

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE Zr-2,5Nb DEFORMADO POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO

Mychelle Vianna Pereira Companhon^a, José Ricardo Gomes Matheus^a, André Luiz Pinto^{a,b*}

^aSeção de Engenharia de Sistemas – Instituto Militar de Engenharia (IME, Praça General Tibúrcio 80, 22290-270, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

^bCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas, LABNANO, Rua Xavier Sigaud, 150, Urca, Rio de Janeiro, RJ 22290-180, Brasil

* pinto@cbpf.br

RESUMO

O zircônio e suas ligas, tal como a liga Zr-2,5Nb, são amplamente usados na indústria nuclear. A melhoria das propriedades mecânicas pode aumentar a vida útil destes materiais nestas aplicações. A deformação plástica severa tem sido alvo de crescente interesse no campo da engenharia de materiais. A técnica de torção sob alta pressão (HPT - *High-Pressure Torsion*) permite a redução de tamanho de grão com considerável aumento de resistência à tração, dureza e ductilidade. O objetivo do presente trabalho é analisar o efeito da deformação por HPT na microestrutura da liga de Zr-2,5Nb. Amostras de Zr-2,5Nb foram submetidas a uma pressão de 5 GPa com 5 voltas completas em temperatura ambiente. O estudo da microestrutura foi realizado através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) por meio da coleta e identificação automática de padrões de nanodifração de elétrons. Utilizou-se também o mapeamento dos elementos presentes por EDS com o modo varredura do MET. Os resultados revelaram a presença da fase β_{II} , rica em nióbio, antes e depois a deformação por HPT. Foi observado um refinamento considerável microestrutura com a transformação parcial da fase α nas fases ω e β_I .

Palavras-chave: Torção sob alta pressão, Zr-2,5Nb, deformação plástica severa, transformações de fase.

ABSTRACT

Zirconium and its alloys, such as Zr-2.5Nb alloy, have been widely employed in nuclear industry. The enhancement of mechanical properties can extend service life. Plastic severe deformation has been a growing area in the materials engineering field. High-Pressure Torsion (HPT) technique produces grain size reduction thus providing greater mechanical strength, ductility and hardness. The aim of this work is to analyze the effect of HPT technique on the microstructure of Zr-2.5Nb. Samples were submitted to a pressure of 5 GPa and 5 complete turns in room temperature. The microstructure analysis was done through transmission electron microscopy (TEM) and automatic crystallography orientation mapping through nanobeam elec-

tron diffraction scanning. Chemical composition was evaluated by EDS using scanning mode of TEM (STEM). The results showed $\beta_{||}$ rich niobium phase before and after HPT deformation, there was a remarkable refinement with the partial transformation of α phase to ω and β_{\perp} phases.

Keywords: High-Pressure torsion, Zr-2.5Nb, Severe plastic deformation, phase transformation.

INTRODUÇÃO

O estudo de materiais nanoestruturados constitui um dos campos das nanociências e nanotecnologia mais prolíficos na geração de inovações facilmente incorporáveis à indústria. Formalmente, somente materiais com estruturas entre 1 e 100 nm poderiam ser considerados como nanoestruturados, mas alguns materiais têm apresentado propriedades diferenciadas com algumas poucas centenas de nanômetros. Materiais nanocristalinos têm mostrado alta resistência mecânica, tenacidade, resistência à fadiga e ao cisalhamento, quando comparados com materiais convencionais. Esses materiais têm potencial aplicação em diversas áreas tecnológicas como a indústria aeroespacial e de defesa.

O zircônio e suas ligas são usados na indústria nuclear em tubos que contém o combustível urânio e trocam calor com a água. Tais materiais são empregados devido à baixa absorção de nêutrons, boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas compatíveis com tal aplicação. Uma camada de óxido estável é formada na superfície dos tubos, agindo como uma barreira que protege o metal contra a permeação do hidrogênio e da oxidação. A fragilização pelo hidrogênio reduz a vida útil dos materiais, devido à formação de hidretos que diminuem as propriedades mecânicas do material, podendo acarretar a falha do Zr e suas ligas. A liga Zr-2,5Nb é utilizada principalmente em reatores nucleares do tipo CANDU e tal material apresenta propriedades que atendem ao emprego como revestimento de combustível nuclear. O processamento termomecânico pode propiciar um melhor desempenho com relação às propriedades mecânicas, que irá influenciar a disposição dos precipitados de segunda fase e morfologia dos mesmos nas ligas, podendo aumentar a resistência à oxidação do Zr-2,5Nb, como foi investigado por Nam et al. 2006.

Na produção de materiais nanocristalinos, duas formas de processamento podem ser empregadas. Nas técnicas “bottom-up”, sólidos são produzidos através do agrupamento de átomos ou sólidos nanoparticulados. Exemplos desta técnica são: condensação de gás inerte, eletrodeposição, moagem e consolidação. Tais métodos permitem a produção de materiais com tamanho de grão bastante reduzido, porém apresentam desvantagens como a contaminação que pode ser induzida durante o processamento, além de invariavelmente terem uma pequena porosidade residual. Os métodos “top-down” têm como vantagens, a produção de um material massivo nanoestruturado, livre de porosidade e impurezas. Nestes métodos, o material com grãos micrométricos é processado e seus grãos são refinados no mínimo ao nível submicrométrico. As técnicas são caracterizadas pela imposição da defor-

mação plástica severa, SPD (*Severe Plastic Deformation*), que leva à introdução de considerável densidade de discordâncias. Processamentos SPD são considerados como qualquer método de conformação de metais sob extensa pressão hidrostática que pode ser usada para impor alta deformação em um sólido “bulk”, sem modificar drasticamente as dimensões da amostra, produzindo um considerável refinamento de grão. Diversos processos “top-down” são utilizados atualmente e destacam-se, dentre eles, o qual se utiliza o canal angular com mesma seção por onde o material é pressionado ou extrudado, denominado assim de *Equal Channel Angular Pressing* ou *Equal Channel Angular Extrusion*. São outros métodos de deformação plástica severa “top-down”, a laminação acumulativa ARB (*Accumulative Roll-bonding*) e a torção sob alta pressão HPT (*High-Pressure Torsion*), (Zhilyaev e Langdon, 2008).

A técnica de HPT foi proposta na década de 1950, entretanto a comunidade científica teve maior interesse neste processamento nos últimos 20 anos. Nesta técnica, o material é colocado entre dois punções e após a aplicação da pressão, um dos punções é rotacionado por um determinado número de voltas.

O estudo de Zr deformado por HPT ainda está em seus primórdios e escassos trabalhos são relatados na literatura. A transformação martensítica $\alpha \rightarrow \omega$ ocorrendo em pressões maiores que 2 GPa foi inicialmente relatada por Jamieson em 1963, posteriormente foi citada por Olinger e Jamieson em 1973. A transformação atérmica $\omega \rightarrow \beta$ foi descrita por Xia em 1990 para pressões maiores que 30 GPa. Desta forma, a sequência de transformação com o aumento da pressão sugerida é $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \beta$. Os primeiros estudos de deformação de Zr por HPT foram realizados em 2008 por Todaka e Perez-Prado, nos quais transformações de fases induzidas pela junção de pressão e cisalhamento foram observadas. A liga de Zr-2,5Nb e o Zr puro foram deformados por HPT no trabalho de Zhilyaev et al. em 2011 e os resultados mostraram transformações de fase e que a presença do Nb na liga de Zr auxiliou a diminuir o tamanho de grão das fases transformadas ω e β e sua estabilização, além de aumentar a estabilidade térmica, e ainda ter elevado a resistência à tração e alongamento à fratura. A adequada caracterização da microestrutura produzida por HPT constitui uma tarefa bastante complexa devido à grande deformação envolvida. Boa parte do que se encontra publicado apresenta micrografias obtidas por MET (microscópio eletrônico de transmissão) onde de forma muito pontual consegue-se, por exemplo, identificar uma fase metaestável. A técnica de EBSD (“*Electron Backscatter Diffraction*”) associada ao MEV (microscópio eletrônico de varredura) não apresenta a resolução necessária. Recentemente em 2011, Zaefferer realizou uma revisão das diferentes técnicas disponíveis para realizar microscopia de orientação e identificação de fase baseada em difração com alta resolução espacial, tendo chegado à conclusão de que a coleta e identificação automática de padrões de nanodifração em MET com precessão do feixe de elétrons (Rauch et al. 2010) constitui a melhor alternativa disponível no momento.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de Zr-2,5Nb com tamanho de grão de aproximadamente 7 μm foram usinadas com as dimensões de aproximadamente 7 mm de diâmetro e 1,15

mm de espessura. As deformações por HPT foram realizadas com 5 GPa e 5 voltas em temperatura ambiente, em punção constricto com 1,5 min por rotação. Após a deformação, as amostras tinham 6,8 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura.

A análise da nanoestrutura obtida foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão com possibilidade de varredura (STEM) JEOL EM2100F operado a 200 kV equipado com acessório de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) Thermo SIX. Na preparação das amostras como recebidas e deformadas por HPT para observação ao MET os corpos de prova foram lixados e posteriormente puncionados 3 mm, sendo que as amostras retiradas distavam 0,4 mm do centro do corpo de prova. Tais discos foram mecanicamente lixados com papéis abrasivos de 1200 e 2000 mesh para obter espessura entre 100 e 120 μm . O eletropolimento com o Tenupol-5 (Struers) com uma solução de 10% de ácido perclórico e 90% de ácido acético em temperatura ambiente, foi empregado para alcançar o afinamento final das amostras, localizado próximo ao centro da amostra de 3 mm de diâmetro.

Para melhor compreender a nanoestrutura obtida fez-se uso ainda de um novo método de mapeamento automático de orientação cristalina, ACOM (*Automated Crystal Orientation Mapping*), no qual o MET é operado no modo de difração com “nanobeam” (NBD), ou seja, feixe de elétrons de dimensão nanométrica. Este sistema permite superar as limitações da técnica de EBSD no que diz respeito à resolução espacial, devido ao volume de interação do feixe de elétrons com a amostra em um MEV. Na técnica de ACOM/TEM o hardware utilizado para coletar os padrões no microscópio de transmissão é denominado de DIGISTAR (Nanomegas – Bélgica), assumindo o controle de diversas defletoras do microscópio sincronizadas com a captura dos padrões projetados sobre a tela fosforescente por uma câmera CCD de grande velocidade acoplada no lugar da binocular. O conjunto de programas ASTAR (Nanomegas – Bélgica) é utilizado para a coleta e análise de um arquivo de padrões de difração de cada ponto de uma área de interesse. Uma vez obtido este arquivo de padrões, é possível (Rauch et al. 2010) criar um mapa de campo claro virtual através da construção de um mapa da intensidade dos feixes transmitidos e difratados que passam por uma abertura da objetiva virtual aplicada aos padrões de difração coletados. Pode-se ainda posicionar esta abertura virtual de modo a não utilizar o feixe transmitido, construindo-se uma imagem de campo escuro virtual. Em ambos os casos, tem-se a liberdade para escolher o tamanho desta abertura virtual. Podem-se então gerar mapas de orientação cristalográfica e identificação de fases do material, através deste conjunto de programas. Inicialmente, é preciso ajustar o pré-processamento a ser aplicado aos padrões durante a identificação e a forma de ajuste individual da centralização. Devem então ser carregados os arquivos com os padrões teóricos a serem utilizados na identificação, devendo-se ter em conta o desvio da excitação, que é relacionado com a espessura da amostra, e o ângulo do espaço recíproco a ser utilizado, que depende da relação entre comprimento de câmera e parâmetro de rede. O passo seguinte é calibração do comprimento de câmera e das distorções da coleta dos padrões. Feitos estes ajustes, o software automaticamente identifica cada figura de difração obtida na área varrida.

A base para esta identificação é o índice de correlação entre o padrão experimental de um determinado ponto e cada um dos padrões teóricos calculados para cada possível posição da rede cristalina. Este índice de correlação é calculado através da expressão:

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j) T_i(x_j, y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(x_j, y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(x_j, y_j)}}$$

O padrão de difração experimental é representado pela função discreta de intensidade $P(x, y)$, enquanto a distribuição de intensidades do padrão de difração calculado para cada possível orientação i é dada pela função discreta $T_i(x, y)$. A fase e orientação escolhidas pelo programa para cada padrão de difração coletado corresponde ao padrão teórico de maior índice de correlação Q . Calcula-se também para cada coordenada da varredura, o índice de confiabilidade da identificação, uma razão percentual entre as duas soluções de maior índice de correlação.

Com o arquivo de identificação gerado, é possível obter diversos mapas, tais como, mapa de índice de confiabilidade, mapa de índice de correlação, mapa de orientação e, no caso do material possuir mais de uma fase, o mapeamento de fases. Tais mapas, além de serem o objetivo final da análise, são fundamentais para avaliar a identificação realizada na área varrida. Após a identificação das varreduras, os dados podem ser exportados para o formato “.ang”, de modo a poderem ser analisados no programa OIM Analysis Versão 4 da empresa TSL EDAX, que permite extrair maiores informações dos dados originais. Este programa foi originalmente criado para análises de dados de EBSD, o que demandou a conversão da escala das coordenadas X, Y de posição dos pontos analisados de nanômetros, usados no sistema ASTAR, para micrômetros utilizados no programa OIM. Através deste programa, foi possível realizar uma limpeza dos dados para a construção dos mapas de fase e de orientação, considerando-se 5 o número mínimo de pixels com desorientação maior do que 5° , aceitável como uma identificação válida; os pixels retirados recebem a informação de fase e orientação de seus vizinhos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A micrografia de MET do material como recebido pode ser vista na FIG. 1. É possível notar a presença de precipitados nanométricos com morfologia esférica. A FIG. 2 mostra uma varredura de EDS, onde fica claro que os precipitados são compostos principalmente por Nb. Autores como Nam et al. 2006 reportaram a existência da fase β Nb de morfologia esférica e rede cúbica de corpo centrado, denominando-a $\beta_{||}$, uma vez que a proporção de Nb nesta fase era maior que de Zr. Nota-se que o material de partida deste trabalho, por ser um material pronto para o emprego nas severas condições de um reator nuclear, apresentava microestrutura bastante refinada fruto de tratamento térmico no campo bifásico ($\alpha + \beta_{||}$) para induzir a precipitação nanométrica observada.

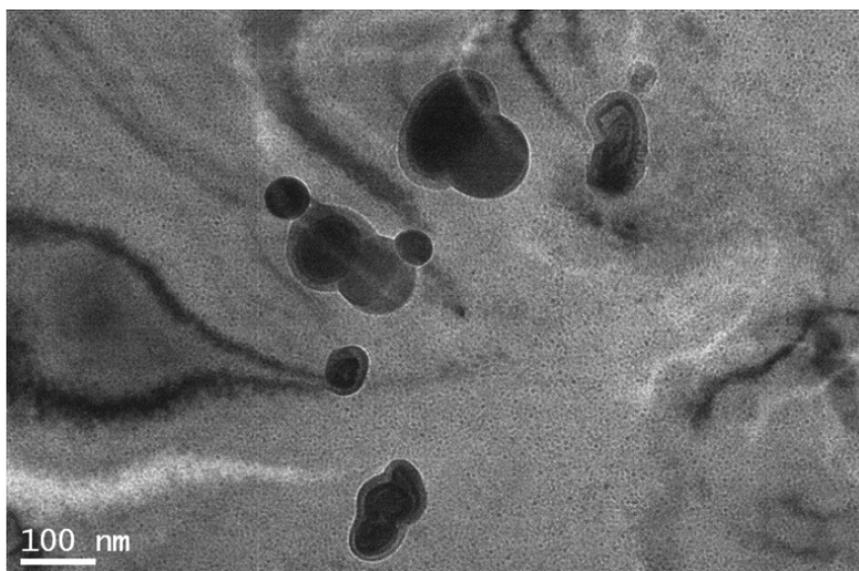


Figura 1 - Micrografia de campo claro de MET de Zr-2,5Nb como recebido com presença de precipitados de Nb.

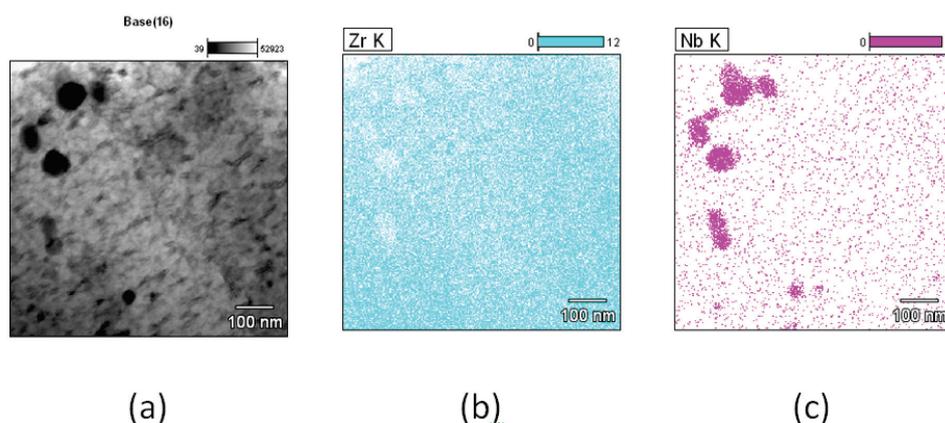


Figura 2. Imagem de STEM do Zr-2,5Nb como recebido e mapa de EDS de (b) Zr e (c) Nb com precipitados constituídos primordialmente por Nb.

Após a deformação, a morfologia da microestrutura da matriz α das amostras foi modificada e a presença dos precipitados $\beta_{||}$ ainda era notada, como é mostrado na FIGURA. 3. Nota-se, assim, que a fase $\beta_{||}$ não foi afetada pelo processamento por HPT.

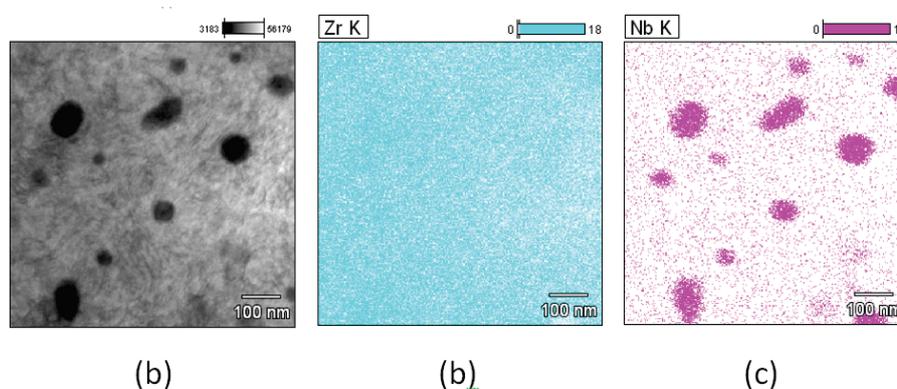


Figura. 3 - Imagem de STEM do Zr-2,5Nb deformado por HPT com 5 GPa e 5 voltas e Mapa de EDS de (b) Zr e (c) Nb com precipitados constituídos primordialmente por Nb.

A Figura 4 (a) mostra uma figura de campo claro virtual Zr-2,5Nb deformado por HPT construída a partir do mapa de ACOM/TEM obtido em uma determinada região. As identificações foram realizadas utilizando-se as fichas ICSD 00-005-0665 ICDD do Zr HCP e para a fase β_{II} , a célula unitária foi construída através da lei de Vegard (NAM et al. 2006), a partir da ficha 01-089-3715 do Nb CCC considerando-se um teor de Nb de 85% em Zr, além das fases presentes nos materiais como recebido e deformado por HPT terem sido analisadas por difração de raios-X no mesmo trabalho (DRX) (Companhoni et al. 2012). São mostradas também na FIG. 4, o mapa do índice de correlação, o mapa do índice de confiabilidade, o mapa de fases e o mapa de orientação. Deve-se notar que as fases β_I e β_{II} apresentam a mesma simetria cristalina, diferindo apenas em seu parâmetro de rede, fato este responsável pela queda do índice de confiabilidade nas regiões de β_I . O fato da fase β_{II} ter sido previamente confirmada por STEM/EDS facilitou o processo de calibração do comprimento de câmera, já que foi possível usar as regiões de morfologia esférica como referência de uma fase conhecida. É importante notar o alto refino microestrutural proporcionado pela deformação por HPT com a presença de domínios cristalinos de apenas poucas dezenas de nanômetros. Neste campo, o percentual de fases encontrado foi de: fase α – 41,5%, ω – 15,5%, β_I – 38,8%, β_{II} – 4,1%.

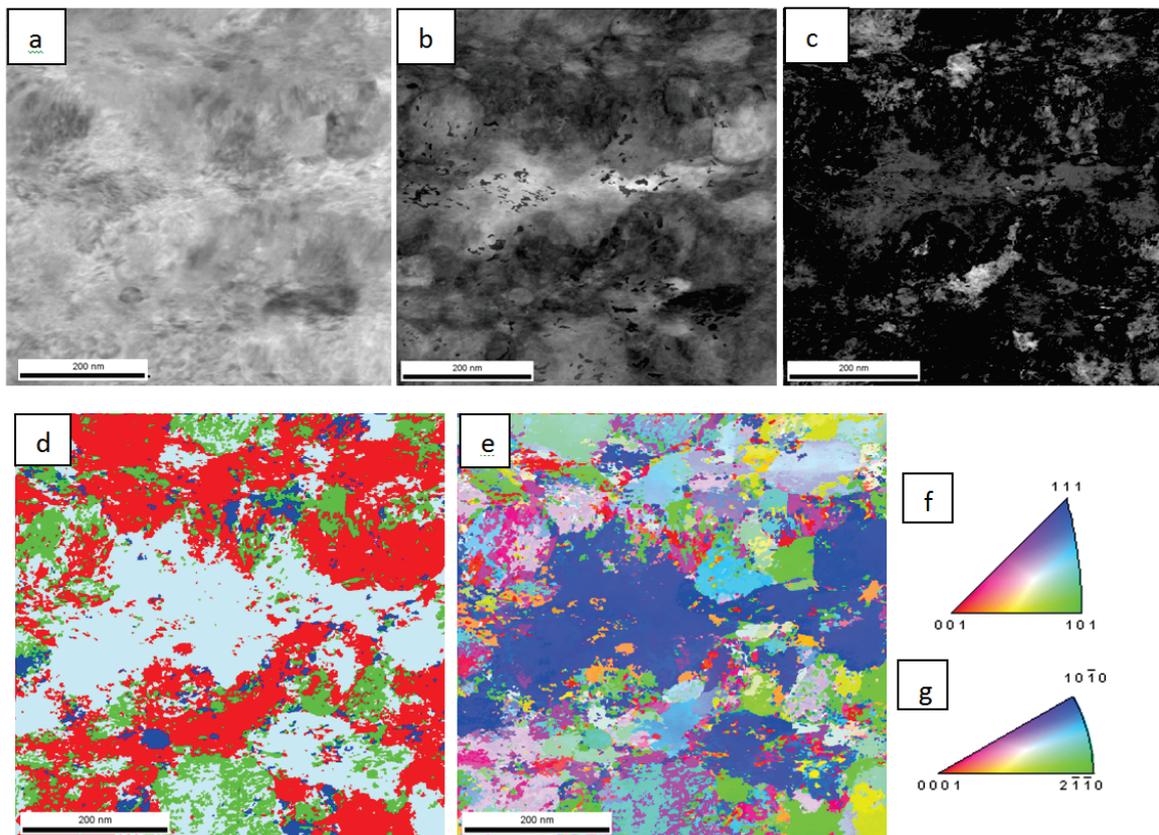


Figura 4. (a) Figura de campo claro virtual obtida por ACOM/MET do Zr-2,5Nb deformado por HPT com 5 GPa e 5 voltas completas a frio. (b) Mapa de índice de correlação e (c) mapa de índice de confiabilidade das identificações. (d) Mapa de fases (fase α - vermelho, ω - verde, β_I - azul claro, β_{II} - azul escuro), (e) mapa de orientação cristalina (f) referência de cores da figura de polo inversa (fases cúbicas) (g) referência de cores da figura de polo inversa (fases hexagonais) (barra – 200 nm).

A morfologia da matriz da amostra de Zr-2,5Nb deformada por HPT, vista em campo claro por MET, foi semelhante à observada no trabalho de Perez-Prado et al. 2011 para Zr puro e por Zhilyaev et al. 2011 para a mesma liga do presente trabalho. Entretanto a descrição da morfologia e localização da fase β_{II} não foi relatada por estes últimos autores. Ainda com relação a este trabalho, foi reportada a transformação quase completa da fase α para as fases $\omega + \beta$, porém no presente estudo, tal transformação foi apenas parcial. A pressão utilizada por Zhilyaev et al. 2011 foi de 6 GPa, enquanto que no presente trabalho a pressão empregada foi de 5 GPa, ambos com punção constrito. Além disso, os materiais de partida podem não ter sido submetidos aos mesmos tratamentos termomecânicos, anteriormente à deformação por HPT. Outro fato a observar é que a microestrutura do material deformado por HPT é bastante heterogênea, apresentando variações ao longo do raio da amostra, entretanto, deve-se ressaltar que a fase α esteve sempre presente nos diversos campos analisados.

A técnica de ACOM/TEM neste trabalho permitiu realizar o mapeamento de fases e de orientação cristalina da região observada por MET, mostrando que a aplicação desta técnica possibilita uma estimativa da dimensão dos domínios cristalinos encontrados em situações onde é difícil ter contraste apropriado no MET. É possível ainda avaliar a relação de orientação entre as fases e a microtextura local, quando estas informações forem úteis. O mapeamento de fases parece ser pouco explorado na literatura. Em muitos estudos que a técnica HPT foi empregada, somente imagens de campo claro foram utilizadas para se estimar o tamanho de grão, de acordo com a diferença de contraste de difração ou através da observação de imagens de alta resolução em pequenas regiões. Desta forma, esta técnica, usada em conjunto com as demais técnicas de caracterização, amplia as possibilidades de obtenção de informação em materiais nanocristalinos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A deformação do Zr-2,5Nb por HPT propiciou um grande refino de grão e transformação parcial da fase α para as fases ω mais β_I (rica em Zr), enquanto que a fase β_{II} (rica em Nb) parece não ter sofrido qualquer alteração, permanecendo com morfologia esférica e bem distribuída no material. A nova técnica de ACOM/MET é uma ferramenta útil para a análise de materiais nanométricos, proporcionando informações relevantes à análise da microestrutura dos materiais estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, D.S. Santos e L.H. Almeida por fornecerem o Zr, W. J. Botta por propiciar o acesso ao dispositivo de HPT e ao CEPEL e ao LABNANO/CBPF pelo acesso às facilidades dos laboratórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Companhia M.P.V, Matheus J.R.G, Marcondes, T.L., Pinto A.L., Analysis of microstructure and microhardness of Zr-2.5Nb processed by High-Pressure Torsion (HPT), *Journal of Materials Science*, 47, 22:7835-7840, **2012**.
- Jamieson J.C., *Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures*, Science, 140 pp. 72-73, **1963**.
- Nam C., Lin J., Li H., Szpunar J.A., Holt R., Effects of tube fabrication variables on the oxidation of experimental Zr-2.5Nb tubes, *Journal of Nuclear Materials*, 353, 135-145, **2006**.
- Olinger B., Jamieson J.C., *High Temp.-High Pressure*, 5 123, **1973**.
- Perez-Prado, M.T., Gimazov A.A. Ruano, M.E. Kassner, Zhilyaev A.P, Bulk nanocrystalline ω -Zr by high-pressure torsion. *Scripta Materialia*, 58 219-222, **2008**.
- Perez-Prado, Zhilyaev A.P, First Experimental Observation of Shear Induced HCP to BCC Transformation in Pure Zr, *Physical Review Letters*, 175504, 2009.
- Rauch E.F. Portillo J., Nicolopoulos S., Bultreys D., Rouvimov S., Moeck P., Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction, *Z. Kristallogr.*, 225 103-109, **2010**.
- Wang Y.B., Louie M., Cao Y, Liao X.Z., Li H.J., Ringer S.P., Zhu Y.T., High-pressure torsion induced microstructural evolution in a hexagonal close-packed Zr alloy, *Scripta Materialia*, 62, 214-217, **2010**.
- Xia H., Duclos S.J., Ruoff A.L. Vohra Y.K., High-Pressure Phase Transition In Zirconium Metal, *Physical Review Letters*, Volume 64, 2, **1990**.
- Zaefferer, S., A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM. *Cryst. Res. Technol.* 46, 6, p. 607-628, **2011**.
- Zhilyaev A. P., Langdon T. G., Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, 53 893-979, **2008**.
- Zhilyaev A.P., Sabirov I., González-Doncel G., Molina-Aldareguía J., Srinivasarao B., Pérez-Prado M.T., Effect of Nb additions on the microstructure, thermal stability and mechanical behavior of high pressure Zr phases under ambient conditions, *Materials Science and Engineering A*, 528 3496-3505, **2008**.