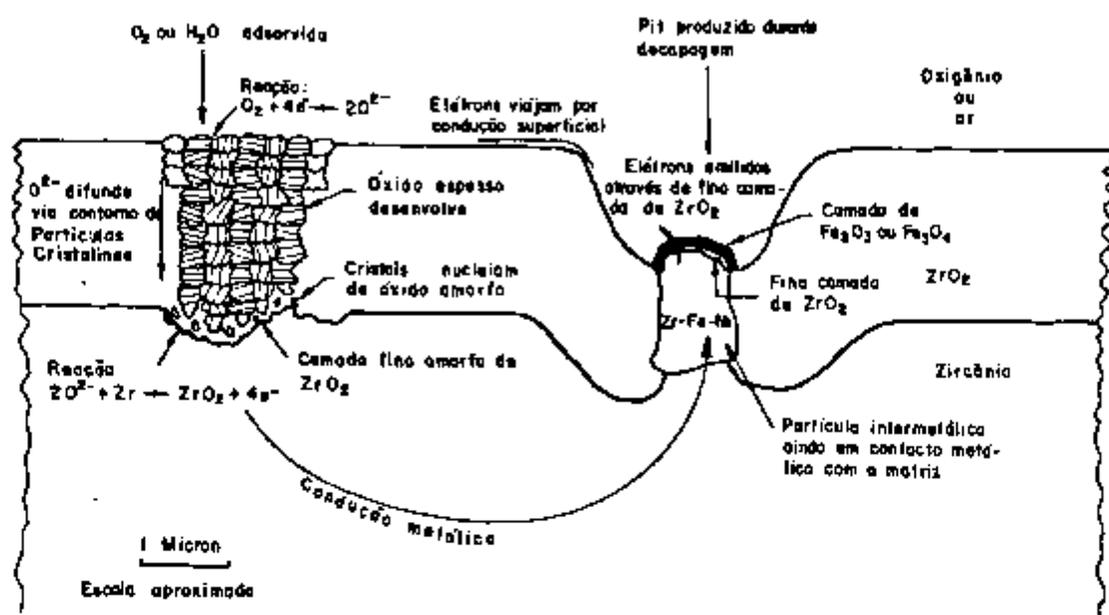


FIGURA 56. Processos ocorrendo durante a oxidação do zircaloy-2

Observou-se no óxido formado sobre zircônio a presença de bolhas, como mostra a figura 57, cujo tamanho aumentou com o tempo e, portanto, levou à exposição do material interno, ao oxigênio livre. Estas bolhas são causadas por oxidação localizada acelerada. A ocorrência de trinca e escaiação, mostrada na figura 58, expõe o óxido poroso interno ao meio gasoso, e a transição é acelerada.



FIGURA 57. Bolha com trincas, formada pela oxidação do zircônio recozido, em oxigênio a 760°C.  
Ampliação: 15000X



FIGURA 58. Escamação do óxido formado por oxidação do Zr-2,5% Nb em ar a 400°C, durante 15 dias.  
Ampliação: 12000X

Do que foi visto, conclui-se que a morfologia do óxido de zircônio observada através de microscopia eletrônica de varredura, pode ajudar a explicar as cinéticas de oxidação, bem como prever o caráter protetor do óxido.

### III.12 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Análises de difração de raios-X, realizadas em óxido de zircônio formado sobre o zircônio, o zircaloy-4 e a liga Zr-2,5% Nb, atestaram a presença marcante de textura no óxido, a qual varia com a espessura e é comprovada através de uma variação na intensidade dos picos, que ocorre quando a espessura do óxido é variada.

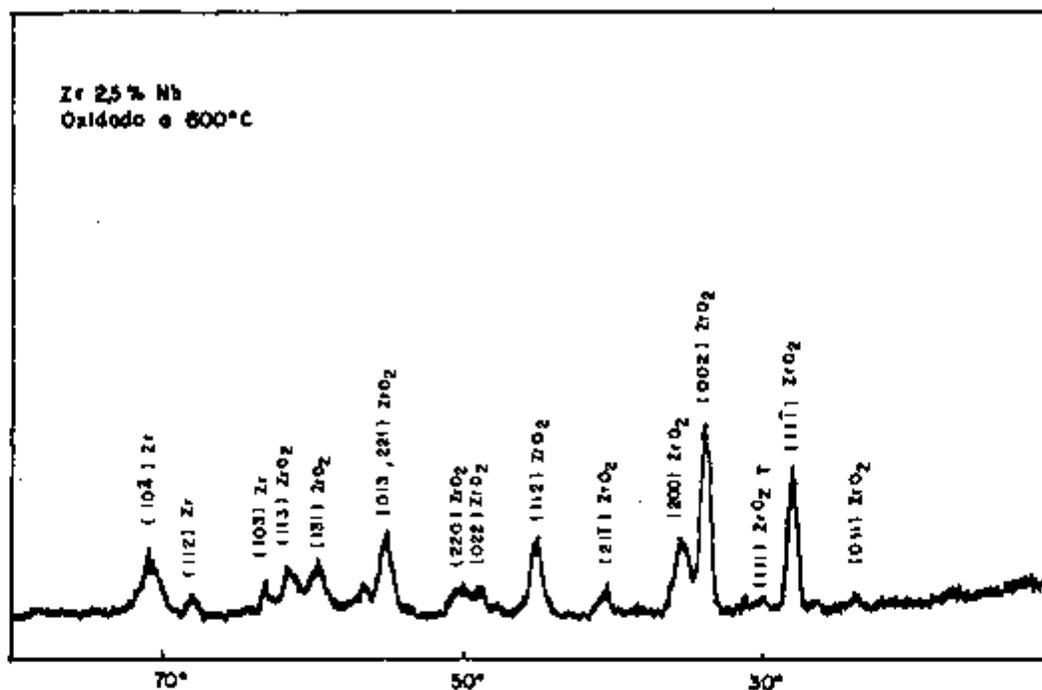
Observou-se também através da análise de difração de raios-X no óxido, a presença de  $ZrO_2$  tetragonal sobre o zirca

loy-4 oxidado a  $700^{\circ}\text{C}$  e sobre o Zr-2,5% Nb oxidado a 600 e  $700^{\circ}\text{C}$ , como mostram as figuras 59, 60 e 61, numa faixa de espessura de óxido de 2,5 a 20  $\mu\text{m}$ . O óxido de zircônio tetragonal não foi observado para óxidos formados a temperaturas inferiores a  $600^{\circ}\text{C}$ , ou seja, para espessuras de óxido abaixo de 2,5  $\mu\text{m}$ , levando a crer que o mesmo é estabilizado por tensões. Para o óxido formado sobre o zircônio a  $700^{\circ}\text{C}$ , os picos de difração de raios-X foram mais estreitos do que os correspondentes ao óxido formado nessa mesma temperatura sobre o zircaloy-4 e o Zr-2,5% Nb, como pode ser visto nas figuras 60 a 62.

O alargamento dos picos sugere uma variação na intensidade da tensão através da espessura do óxido<sup>(75)</sup>.

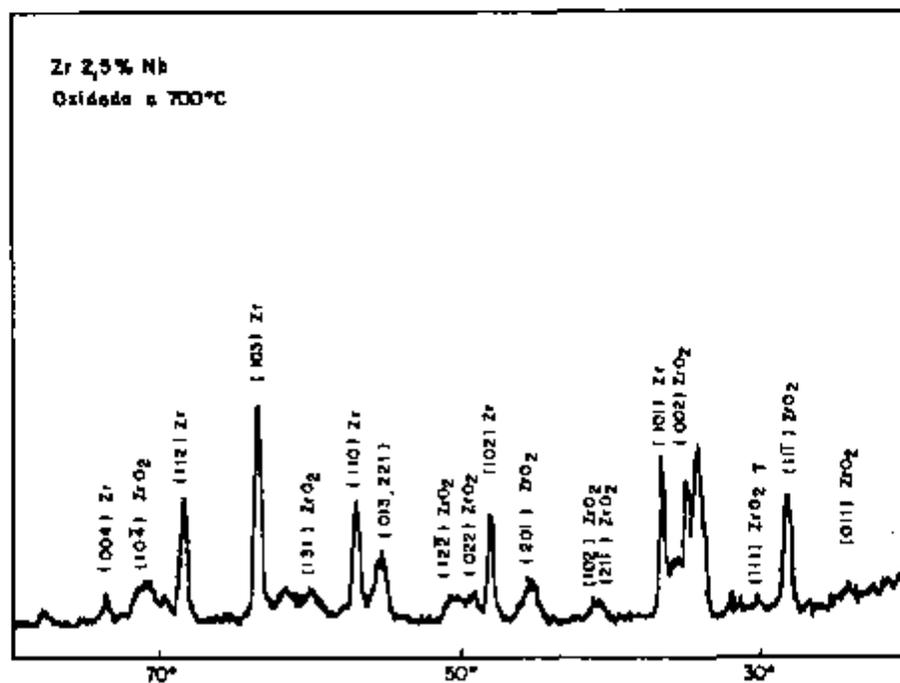
Foi observado nos difratogramas, um deslocamento dos pontos médios dos picos em relação aos padrões, devido provavelmente a variações nos espaçamentos interplanares na estrutura do óxido, causadas possivelmente pelas tensões que são geradas como um resultado do processo de oxidação.

A formação da morfologia do óxido é caracterizada provavelmente por dois estágios distintos de crescimento do óxido, sendo o primeiro estágio caracterizado pelo crescimento de uma camada consistindo de partículas cristalinas de óxido, possuindo algum grau de orientação preferencial em uma matriz amorfa. O segundo estágio é associado com o desenvolvimento de uma textura no óxido, durante o crescimento posterior da película de óxido, assumindo que o período de transição tem início com o desenvolvimento de novas orientações destas partículas e do aparecimento do  $\text{ZrO}_2$  tetragonal<sup>(75)</sup>. O desenvolvimento de textura no óxido pode produzir um óxido menos coerente, devido possivelmente a um gradiente de tensão no óxido e a uma ligação mais fraca entre as colunas adjacentes de partículas cristalinas orientadas similarmente.



28

FIGURA 59. Difratoograma do Zr-2,5%Nb oxidado a 600°C, observando-se  $ZrO_2$  e Zr, e o aparecimento do  $ZrO_2$  tetragonal,  $(ZrO_2)_T$



29

FIGURA 60. Difratoograma do Zr-2,5%Nb oxidado a 700°C, observando-se o  $ZrO_2$  tetragonal, e textura do óxido, comparando-se com a figura 59.

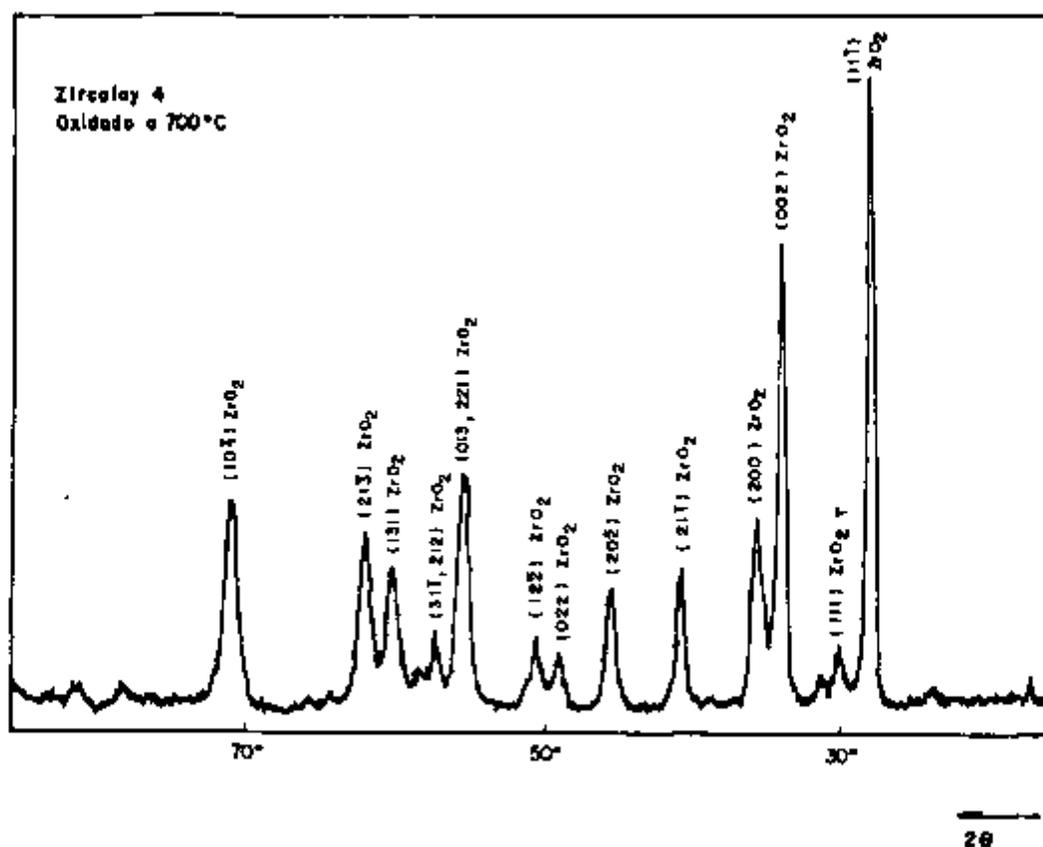


FIGURA 61. Difratoograma do ZrO<sub>2</sub> formado sobre o zircaloy-4 oxidado a 700°C, apresentando o ZrO<sub>2</sub> tetragonal (ZrO<sub>2</sub>)<sub>T</sub>.

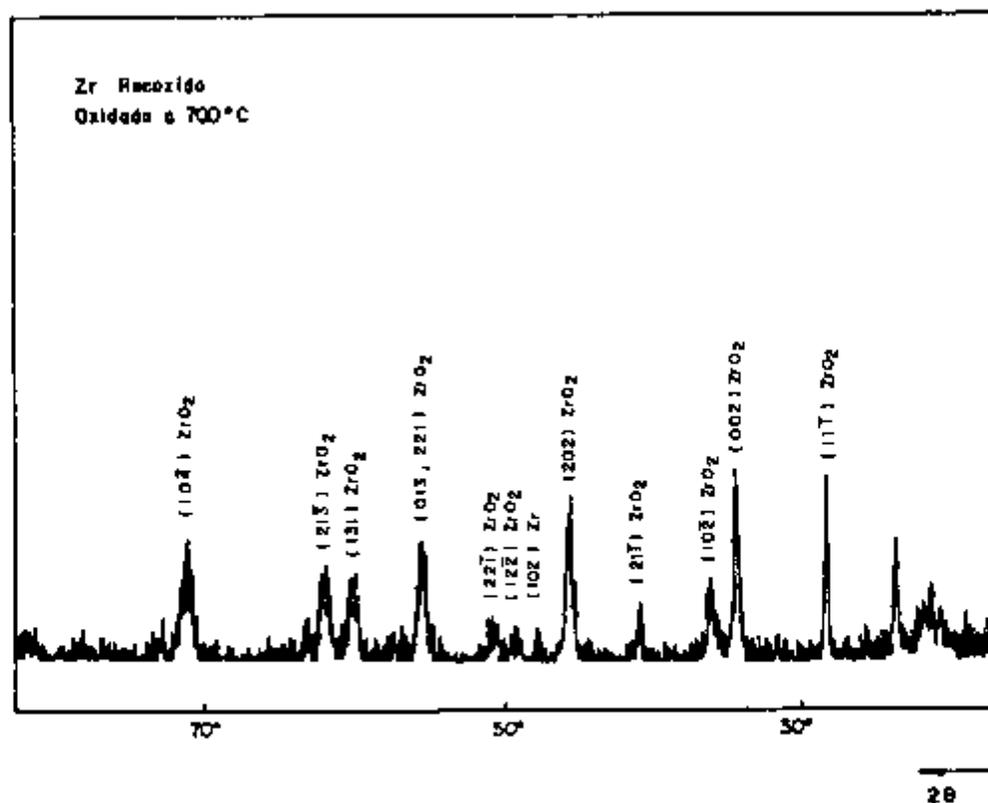


FIGURA 62. Difratoograma do ZrO<sub>2</sub> formado sobre o Zr oxidado a 700°C, não se observando a presença de ZrO<sub>2</sub> tetragonal (ZrO<sub>2</sub>)<sub>T</sub>.

## CAPÍTULO IV. CONCLUSÕES

1. A oxidação do zircônio e suas ligas aumenta continuamente com a temperatura. Para as ligas de zircônio (zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb), ocorre uma transição na velocidade de oxidação em oxigênio e ar, acima de 500°C. Essa transição é observada para a oxidação do zircônio em ar a temperaturas acima de 700°C.
2. A oxidação do zircônio e suas ligas é mais pronunciada em ar do que em oxigênio e a diferença na oxidação nos dois meios aumenta com a temperatura. Isto se deve provavelmente à formação de nitretos durante a oxidação em ar a temperaturas elevadas e a um aumento na concentração de lacunas no óxido subestequiométrico,  $ZrO_{2-x}$ , devido à dissolução do nitrogênio no óxido.
3. O zircônio apresenta menor oxidação total que o zircaloy-4 e o Zr-2,5% Nb; o Zr-2,5% Nb possui menor resistência à oxidação em oxigênio e ar, entre os três materiais estudados. O óxido formado sobre o zircônio, entretanto, apresenta regiões onde a oxidação foi localizada, o que leva a óxidos espessos e posteriormente trincas nessas regiões.
4. Os tratamentos térmicos na região de fase  $\alpha$  aumentam a resistência à oxidação do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, os tratamentos térmicos na região de fase  $\beta$  por sua vez, e principalmente o resfriamento lento da fase  $\beta$ , diminuem a resistência à oxidação.
5. Tratamentos superficiais que deixam íons fluoreto sobre a superfície do zircônio e suas ligas, diminuem a resistência à oxidação e aceleram a transição na cinética de oxidação.
6. Quinas são regiões de nucleação acelerada de óxido e estas regiões, quando oxidadas, ficam sujeitas a tensões re

lativamente elevadas, as quais podem levar a trincas no óxido. Amostras pequenas que possuem grande proporção de área de quinas em relação à área total, oxidam mais rapidamente.

7. A cinética de oxidação média que melhor se ajusta à região de baixa espessura de óxido (até aproximadamente  $1,4 \mu\text{m}$ ) é a exponencial do tipo  $\Delta m = k_1 [1 - e^{-k_2 (t - k_3)}]$ . Nas regiões de espessura de óxido intermediária ( $1,4$  a  $2,0 \mu\text{m}$  para o zircaloy-4 e  $1,0$  a  $2,2 \mu\text{m}$  para o Zr-2,5% Nb), a cinética de oxidação que apresenta o melhor ajuste entre as cinéticas testadas é a cúbica do tipo  $\Delta m^3 = k_1 t + k_2$ . Para o zircônio, a região de cinética cúbica se estende até espessuras de óxido de  $7,0 \mu\text{m}$ .
8. A  $600^\circ\text{C}$ , a oxidação das ligas de zircônio apresenta três cinéticas consecutivas, cujos limites de espessura de óxido dependem da condição de oxidação e cujas cinéticas predominantes são: no primeiro trecho, a logarítmica ou a cúbica, no segundo trecho, a parabólica ou entre parabólica e cúbica, e finalmente no último trecho, a cinética mista, parabólica e linear.
9. À temperaturas de  $700^\circ\text{C}$ , as ligas de zircônio oxidam inicialmente de acordo com uma cinética parabólica, passando após aproximadamente 50 minutos por uma transição para a cinética de oxidação linear.
10. O ganho de peso devido à solução sólida do oxigênio no zircônio é relativamente pequeno para temperaturas abaixo de  $500^\circ\text{C}$ , podendo se considerar que para essas temperaturas o ganho de peso é devido principalmente à formação do óxido. A partir de  $500^\circ\text{C}$  entretanto passa a representar uma fração cada vez maior do ganho de peso total, chegando para temperaturas acima de  $760^\circ\text{C}$  a frações entre 20 e 27% do ganho de peso total.
11. A energia de ativação para a oxidação do zircônio em oxigênio e ar, nas regiões de cinética exponencial, é consi

deravelmente baixa, sendo da ordem de 40 kJ/mol. Na região de cinética cúbica esta energia assume seus mais altos valores, sendo da ordem de 149 a 150 kJ/mol. Os valores desta energia nas regiões de cinética parabólica e linear, são intermediários entre os da região de cinética exponencial e os da região de cinética cúbica.

12. O óxido de zircônio apresenta morfologia colunar, a qual é observável para óxido relativamente espesso e está provavelmente associada com o desvio da cinética de oxidação parabólica.
13. O óxido de zircônio formado a temperaturas de oxidação relativamente baixas, apresenta apenas a modificação monoclinica. Para óxidos mais espessos formados a temperaturas mais elevadas aparece o  $ZrO_2$  tetragonal, concluindo-se que o mesmo é estabilizado por tensões.
14. O óxido de zircônio apresenta textura marcante, observada através de difração de raios-X.

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo da corrosão aquosa e em fase vapor, do zircônio, zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb, à temperaturas e pressões características de reatores tipo PWR e BWR, utilizando-se uma autoclave projetada e construída no IPEN, e atualmente em fase de instalação. Comparação entre o comportamento desses três materiais com dados apresentados neste trabalho.
2. Estudo da influência dos precipitados de 2ª fase, tamanho e distribuição, para diversos tempos de revenimento, sobre a oxidação/corrosão posterior do zircaloy-4 e Zr-2,5% Nb.
3. Estudo da influência de íons fluoreto sobre a oxidação/corrosão do zircaloy-4 utilizando-se diversas soluções com concentrações diferentes de HF e medindo-se a concentração na superfície metálica após o ataque químico.
4. Estudo da influência das quinças sobre a oxidação, utilizando-se amostras com diversas geometrias, desde retangulares até esféricas.
5. Estudos eletroquímicos das ligas de zircônio e comparação com a corrosão em meios aquosos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COX, B. Oxidation of zirconium and its alloys. Adv. Corrosion Sci. Tech. 5:174; 177-8; 195-9, 1976.
2. KASS, S. Corrosion testing of two zirconium alloys. Corrosion, 16:137, 1960.
3. THOMAS, D.E. Corrosion of zirconium and its alloys. In: LUSTMAN, B. & KERZE JR, F. eds. The metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955, NNES Div. 7. v. 4, p. 608.
4. LEISTIKOW, S. & KRAFT, R.P. Is air a suitable environment for simulation of zircaloy steam high temperature oxidation with engineering experiments? Met. Abstr., 15:35-0146, 1982.
5. LAWLESS, K.R. The oxidation of Metals. Rep.Prog. Phys., 37:233-4; 255-8; 266, 284, 292, 301, 1974.
6. CONTI, R.A. Interações metal-gás no refino de nióbio. Campinas, S.P. 1984. (Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas).
7. CUBICCIOTTI, D. The oxidation of zirconium at high temperatures. J. Amer. Chem. Soc., 72:4138, 1950.
8. LUSTMAN, B. & KERZE, F. The Metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955. p.556-9; 561-2.
9. BOISOT, P. Variations in the microhardness and crystalline parameters of zirconium as a function of the oxygen content. In: HAMMER, N.E. ed. Metallic corrosion: proceedings of the 4th Int. Congress, held in Amsterdam, 1969. Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers, 1972. p.367-73.

10. ELSSNER, G.; KROHN, V.; RUANO, O. Solid solution hardening of group IVA. Metals by oxygen and nitrogen interstitials. Z. Metallkd., 67(5): 311, 1976.
11. KELLY, P.M. & SMITH, P.D. Strain-ageing in zirconium-oxygen alloys. J. Nucl. Mater., 46:23-34, 1973
12. RUMBALL, W.M. The effect of chromium, oxygen and microstructure on the hardness of zirconium-chromium alloys. J. Less-Common Met., 39:35-42, 1975
13. RITCHIE, I.G. & ATRENS, A. The diffusion of oxygen in alpha zirconium. J. Nucl. Mater., 67:254-64, 1977.
14. HANSEN, M. Constitution of binary alloys, New York, McGraw-Hill, 1958, p. 1078.
15. BOER, J.H. & FAST, J.D. Electrolysis of solid solutions of oxygen in metallic zirconium. Rec. Trav. Chim.Pays-Bas, 59:161-7, 1940.
16. BÉNARD, J. L'oxydation des métaux. Paris, Gauthier-Villars, 1962. apud LAWLESS, K.R. The oxydation of metals. Rep. Progr. Phys., 37:253-4, 1974.
17. BARLEY, R.W. & WALTON, G.N. Corrosion and hydriding of zirconium and its alloys. Corros. Prev. Control, 23:6-14, 1977.
18. GULBRANSEN, E.A. & ANDREW, K.F. Kinetics of the reactions of zirconium with  $O_2$ ,  $N_2$  and  $H_2$ . J. Met., 1(8):215-25,
19. MCADAM JR, D.J. & GEIL, G.W. Rate of oxidation of typical nonferrous metals as determined by interference colors of oxide films. J. Res. Natl. Bur. Stand., 28:593-615, 1942
20. BELLE, J. & MALLET, M.W. Kinetics of the high temperature oxidation of zirconium. J. Electrochem. Soc., 101(7):339-42, 1954

21. WESTERMAN, R.E. High-temperature oxidation of zirconium and zircaloy-2 in oxygen and water vapor. J. Electrochem. Soc., 111(2):140-7, 1964.
22. COX, B. The effect of carbide inclusions on oxide film failure. The oxidation and corrosion of zirconium and its alloys. Corrosion, 16:188t-192t, 1960.
23. PEMSLER, J.P. Studies on the oxygen gradients in corroding zirconium alloys. J. Nucl. Mater., 7(1): 16-25, 1962.
24. SHIRVINGTON, P.J. & COX, B. A study of charge transport processes during the oxidation of zirconium alloys. J. Nucl. Mater., 35:211, 1970
25. WALLWORK, G.; ROSA, C.J.; SMELTZER, W.W. Breakaway phenomena in the oxidation of zirconium at 850°C and 950°C. Corrosion Sci., 5:113, 1965
26. PROBST, H.B.; EVANS, E.B.; BALDWIN Jr, W.M. Scaling of zirconium at elevated temperatures. Ohio, Cleveland Case Institute of Technology, USAEC, 1959 (AECU-4113)
27. ROSA, C.J. & SMELTZER, W.W. The oxidation of zirconium in oxygen-nitrogen atmospheres Z. Metallkd., 71:470-4, 1980.
28. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for zirconium and zirconium alloy ingots for nuclear applications. (ANSI/ASTM B350-73). In: ANNUAL book of ASTM standards part 8: nonferrous metals niqel, lead, tin alloys: primary, reactive metals. p.248-51.
29. GÉLAS, B. de; BÉRANGER, G.; LACOMBE, P. L'oxydation à haute température du zirconium et de ses alliages binaire à faible teneur en élément d'addition. J. Nucl. Mater., 29:1-26, 1969.

30. CRAGNOLINO, G.A. Corrosion de circonio y sus aleaciones en agua a alta temperatura. Revision bibliografica. CNEA, Departamento de Metalurgia, 1970.
31. COX, B.; CHADD P.G.; SHORT, J.F. Further studies of zirconium-niobium alloys. UKAEA, 1962 (AERE-R-4134) apud COX, B. Oxidation of zirconium and its alloys. Adv. Corrosion Sci. Technol., 5:210, 1976
32. KLEPPER, H.H. Zirconium-niobium binary alloys for boiling water reactor service. Part I. Corrosion resistance. J. Nucl. Mater., 9(1):65-76, 1963.
33. 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 3rd conference on..., held in Geneva 31 Aug-9 Sep., 1964. v.9. Reactor materials. New York, 1965, p. 91-9
34. CHIRIGOS, J.N.; KASS, S.; KIRK, W.W.; SALVAGGIO, G. J. Fuel element fabrication with special emphasis on cladding materials. Pittsburgh, Bettis Atomic Power Lab. 1960. (WAPD-T-1188).
35. ANDERKO, K.; JUNG-KÖNIG, W.; RICHTER, H.; SCHLEICHER, H. W.; ZWICKER, V. - Beitrag zur entwicklung korrosionsbeständiger zirconium legierungen mit hoher festigkeit für den reaktorbau Z. Metallkd., 53(8): 503, 1962.
36. PARFENOV, B.G.; GERASIMOV, V.V.; VENEDIKTOVA, G. I. Corrosion of zirconium and zirconium alloys. Moskva Atomizdat, 1967, p.34-41; 64-5; 77-81; 140.
37. KISELEV, A.A. et alii. Research on the corrosion of zirconium alloys in water and steam at high temperature and pressure. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Corrosion of reactor materials: proceedings of the conference held in Salzburg Austria, 4-8 June 1962. 1962. v.2, p.67-104.

38. DALGAARD, S.B. Corrosion and hydriding behaviour of some 2.5 wt% alloys in water, steam and various gases at high temperature. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Corrosion of reactor materials proceedings of a conference held in Europahaus, Salzburg, Austria 4-8 June, 1962. Vienna, 1962. v.2, p.159-85.
39. RUBENSTEIN, L.S.; GOODWIN, J.G.; SHUBER, F.L. Effect of five impurities on the high temperature water and steam corrosion resistance of zircaloy-2. Corrosion, 18(2)45t, 1962.
40. SHABEL, B.S. The effect of heat treatment on the corrosion behaviour and mechanical properties of zircaloy-2. Nucl. Sci. Abstr., 15(7):7705, 1961.
41. GOODWIN, J.C.; RUBENSTEIN, L.S.; SHUBERT, L.F. Effects of heat treatments on the tensile and corrosion properties of zircaloy-2. Nucl. Sci. Abstr., 15(1):707, 1961.
42. COX, B. & READ, J.A. Oxidation of a Zr 2 1/2% Nb alloy in steam and air. Harwell, UKAEA, 1963. (AERE-R-4459).
43. LE SURF, J.E. The corrosion behaviour of 2.5% Nb zirconium alloy. In: APPLICATIONS related phenomena in zirconium and its alloys, symposium. Philadelphia, Pa. 1968. (ASTM-STP-458). p.286.
44. ÖSTBERG, G. & ATTERMO, R. Structure transformations in zircaloy-2 during hot working processes. J.Nucl. Mater. 5(1):120-7, 1962.
45. KASS, S. The corrosion and hydrogen absorption characteristics of zirconium alloys containing Fe, Cr, Sn, and Nb. Pittsburg, PA, Bettis Atomic Power Lab., 1963. (WAPD-TM-543).
46. WATSON, R.D. Forming uniform thick oxide layers on zircaloy-2 for friction and wear applications in high temperature water. Chalk River, Ontario Atomic Energy of Canada, 1966 (AECL-2542).

47. HYDÉN, L. Production pickling of zircaloy cladding  
Västeras, Sweden, Svenska Metallverken, s.d. p.247-9.
48. WANKLYN, J.N. Recent studies of the growth and breakdown of oxide films of zirconium and its alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Corrosion alloys: proceedings of the symposium held in New York, Nov.20, 1963. Philadelphia, Pa., 1964. (ASTM-STP-368) p.58.
49. SIETNIEKS, A. & ÖSTBERG, G. Influence of surface preparation and fluorine contamination on the corrosion of zircaloy-2 in water and steam. Brit. Corros. J., 3:7-11, 1968.
50. WARZEE, M.; SONNEN, C.; BERGE, P.H. Influence du traitement de surface sur la corrosion des deux alliages de zirconium dans l'eau sous pression et dans la vapeur surchauffe a haut temperature. Brussels, Commission of the European Communities, 1967. p.4-33. (EUR-3386)
51. BERRY, W.E. Effect of fluoride ions on the aqueous corrosion of zirconium alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Corrosion of zirconium alloys: symposium held in New York, 20 Nov. 1963. Philadelphia, Pa., 1964. (ASTM-STP-368), p.28-38.
52. SHANNON, D.W. & GRIGGS, B. Preparing zircaloy-2 for autoclave testing. Richland Washington, General Electric 1951. (HW-60433).
53. ROSENFEL'D, I.K.; OLKOVNIKOV, O.P.; CYDARIKOVA, A.A. The effect of the water composition on the corrosion of zirconium alloys at high temperatures and pressures. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Corrosion of reactor materials, proceedings of a conference held in Europahaus, Salzburg, Austria, 4-8 June, 1962. Vienna, 1962. v.2 p.257, 269-70.
54. DAWSON, J.K. A review of the kinetics and mechanisms of oxidation and hydriding of zirconium, zircaloy-2 and Zr2 1/2% Nb alloy. Harwell, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1964. (AERE-R-4820).

55. O'DRISCOLL, W.G.; TYZACK, C.; RAINE, T. Development of Zr alloys resistant to gaseous oxidation. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy proceedings held in Geneva 1-13 Sep., 1958, v.5: Properties of reactor materials. Geneva, 1958, p.75-105.
56. SENSE, K.A. On the oxidation of zirconium. J. Electrochem. Soc., 109(5):377-82, 1962.
57. HUSSEY, R.J. & SMELTZER, W.W. The oxidation kinetics of zirconium in the temperature range 400-600°C. J. Electrochem. Soc., 111(5):564-8, 1964.
58. FLINT, O. & VARLEY, J.H.O. AERE-M/R-2287, 1957 apud HUSSEY, R.J. & SMELTZER, W.W. The oxidation kinetics of zirconium in the temperature range 400-600°C. J. Electrochem. Soc., 111(5):564-8, 1964.
59. MALLET, M.W. & ALBRECHT, W.M. High temperature oxidation of two zirconium-tin alloys. J. Electrochem. Soc., 102(7):407-14, 1955.
60. ISAACS, H.S. & WANKLYN, J.N. The determination of hydrogen concentration in oxide films on zirconium. Harwell, UKAEA, 1964 (AERE-R-4604).
61. GULBRANSEN, E.A. & ANDREW, K.F. Oxidation of zirconium between 400° and 800°C. J. Met., 9(4):394-400, 1957.
62. MCKAY, T.L. Oxidation of single-crystal and polycrystalline zirconium. Trans. Metall. Soc. AIME, 227:1184-7, 1963.
63. WANKLYN, J.N.; BRITTON, C.F.; SILVESTER, D.R.; WILKINS, N.J.M. Influence of environment on the corrosion of zirconium and its alloys in high temperature steam. J. Electrochem. Soc., 110(8):856-66, 1963.

64. COX, B. The oxidation and corrosion of zirconium and its alloys. J. Electrochem. Soc., 108(1):24-30, 1961.
65. BIBB, A.E. & FASCIA, J.R. Aqueous corrosion of zirconium single crystals. Trans. Metall. Soc. AIME, 230:415-9 1964.
66. SHANNON, D.W. Quarterly progress report metallurgy research operation, April, May, June 1964, July 15, 1964. Richland WA, General Electric, Hanford Atomic Products Operation, 1964. p.5-20. (HW-82651).
67. VERMILYEA, D.A. On the mechanism of the oxidation of metals. Acta Metall., 5:492-5, 1957.
68. HAYCOCK, E.W. Transitions from parabolic to linear kinetics in scaling of metals. J. Electrochem. Soc., 106(9):771-5, 1959.
69. COX, B. Some effects of pressure on the oxidation of zircaloy-2 in steam and oxygen. In: KLEPPER, H.H. comp. Zirconium alloy development: proceedings held in Castlewood, Pleasanton, Calif., November 12-14, 1962. San Jose, Calif. General Electric Atomic Power equipment, 1962. v.2, p.16-20
70. ARONSON, S. Oxidation and equilibrium in nonstoichiometric zirconium dioxide power. J. Electrochem. Soc., 108(4):312-6, 1961.
71. CHIRIGOS, J. & THOMAS, D.E. The mechanism of oxidation and corrosion of zirconium (TID-5084). In: LUSTMAN, B. & KERZE JR., F. eds. The metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955. p.614-6.
72. GRIGGS, B.; MAFFEI, H.P.; SHANNON, D.W. Multiple rate transitions in the aqueous corrosion of zircaloy. Richland, Washington, Hanford Atomic Products Operation, 1960. (HW-67818, Rev.).

73. COX, B. 1963 (AERE-R-4348) apud HUSSEY, R.J. & SMELTZER, W.W. The oxidation kinetics of zirconium in the temperature range 400-600°C. J. Electrochem. Soc., 111(5):564-8, 1964
74. BRADHURST, D.H. & HEUER, P.M. The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2. J. Nucl. Mater., 37:35-47, 1970.
75. ROY, C. & DAVID, G. X-ray diffraction analysis of zirconia films on zirconium and zircaloy-2. J. Nucl. Mater., 37:71-81, 1970.
76. COX, B. Processes occurring during the breakdown of oxide films on zirconium alloys. J. Nucl. Mater., 29:50-66, 1969.
77. COX, B. The morphology of zirconia films and its relation to the oxidation kinetics. In: METAL oxidation symposium on... presented at the Electrochemical Society, 7 February, 1969, Chalk River, Ontario, 1969. (AECL-3285).
78. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for aqueous corrosion testing of samples of zirconium and zirconium alloys. 1980. (ANSI-ASTM-G 2-80).
79. DAWSON, J.K.; ASHER, R.C.; WATKINS, B.; BOULTON, J.; WANKLYN, J.N. The properties of zirconium alloys for use in water cooled reactor. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 3rd international conference on... held in Geneva 31 st Aug. - 9 Sep., 1964. v. 9, Reactor Materials, Geneva, 1964, p. 461-8.
80. PORTE, H.A.; SCHNIZLEIN, J.G.; VOGEL, R.C. FISCHER, D.F. Oxidation of zirconium and zirconium alloys. J. Electrochem. Soc., 107(6):506-15, 1960.

81. EVANS, E.N. & LEES, D.G. UK patent 988069. 20 Sep. 1963 apud PARFENOV, B.G.; GERASIMOV, V.V.; VENEDIKTOVA, G.I. Corrosion of zirconium and zirconium alloys. Moskva, Atomizdat, 1967. p.38.
82. HOLT, R.A.; EVANS, W.; CHEADLE, B.A. The role of zirconium alloy metallurgy in the fabrication of Candu fuel. Chalk River, Ontario, Chalk River Nuclear Lab., 1975. p.3 (AECL-5107).
83. WILLIAMS, C.D. & GILBERT, R.W. Tempered structures of a Zr-2,5 wt% Nb alloy. J. Nucl. Mater., 18:161, 1966.
84. HOLT, R.A. The beta to alpha phase transformation in zircaloy-4. J. Nucl. Mater., 35:322-34, 1970.
85. ESTON, N.E. de Acabamento de superfícies e conversão de escalas de rugosidade. Metalurgia, 23(116):479-90, 1967.
86. BENTLEY, M.J. & MOWAT, J.A. Oxidation of zircaloy-2 under simulated loss of coolant accident conditions and its effects on room temperature ductility of SGHWR cladding. In: NUCLEAR fuel performance: proceedings of the British Nuclear Energy Soc., London, 1973, s.p.
87. SAS user's guide: statistics Cary, North Caroline, SAS Institute, 1982. p. 3a.
88. DAVIS, M. & DRAYCOTT, A. Compatibility of reactor materials in flowing sodium. In: UNITED NATIONS: Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd conference held in Geneva 1-13 Sep., 1958. v.7:reactor technology. Geneva 1958. p. 102-9.