

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA EXPERIMENTAL A BASE DE
Zr-Nb PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Leandro Martins de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Rafaella Martins Ribeiro

Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Dezembro de 2016

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA EXPERIMENTAL A BASE DE Zr-Nb
PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Leandro Martins de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof.ª Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.



Prof. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2016

Oliveira, Leandro Martins de

Síntese e Caracterização de Liga Experimental a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares/ Leandro Martins de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

VIII, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Rafaella Martins Ribeiro

Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 85-92.

1. Liga de zircônio 2. Síntese 3. Caracterização. I. Ribeiro, Rafaella Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho a Deus, a minha
família e todos que acreditaram em
mim.

Agradecimentos

A Deus por toda força, sabedoria e conhecimento adquirido nesse caminho.

A minha mãe, Sylvia, que sempre me incentivou a estudar e me dedicar em ser o melhor que eu pudesse ser, vivendo sempre em constante aprendizado e evolução.

Ao meu pai, Jonatas, e meu irmão, Rodrigo, por todo apoio e compreensão.

A minha avó, Mary (in memoriam), por todo carinho e incentivo durante a minha formação.

Ao meu tio, José Augusto, pelo apoio e ajuda.

Ao meu co-orientador e professor, Dilson Silva dos Santos, que nunca desistiu e me deu uma oportunidade de continuar aprendendo e evoluindo profissionalmente. Pelos ensinamentos, aprendizados, conversas, dicas, ajuda e compreensão.

A minha orientadora e amiga, Rafaella Martins Ribeiro, por toda compreensão, ensinamento e conselhos.

Aos professores Sergio Souto Maior e André Costa e Silva por terem aceitado fazer parte dessa banca.

Aos meus amigos da PROPMEC Monique, Sônia, Mário, Thais, Gabriel, Rodrigo, Manuel, Ângela, Camila, Rafael, Leo, Renata e Robson, do MEV, Manuel, Carla, Adriana e Filipe, e de todo departamento por todo apoio e suporte.

Aos meus amigos e familiares que de alguma maneira colaboraram, me incentivaram e me apoiaram.

A INB pelo apoio financeiro e técnico.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA EXPERIMENTAL A BASE DE Zr-Nb PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Leandro Martins de Oliveira

Dezembro/2016

Orientadores: Rafaella Martins Ribeiro

Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ligas de zircônio são amplamente utilizadas na indústria nuclear. Portanto, o desenvolvimento de ligas e componentes que compõem o elemento combustível é primordial para a expansão da energia nuclear.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma liga a base de Zr-Nb com composição inédita e avaliar seu desempenho em comparação com ligas comerciais. Com este propósito, as ligas ZB-2, Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe foram fundidas, processadas termomecanicamente e depois caracterizadas por MET, DRX, ensaio de tração com e sem hidrogênio, MEV e polarização.

Na análise de MET da liga ZB-2 na condição tratada termicamente por 2 horas é possível observar grãos equiaxiais com 800 nm e finos precipitados dispersos. Todos os picos encontrados nos difratogramas são característicos do zircônio α e β . A liga ZB-2 apresentou perda de 27,3%, a Zr-1Nb 13,9% e a Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe 5% da ductilidade após hidrogenação. Nas ligas ZB-2 e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe é possível observar trincas transversais a direção de laminação antes e após da hidrogenação. A liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe é mais resistente a polarização.

Analisando-se os resultados, pode-se concluir que a liga ZB-2 apresenta bom potencial para utilização em reatores nucleares.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EXPERIMENTAL Zr-Nb
BASED ALLOY FOR NUCLEAR REACTOR APPLICATION

Leandro Martins de Oliveira

December/2016

Advisors: Rafaella Martins Ribeiro

Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgy and Materials Engineering

The zirconium alloys are widely used in the nuclear industry. Therefore, the development of alloys and components that make up the fuel element is essential to the expansion of nuclear energy.

This study aims to develop of Zr-Nb based alloy with unprecedented composition and evaluate its performance compared to commercial alloys. Under this purpose the alloys ZB-2, Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Nb-1Sn-0.1Fe were casted, thermomechanically processed and then characterized by TEM, XRD, tensile test with and without hydrogen, SEM and polarization.

In ZB-2 alloy TEM analysis provided thermally treated for 2 hours equiaxial grains can be seen with 800 nm and dispersed fine precipitates. All peaks found in the diffraction patterns are characteristic of zirconium α and β . The ZB-2 alloy showed ductility loss of 27.3%, the Zr-1Nb 13.9% and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 5% after hydrogenation. In ZB-2 alloys and Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe is possible to observe rolling direction transversal cracks before and after the hydrogenation. The Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloy is more resistant to polarization.

Analyzing the results, it can be concluded that the ZB-2 alloy has good potential for use in nuclear reactors.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Panorama da Indústria Nuclear Mundial	3
2.2 – A Indústria Nuclear no Brasil.....	7
2.3 – Reatores Nucleares	9
2.4 – Zircônio	14
2.4.1 – Ligas de Zircônio na Indústria Nuclear	15
2.4.2 – Adição de Elementos de Liga	20
2.4.2.1 – Alumínio.....	21
2.4.2.2 – Cobre	23
2.4.2.3 – Estanho	24
2.4.2.4 – Ferro	25
2.4.2.5 – Nióbio.....	26
2.4.2.6 – Oxigênio	28
2.5 – Processamentos das Ligas de Zircônio.....	30
2.5.1 – Trabalho a Quente das Ligas de Zircônio.....	34
2.5.2 – Trabalho a Frio das Ligas de Zircônio.....	34
2.6 – Efeitos do Processamento Termomecânico na Microestrutura	35
2.7 – Textura Cristalográfica	40
2.8 – Danos Causados pelo Hidrogênio.....	43
2.8.1 – Fragilização por Hidretos Radiais.....	47
2.9 – Requisitos para Utilização das Ligas de Zircônio na Indústria Nuclear.....	48
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 – Materiais	51
3.2 – Métodos Experimentais	52
3.2.1 – Fusão das Amostras	52
3.2.2 – Processamento Termomecânico.....	53
3.2.3 – Caracterização.....	55
3.2.3.1 – Análise Microestrutural e Subestrutural.....	55
3.2.3.2 – Ensaios Mecânicos	56
3.2.3.3 – Difração de Raios-X.....	57
3.2.3.4 – Ensaio de Polarização.....	57
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 – Fusão e Processamento das Amostras	60
4.2 – Caracterização	62
4.2.1 – Análise Microestrutural e Subestrutural	62
4.2.2 – Difração de Raios-X	67
4.3 – Ensaios Mecânicos	71
4.3.1 – Ensaio de Tração.....	71
4.3.2 – Análise das Fractografias.....	76
4.4 – Ensaios de Polarização	80
5 – CONCLUSÕES.....	83
6 – TRABALHOS FUTUROS.....	84
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 – INTRODUÇÃO

O consumo de energia vem acompanhando o crescimento da economia mundial. No Brasil, de acordo com o Plano Nacional de Energia 2030 [1], o consumo de energia elétrica poderá se situar entre 950 e 1.250 TWh/ano em 2030. Mesmo com uma expansão do potencial hidrelétrico em 120 GW, a demanda pode não ser atendida. Isso evidencia um possível esgotamento do potencial hidrelétrico nacional em longo prazo. Portanto, outras fontes deverão compor essa expansão a fim de atender a perspectiva da demanda energética nacional.

Além disso, a procura pela produção de energias mais sustentáveis, com alta eficiência, baixo custo e baixa emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, vem trazendo maiores investimentos no desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias na geração de energia.

A energia nuclear tem uma das melhores taxas de geração de calor entre as fontes térmicas de geração e não emite gases de efeito estufa. É uma produção de energia em larga escala, concentrada em uma pequena área com um combustível potente e de preço extremamente competitivo [2].

A *World Nuclear Association* afirma que hoje há 430 reatores nucleares que produzem energia espalhados por 31 países com capacidade total de mais de 370 GWe, além de 70 reatores em construção. Essas bases geradoras ofertam mais de 11% da eletricidade mundial de maneira contínua, confiável e sem emissão de dióxido de carbono [3].

Alguns países dependem de pelo menos 25% da energia nuclear. Na França, 75% da eletricidade consumida vêm dos reatores nucleares. Enquanto que Bélgica, República Checa, Hungria, Suécia, Suíça, Eslováquia, Eslovênia, Coreia do Sul, Bulgária, Finlândia e Ucrânia consomem mais de 30%, os Estados Unidos da América, Reino Unido, Espanha e Rússia apresentam consumo de quase 20% [3]. O Brasil é o décimo consumidor mundial de energia e a oitava economia em termos de produto interno bruto.

Há duas usinas nucleares em operação (Angra 1 – PWR 640 MW e Angra 2 – PWR 1.350 MW) com 16.086 TWh, 3,2% da energia elétrica do país, além de uma usina em construção (Angra 3 – PWR 1.405 MW). Os planos de expansão da matriz elétrica brasileira preveem a construção de 4 a 8 usinas nucleares até 2030, de acordo com a EPE [2].

A perspectiva do setor nuclear brasileiro está evoluindo para a concentração e racionalização das competências disponíveis - técnica, cultural e humano, já que o país possui três aspectos estratégicos da energia nuclear: fonte de urânio, domínio tecnológico na montagem dos elementos combustíveis e uso da energia nuclear para geração de eletricidade. Um dos aspectos a ser desenvolvido é a garantia de suprimento para a operação das três usinas, uma vez que já existe a escassez de alguns produtos para a indústria nuclear em função do número restrito de fornecedores e a expansão deste mercado em outros países. Para o atendimento da demanda projetada, o desenvolvimento de ligas e componentes que compõem o elemento combustível é primordial para a expansão da energia nuclear [4].

O desenvolvimento de uma liga de Zr para a fabricação de varetas combustíveis, componente esse que armazena, sustenta e separa as pastilhas de urânio da água pressurizada faz parte de um convênio assinado em 2010 entre FINEP, INB e COPPE/UFRJ, no qual já foram realizadas etapas de fusão e caracterização da liga batizada de ZirBrasil-1. Um estudo de ligas de zircônio e nióbio com adições de diferentes elementos de liga, avaliando sua microestrutura, resistência à corrosão e interação hidrogênio-microestrutura, geraram uma tese de doutorado da COPPE/UFRJ [4].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma liga a base de Zr-Nb com composição inédita e avaliar seu desempenho em comparação com ligas comerciais. A liga desenvolvida e estudada se chama ZirBrasil-2 (ZB-2). Etapas como fusão, processamento termomecânico e caracterização foram realizadas com o objetivo de se caracterizar a microestrutura e avaliar as propriedades mecânicas da liga.

Após processamento termomecânico e tratamento térmico, a liga foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão, difração de Raios X, ensaios de polarização potenciodinâmica, ensaio de tração com e sem hidrogênio e análise da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Panorama da Indústria Nuclear Mundial

O urânio figura como uma fonte de energia primária importante desde a década de 70. De acordo com os dados da *International Energy Agency* [5], em 1973 apenas 0,9% da oferta de energia era de origem nuclear. Em 2013, a participação era de 4,8%. A Figura 1 apresenta essa evolução em detrimento da participação da energia originada do petróleo e gás.

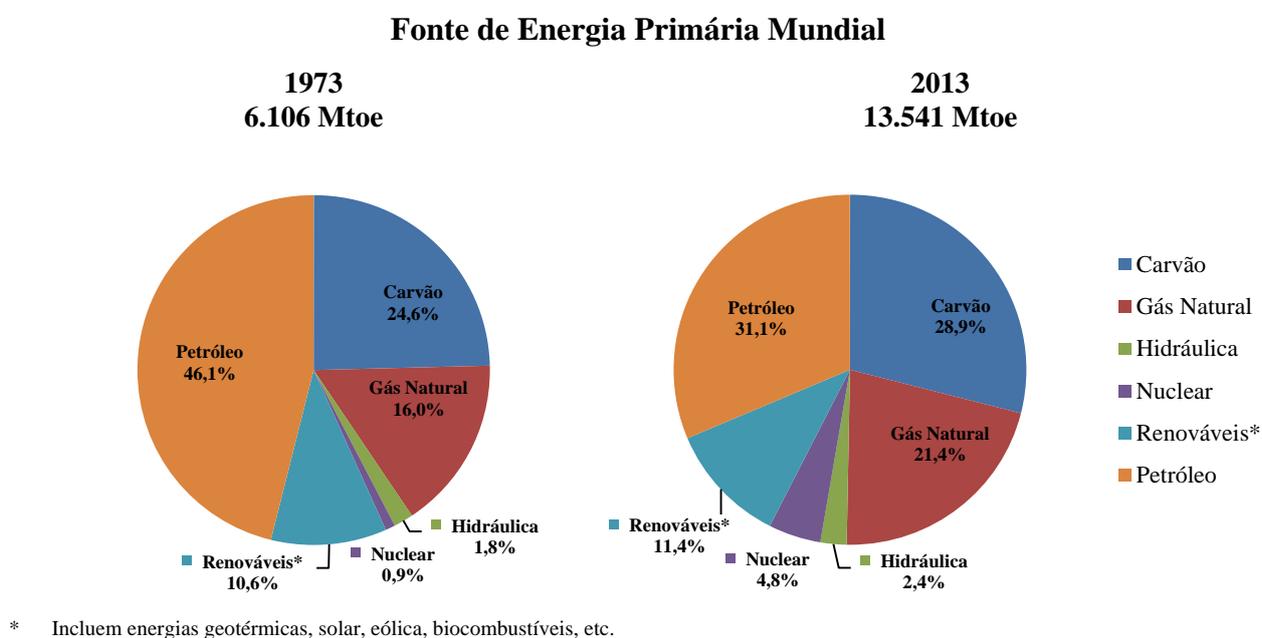


Figura 1 – Oferta Mundial de Eletricidade [5].

Na Tabela 1, estão os dados sobre o número de reatores nucleares em operação e em construção até o final de 2012, de acordo com o *Nuclear Technology Review 2013* da *International Atomic Energy Agency* (IAEA).

Tabela 1 – Reatores Nucleares em Operação e em Construção no Mundo
(até 31 de Dezembro de 2015)^a (Adaptado de [6]).

Países	Reatores em operação		Reatores em construção		Suprimento de energia nuclear em 2015		Experiência operacional até 2015	
	Nº de unidades	Total MW (e)	Nº de unidades	Total MW (e)	TWh	% do total	Anos	Meses
Argentina	3	1.632	1	692	6,5	4,8	76	2
Armênia	1	375	-	-	2,6	34,5	41	8
Bélgica	7	5.913	-	-	24,8	37,5	275	7
Brasil	2	1.884	1	1.245	13,9	2,8	49	3
Bulgária	2	1.926	-	-	14,7	31,3	159	3
Canada	19	13.524	-	-	95,6	16,6	693	6
China	31	26.774	24	24.128	16,2	3,0	209	2
Republica Checa	6	3.930	-	-	25,3	32,5	146	10
Finlândia	4	2.752	1	1.600	22,3	32,6	147	4
França	58	63.130	1	1.630	419,0	76,3	2.048	4
Alemanha	8	10.799	-	-	86,8	14,1	816	7
Hungria	4	1.889	-	-	15,0	52,7	122	2
Índia	21	5.308	6	3.907	34,6	3,5	439	6
República Islâmica do Irã	1	915	-	-	3,2	1,3	4	4
Japão	43	40.290	2	2.650	4,3	0,5	1.739	0
República da Coreia	24	21.733	4	5.420	157,2	31,7	474	0
México	2	1.440	-	-	11,2	6,8	43	6
Holanda	1	482	-	-	3,9	3,7	71	0
Paquistão	3	690	2	630	4,3	4,4	64	8
Romênia	2	1.300	-	-	10,7	17,3	27	11
Federação Rússia	35	25.443	8	6.582	182,8	18,6	1.191	4
Eslováquia	4	1.814	2	880	14,1	55,9	156	7
Eslovênia	1	688	-	-	5,4	38,0	34	3
África do Sul	2	1.860	-	-	11,0	4,7	62	3
Espanha	7	7.121	-	-	54,8	20,3	315	1
Suécia	10	9.648	-	-	54,5	34,3	432	6
Suíça	5	3.333	-	-	22,2	33,5	204	11
Ucrânia	15	13.107	2	1.900	82,4	56,5	458	6
Emirados Árabes Unidos	-	-	4	5.380	-	-	-	-
Reino Unido	15	8.918	-	-	63,9	18,9	1.559	7
Estados Unidos da América	99	99.185	5	5.633	798,0	19,5	4.111	4
Total	441	382.855	67	66.428	2.441,3	-	15.246	9

^a Dados são da Agency's Power Reactor Information System (PRIS) (<http://www.iaea.org/pris>)

Países de todas as partes do mundo estão envolvidos no desenvolvimento da energia nuclear. Na China, por exemplo, o governo planeja aumentar a capacidade de geração para 58 GWe com mais 30 GWe em construção até 2020. As primeiras quatro unidades Westinghouse AP1000 e uma planta piloto de reatores HTGR (*High Temperature Gas-cooled Reactor*), operando em alta temperatura e resfriado a gás estão em construção. O país é inigualável em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias em reatores nucleares [3].

A Índia tem como objetivo atingir 14,5 GWe de capacidade nuclear até 2020, como parte da política nacional de energia. Esses reatores incluem reatores leve e pesado refrigerados a água, assim como reatores rápidos. Sete reatores estão em construção, incluindo um protótipo de reator de rápida regeneração, o que coloca em cena uma possível utilização da reserva abundante de tório como combustível [3].

Por sua vez a Rússia planeja aumentar sua capacidade para 30,5 GWe até 2020 usando reatores leves resfriado a água. A construção de uma grande unidade regeneradora rápida está quase pronta. O país é ativo na construção e financiamento de novas usinas nucleares em diversos países [3].

Mundialmente, os avanços tecnológicos verificados, especialmente no que se refere à extensão da vida útil dos empreendimentos e ao tratamento dos rejeitos, com reflexos na redução dos custos de implantação, concorrem no sentido de tornar essa opção uma alternativa efetiva. Outra questão relevante quando se trata da energia nuclear, a despeito dos avanços feitos na área, é o tratamento e a disposição dos rejeitos. Embora o debate não pareça próximo de uma conclusão, é certo que não se pode descartar a geração nuclear como alternativa em uma perspectiva de longo prazo. Até porque, o tamanho das reservas mundiais de urânio e a relativa estabilidade do preço do mineral, sustentam o interesse por essa forma de energia.

De acordo com o Balanço Energético Nacional 2016 [7], o urânio representa entre 1,2 e 1,5% da oferta interna de energia primária do país e a energia nuclear representam 2,4% da oferta interna de eletricidade.

Quando se analisa em perspectiva a questão da energia no Brasil e se examina o potencial da energia nuclear, em particular, é forçoso reconhecer que o país encontra-se, nesse caso, em uma posição bastante favorável. Com efeito, o Brasil detém uma das maiores reservas globais do mineral. Além disso, domina todo o ciclo de fabricação do combustível

nuclear, ainda que algum investimento complementar seja demandado para iniciar-se o enriquecimento no país. Por fim, participa de todos os acordos internacionais na área nuclear, atestando o compromisso do país com o uso pacífico da energia nuclear e com a não proliferação de armas nucleares.

De acordo com as Indústrias Nucleares do Brasil (INB) [8], os estudos de prospecção e pesquisas geológicas objetivando o urânio foram realizados em apenas um quarto do território nacional. A Figura 2 demonstra que as reservas cresceram de 6,3 mil toneladas de U_3O_8 , conhecidas em 1973, para cerca de 310 mil toneladas atualmente. Sendo que 57% dessas reservas estão associadas a custos inferiores a US\$ 80/kgU, valores competitivos segundo os padrões internacionais.

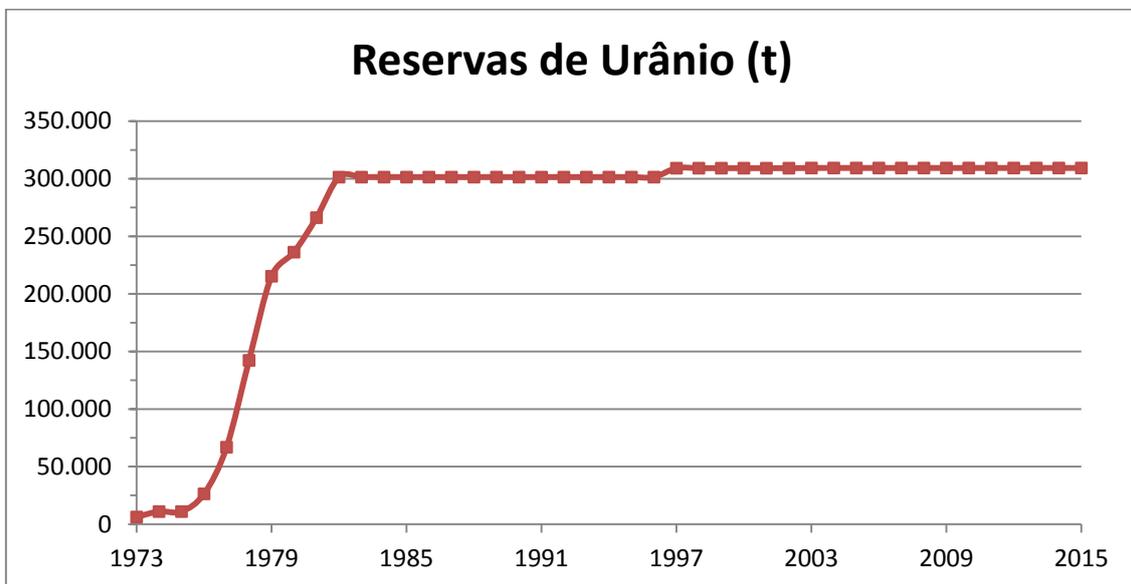


Figura 2 – Evolução das reservas de urânio de 1973 a 2015 no Brasil [7].

Portanto, a energia elétrica gerada por uma usina nuclear deve ser levada em consideração no desenvolvimento e evolução das fontes renováveis. A energia nuclear deverá ter um papel mais preponderante na oferta de energia interna, pois países mais desenvolvidos já a utilizam em larga escala e mesmo com enorme potencial hidrelétrico, o Brasil deve avançar cada vez mais no desenvolvimento, aprimoramento e conhecimento das energias renováveis, entre elas, a de origem nuclear.

2.2 – A Indústria Nuclear no Brasil

Em 1951, a partir dos esforços do Almirante Álvaro Alberto, o interesse pela tecnologia nuclear começou através da criação do Conselho Nacional de Pesquisa. Em 1953, o Brasil importou duas ultra centrífugas da Alemanha para enriquecer o urânio.

O governo brasileiro, em 1970, assina um contrato com a Westinghouse para a construção de Angra 1, que se inicia em 1972. Após dez anos, Angra 1 é conectada à rede pela primeira vez, e a operação comercial se inicia em 1985.

A usina de Angra 2 teve seu contrato de montagem eletromecânica assinado em 1996, começando a sua operação comercial em 2001. Já em 2006, Angra 1 e 2 atingem produção acumulada de 100 milhões MW/h. Na Figura 3 está a Central Nuclear de Angra dos Reis, onde estão Angra 1 e 2.



Figura 3 – Central Nuclear de Angra dos Reis, Rio de Janeiro [9].

No país, a geração de energia nuclear é subdividida em duas grandes empresas. Criada em 1988, a INB, vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, atua na cadeia

produtiva do urânio, da mineração à fabricação do combustível que gera energia elétrica nas usinas nucleares. Já a Eletrobrás Eletronuclear foi criada em 1997 com a finalidade de operar e construir usinas term nucleares no Brasil. Subsidiária da Eletrobrás é uma empresa de economia mista e responde pela geração de aproximadamente 3% da energia elétrica consumida no Brasil.

O combustível nuclear utilizado no Brasil demanda todo um ciclo de fabricação que compreende complexo processo industrial. Hoje, o Brasil domina a tecnologia de todo o ciclo do combustível, inclusive o enriquecimento. Essa fase é a principal em termos econômicos, visto que é a que demanda a maior parte dos investimentos do ciclo.

Porém, o Brasil não detém a tecnologia para dominar outra etapa principal, que é a fabricação e montagem dos elementos combustíveis. Alguns componentes do elemento combustível são importados, gerando elevado custo de investimento e, principalmente, manutenção, visto que quando a vida útil finda, vários componentes devem ser substituídos.

Subordinada à INB, a FCN (Fábrica de Combustíveis Nucleares), localizada em Resende (RJ), é um conjunto de sofisticadas fábricas, como FCN Reconversão, FCN Pastilhas, FCN Componentes e Montagem e FCN Enriquecimento, nas quais se processam etapas importantes do ciclo do combustível nuclear, como produção dos combustíveis que alimentam a Central Nuclear de Angra dos Reis, seguindo severos padrões de qualidade e precisão mecânica [10].

Na FCN Enriquecimento, encontra-se em implantação a primeira planta de enriquecimento isotópico de urânio, em escala industrial, constituída de cascatas de ultra centrífugas. O processo envolve a aplicação de tecnologias sofisticadas, cujo domínio e acesso são restritos a poucos países, e representa cerca de 35% do custo total de fabricação do combustível nuclear.

Na FCN – Reconversão é desenvolvida a etapa de reconversão, que é o retorno do gás hexafluoreto de urânio (UF_6) a dióxido de urânio (UO_2), sob a forma de pó. Este processo é feito após o enriquecimento do UF_6 . A unidade é projetada para fabricar de pó de dióxido de urânio (UO_2) com uma capacidade nominal de 160t/a, operando em escala comercial variável. Funciona como unidade de produção independente e alimenta a fábrica de pastilhas de pó de dióxido de urânio (UO_2).

A FCN Pastilhas opera em escala comercial variável, produzindo pastilhas de dióxido de urânio (UO_2) com uma capacidade nominal de 120 t/a. As pastilhas de dióxido de urânio

(UO_2) são a síntese de um longo processo minero-químico-industrial, que funciona como uma unidade de produção independente, sendo alimentada pela fábrica de pó de UO_2 . A unidade está equipada com os mais modernos equipamentos e sistemas de segurança.

Na FCN Componentes e Montagem são montados os elementos combustíveis e produzidos os seus componentes para duas tecnologias distintas, modelo Westinghouse (Angra 1) ou modelo Siemens (Angra 2). A unidade tem capacidade nominal de 250 t/a de urânio (U) [8].

2.3 – reatores Nucleares

Um reator nuclear produz energia a partir da fissão nuclear, que consiste na divisão de um núcleo atômico pesado em dois núcleos leves. A energia que mantinha os núcleos coesos é liberada, na maior parte, como energia térmica. Além disso, pode haver uma reação nuclear em cadeia, desencadeada pela propagação dos nêutrons liberados durante as fissões anteriores, aumentando a eficiência do processo.

Em um reator nuclear, as reações de fissões em cadeia são controladas, sendo o número de nêutrons de uma geração igual ao da geração precedente.

Os principais elementos de um reator são:

- Combustível (U ou Th);
- Moderador (H_2O , D_2O ou C);
- Refrigerante líquido (H_2O , D_2O , He, CO_2 , Na ou Pb);
- Absorvedor de nêutrons (B ou Cd);
- Refletor (H_2O , D_2O ou C);
- Blindagem (Concreto, Aço, Pb ou H_2O);
- Elementos de Segurança.

Alguns elementos estão representados na Figura 4.

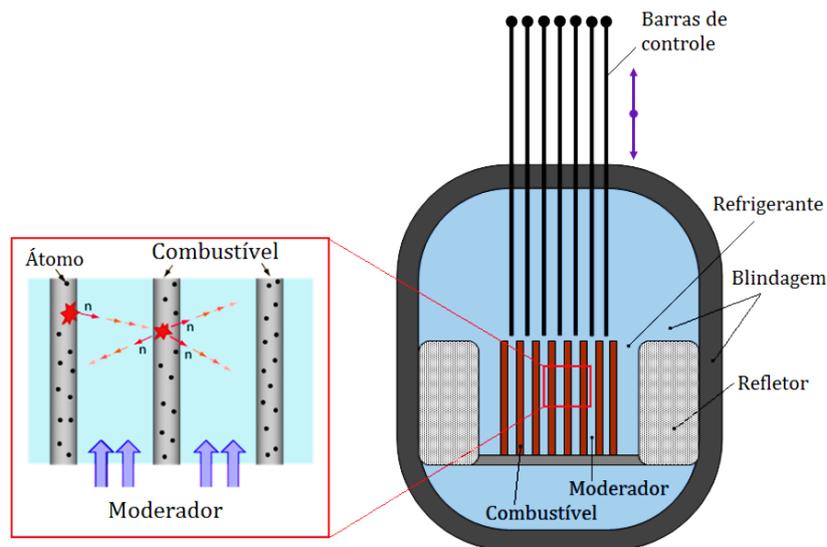


Figura 4 – Alguns componentes de um reator nuclear [11].

Há vários tipos de reatores nucleares, dependendo de como operam, do sistema de refrigeração, etc. Dentre eles, citam-se [12]:

- GCR (*Gas Cooled Reactor*) – Reator Refrigerado a Gás;
- PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*) – Reator Refrigerado a Água Pesada Pressurizada, mais conhecido pela denominação CANDU (*Canadian Deuterium Uranium*);
- LWGR (*Light Water-Cooled Graphite-Moderated Reactor*) – Reator Refrigerado a Água e Moderado a Grafite;
- LWR (*Light Water Reactor*) – Reator Refrigerado ou Moderado a Água Leve. São os mais utilizados no mundo e divididos em dois grupos:
 - PWR (*Pressurized Water Reactor*) – Reatores a Água Pressurizada;
 - BWR (*Boiling Water Reactor*) – Reatores a Água Fervente.

Ambos os reatores em operação no Brasil, são do tipo PWR. Na Figura 5, é apresentado um esquema do funcionamento deste reator:

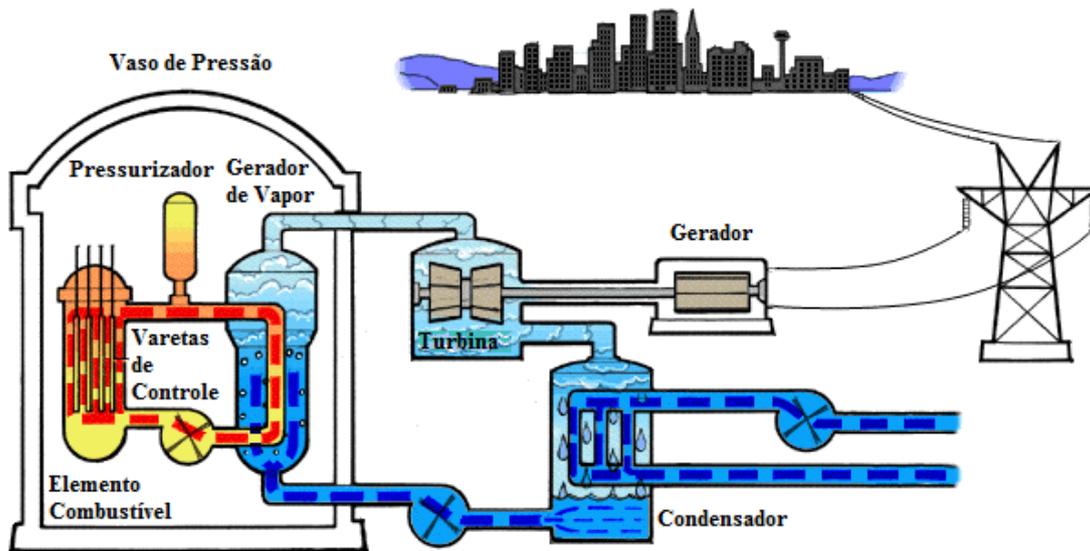


Figura 5 – Esquema ilustrativo da geração de energia elétrica a partir de um reator PWR (Adaptado de [13]).

Um reator nuclear possui vários componentes, sendo os mais comuns [13]:

- Elemento combustível: contém o combustível nuclear e gera o calor. Ele contém urânio pouco enriquecido (<5% de U-235), sistemas de controle e materiais estruturados;
- Líquido refrigerante: é o líquido que passa pelo núcleo, transferindo o calor do combustível para a turbina;
- Turbina: transforma a energia do líquido refrigerante em eletricidade;
- Vaso de pressão: é a estrutura que separa o reator do ambiente. Estes são geralmente em forma de cúpula feita de alta densidade, como de concreto reforçado com aço;
- Torres de resfriamento: são necessárias em algumas plantas para dissipar o excesso de calor que não pode ser convertido em energia, devido às leis da termodinâmica. Eles emitem apenas o vapor de água.

2.3.1 – Elemento Combustível

Em Angra 1 e Angra 2, o elemento combustível é composto por pastilhas de dióxido de urânio montadas em tubos de uma liga metálica especial - o *Zircaloy* -, formando um conjunto de varetas cuja estrutura, que tem até 5 metros de altura, é mantida rígida por reticulados chamados grades espaçadoras [8].

O bocal superior e inferior, fabricados em aço inoxidável, servem como peças estruturais de ligação do elemento combustível com as estruturas do reator e orientam o fluxo de água para os canais de refrigeração entre as varetas combustíveis.

As grades espaçadoras, fabricadas em ligas de níquel (Inconel) ou ligas de zircônio, são elementos estruturais rígidos que mantêm a posição das varetas combustíveis dentro do arranjo do elemento combustível.

Fabricado em liga de zircônio, o tubo guia da vareta de controle é colocado em vinte posições do arranjo de varetas do elemento combustível. Eles servem de guia para as varetas absorvedoras que controlam a reação nuclear em cadeia.

A vareta combustível contém as pastilhas de UO_2 sinterizadas e enriquecidas em U-235 entre 2 a 5%. O tubo metálico de revestimento e os tampões terminais são feitos de liga de zircônio e servem para manter as pastilhas combustíveis totalmente isoladas e conter os produtos gasosos da irradiação.

A Figura 6 apresenta o elemento combustível e seus componentes de um reator do tipo PWR da Mitsubishi.

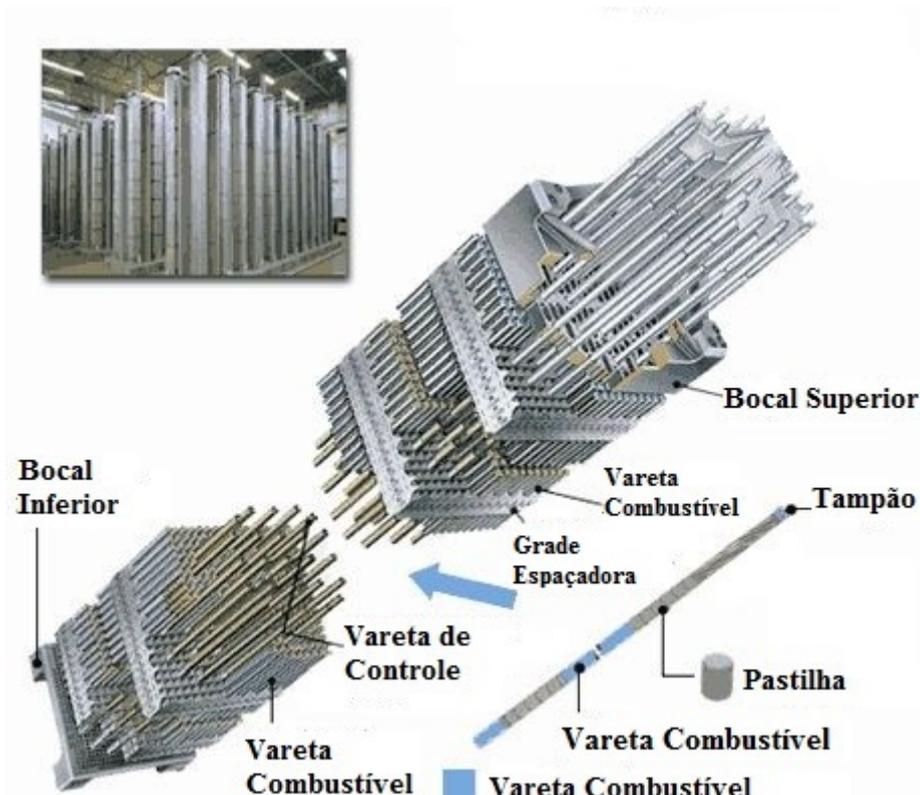


Figura 6 – Elemento combustível (Adaptado de [14]).

Há diferenças entre o elemento combustível de Angra 1 (Westinghouse) e Angra 2 (Siemens), como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Características do elemento combustível [8].

Usina	Angra 1	Angra 2
Quantidade no núcleo	121	193
Total de varetas	28.435	45.548
Total de pastilhas	10,5 milhões	17,5 milhões
Comprimento aproximado	4,00 m	5,00 m
Peso de Urânio	411 Kg	543 Kg
Peso total	600 Kg	840 Kg

2.4 – Zircônio

O zircônio (Zr) é um metal cinza prateado, que pode ocorrer na tonalidade azul escura, dúctil, refratário, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistente à corrosão. Seu estado físico é apresentado na forma sólida. Na tabela periódica de elementos químicos, está situado no grupo IV e tem as seguintes características [15]:

- Número atômico (Z): 40;
- Massa atômica (MA): 91,224 u;
- Massa específica: 6,4 g/cm³;
- Energia de ionização: 659,2 kJ/mol;
- Ponto de fusão: 1.850°C;
- Ponto de ebulição: 4.377°C;
- Raio atômico: 155 pm;
- Eletronegatividade: 1,33.

Na crosta terrestre, o zircônio ocorre normalmente associado ao háfnio, na proporção de 50 para 1. A principal fonte de zircônio é a zirconita, que também é conhecida como zircão [15].

As propriedades do zircônio definidas pelo Departamento de Minas dos Estados Unidos da América indica que é dúctil e tem propriedades mecânicas semelhantes ao titânio e ao aço inoxidável austenítico [16].

O zircônio tem excelente resistência à corrosão em diversos meios, incluindo água superaquecida, e é transparente à energia térmica dos nêutrons. Essas propriedades alertaram à Marinha dos EUA para usarem o zircônio nos reatores nucleares resfriados à água como revestimento das pastilhas de urânio. Atualmente, uma grande parte do zircônio é usada nos reatores nucleares [16].

Assim como o Ti, o Zr elementar se apresenta como uma fase α hexagonal compacta (hc) a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Quando pressurizada na temperatura ambiente, a fase α é convertida para a fase hexagonal ω (hex). Já a pressão atmosférica, o Zr- α se transforma em Zr- β ccc a 866°C, conforme a Figura 7 [17].

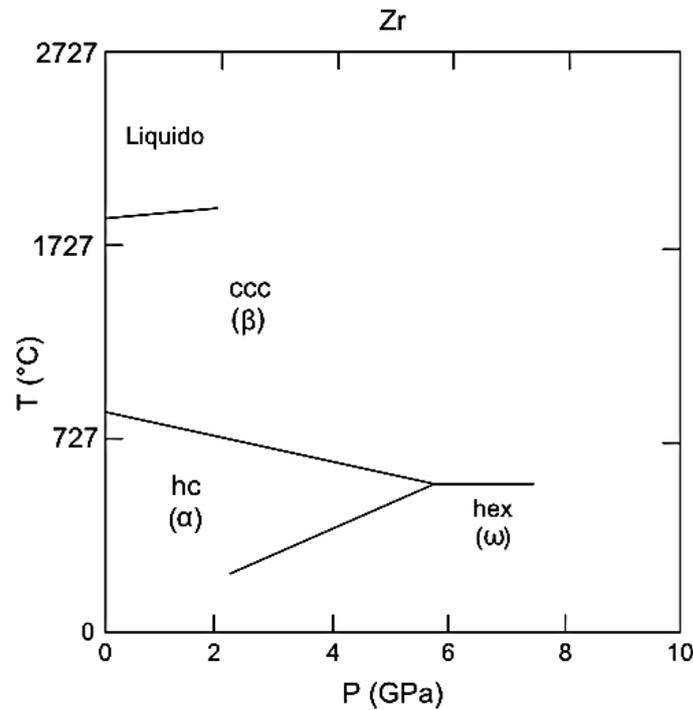


Figura 7 – Diagrama temperatura-pressão determinado experimentalmente ([17] apud [4]).

2.4.1 – Ligas de Zircônio na Indústria Nuclear

O zircônio é um elemento altamente recomendado para utilização como vareta combustível e outros componentes internos do reator devido à elevada resistência à corrosão em água superaquecida e vapor em combinação com a transparência à energia térmica do nêutron. Por isso, as ligas de zircônio são utilizadas em reatores do tipo PWR, BWR e CANDU [16].

Sua elevada resistência é justificada pela formação natural de uma camada de óxido estável denso na superfície do material. Esse filme é auto recuperador e continua a crescer lentamente até aproximadamente 550°C, permanecendo firmemente aderido [16].

A Tabela 3 mostra duas propriedades importantes para aplicação nuclear: absorção de nêutrons e resistência mecânica. Comparando o ao ferro, ao níquel e ao titânio, o zircônio tem menor resistência mecânica, mas tem até menos 30 vezes absorção de nêutrons. Já ao se compará-lo com o berílio, a absorção é 10 vezes maior, mas a resistência mecânica é o dobro. Portanto, a combinação dessas duas propriedades torna o Zr o material estrutural mais adequado para o uso em reatores nucleares.

Tabela 3 – Propriedades importantes em materiais para aplicações nucleares (Adaptado de [18]).

Metal	Seção de choque de absorção (cm⁻¹)	Limite de resistência a 300°C (MPa)
Ni	0,31	1.100
Ti	0,26	1.000
Fe	0,17	1.100
Al	0,014	90
Mg	0,005	90
Be	0,001	350
Zr	0,01	900

Vários processos foram considerados para melhorar a pureza do zircônio, mas a resistência à corrosão em temperaturas elevadas ainda era um problema devido a traços de nitrogênio. Como o material puro apresentava menor resistência à corrosão quando comparado com ligas com estanho, cromo, ferro e níquel, percebeu-se que a pureza não era o problema. Devido a isso, o desenvolvimento das ligas de zircônio se iniciou [19].

Devido à sua baixa absorção de nêutrons, inicialmente o estanho surgiu como um elemento de liga promissor, além de neutralizar o efeito prejudicial do nitrogênio. A primeira liga, então denominada Zircaloy-1, continha 2,5% Sn. Testes de longa duração em autoclave a elevadas temperaturas foram realizados neste material e verificou-se que a taxa de corrosão permaneceu estável ao longo do teste. Com o tempo, os pesquisadores descobriram que a adição de ferro, cromo e níquel melhorava a resistência à corrosão do zircônio e assim foi criada a Zircaloy-2 (Zr-1,5Sn-0,15Fe-0,05Ni-0,10Cr). No entanto, o níquel formava compostos intermetálicos (fase de Laves Zr₂Ni) que absorvem cerca de 3,5% de hidrogênio, característica indesejável para reatores do tipo PWR, pois levava os tubos de Zircaloy ao

colapso. Posteriormente foi criado o Zircaloy-3 (Zr-0,25Sn-0,25Fe), que foi imediatamente abandonado devido à baixa resistência mecânica e à baixa resistência à corrosão [20].

A retirada do níquel e o aumento do ferro geraram a liga Zircaloy-4 (Zr-1,5Sn-0,24Fe-0,10Cr), que possuía boa resistência à corrosão em temperaturas elevadas, como o Zircaloy-2, e com a metade de acúmulo de hidrogênio. Esta liga é a utilizada em reatores PWR e BWR [21].

O Zircaloy-2 e o Zircaloy-4 se caracterizam por uma matriz Zr- α , de estrutura hexagonal compacta, contendo estanho e oxigênio em solução sólida, substitucional e intersticial, respectivamente. Os outros elementos de adição (Fe, Cr e Ni) são praticamente insolúveis na matriz e se encontram como precipitados intermetálicos do tipo fase de Laves Zr(Fe,Cr)₂ e Zr₂Ni tetragonal para o Zircaloy-2 e fase de Laves Zr(Fe,Cr)₂ para o Zircaloy-4. Eles são distribuídos aleatoriamente no interior e no contorno dos grãos. O tamanho e a distribuição desses precipitados dependem do tratamento térmico que a liga foi submetida [4].

A Figura 8 apresenta as micrografias obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão (MET) de Zircaloy-4 onde se observa a microestrutura da liga em duas condições: (a) e (b) sofreram tratamento de solubilização no campo β a 1020°C por 10 minutos e então foram temperadas em água (β Q – “Beta Quenching”); e (c) não sofreu tratamento térmico (CR – Como Recebido).

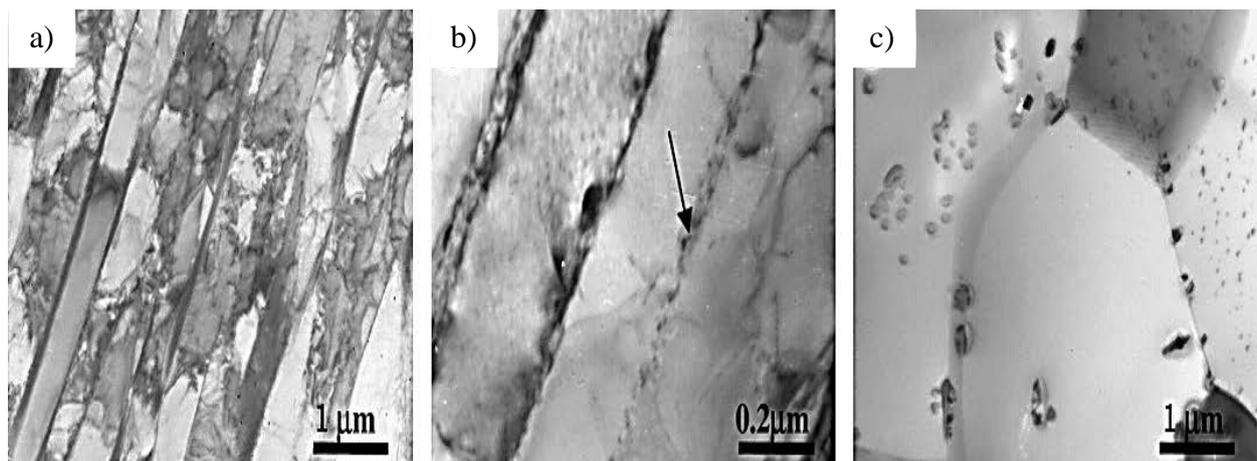


Figura 8 – Microestrutura de (a) e (b) β -quenching Zircaloy-4 e (c) como recebido Zircaloy-4 obtida por MET (Adaptado de [22]).

As ligas binárias Zr-1Nb são igualmente constituídas de uma matriz Zr- α , contendo cerca de 0,7 % de Nb em solução sólida e precipitados de Nb- β . Nas ligas comerciais com 1%

de Nb, a fase β normalmente se apresenta na forma de finos precipitados esféricos, mas a morfologia destes depende das condições de processamento [4]

As ligas Zr-2,5Nb apresentam microestrutura bifásica, constituídas por uma matriz Zr- α com uma rede de Zr- β no contorno de grão. De acordo com os tratamentos térmicos que esta liga é submetida, ela pode também conter precipitados Nb- β [20].

A Figura 9 mostra as microestruturas típicas, nas direções longitudinal e transversal, da liga Zr-2,5Nb submetida à extrusão a quente, realizada no campo de fases ($\alpha+\beta$). Nas imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Figuras 9 (a) e (b)), a fase β (mais clara) forma cordões descontínuos, separados pela fase α . A micrografia por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figuras 9 (c) e (d)) das direções longitudinal e transversal revelam que as unidades alongadas da fase α são compostas de grãos finos aproximadamente equiaxiais, separados por um filme fino da fase β . A combinação de alta resistência e boa ductilidade das ligas Zr-2,5Nb é proveniente dessa estrutura na forma de fibras finas de ($\alpha+\beta$) [23].

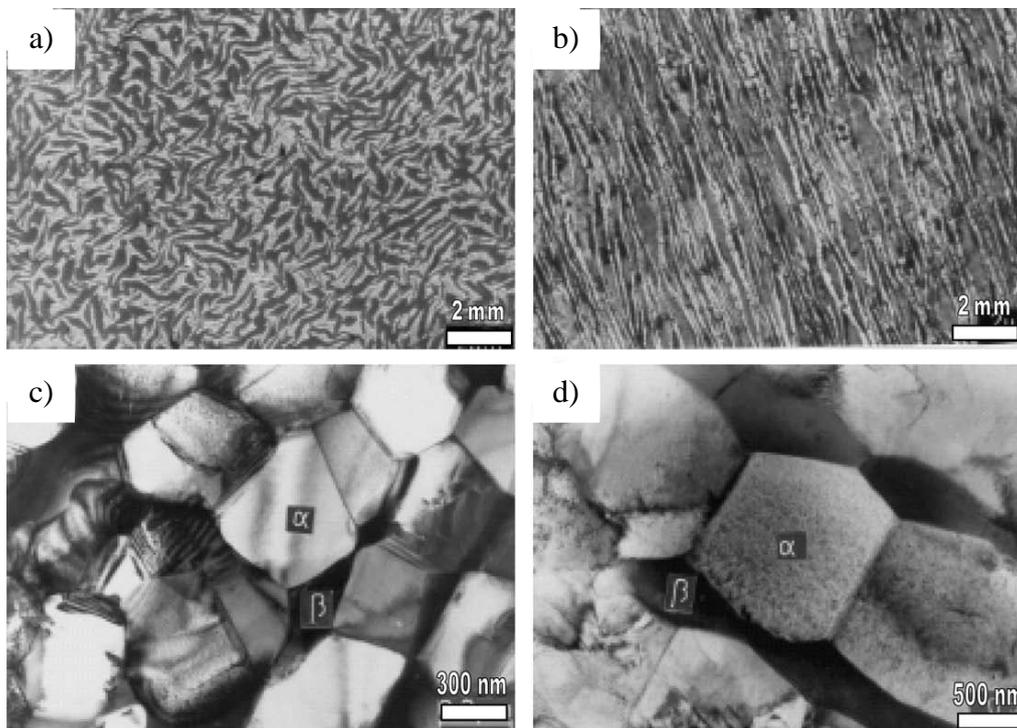


Figura 9 - Imagens de MEV e MET da microestrutura ($\alpha+\beta$) de um tubo extrudado a quente da liga Zr-2,5Nb: (a) morfologia alongada na direção longitudinal (MEV), (b) morfologia serilhada na seção transversal (MEV), (c) e (d) grãos da fase α recristalizados dinamicamente na direção longitudinal e transversal, respectivamente (MET) (Adaptado de [23]).

A Figura 10 (a) apresenta a micrografia da seção longitudinal de um tubo da liga Zr-1Nb, onde é possível observar a matriz Zr- α com pequenos precipitados no interior dos grãos. A Figura 10 (b) apresenta um precipitado grande (G) com 105 nm e um pequeno (P) com 45 nm e a Figura 10 (c) uma região com elevada densidade de precipitados.

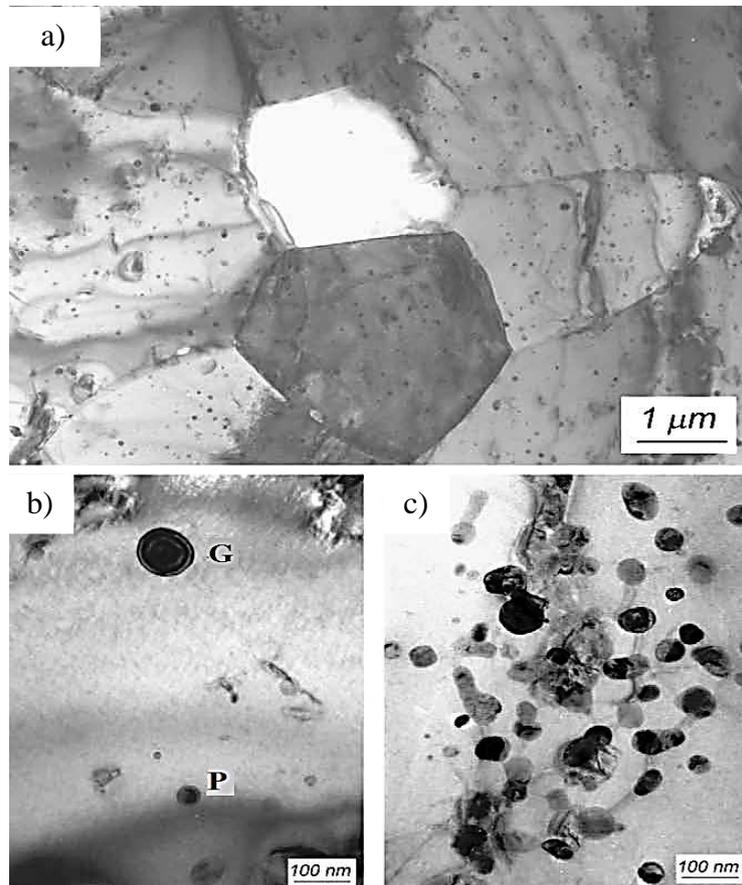


Figura 10 - Micrografia obtida por MET de tubos de E110 (Zr-1Nb) como recebido mostrando (a) os grãos da matriz Zr- α com pequenos precipitados no interior, (b) um precipitado grande (G) com 105 nm e um pequeno (P) com 45 nm e (c) uma região com elevada densidade de precipitados (Adaptado de [24]).

A Tabela 4 apresenta as composições químicas das principais ligas de zircônio para uso nuclear e os reatores onde são utilizadas. Os reatores PWR de Angra 1 e Angra 2 utilizam as ligas Zircaloy-4 e Zr-1Nb e há a orientação de migrar todos os componentes para a liga Zr-1Nb, sendo este um dos motivos pelo qual este trabalho estudará ligas a base de Zr-Nb [4]

Tabela 4 - Composições químicas utilizadas comercialmente para as ligas de zircônio ([25, 26] apud [4]).

Liga	Elementos em peso (%)						Tipo de reator
	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	
Zircaloy-2	1,2-1,7	-	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	0,1-0,14	BWR, CANDU
Zircaloy-4	1,2-1,7	-	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,1-0,14	PWR, CANDU
Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe	1	1	0,1	-	-	-	PWR
Zr-1Nb	-	0,8-1,2	0,015-0,06	-	-	0,09-0,12	PWR
Zr-2,5Nb	-	2,4-2,8	<0,15	-	-	0,09-0,13	CANDU

Para aumentar a taxa de queima do combustível, tende-se a prolongar o tempo de operação dos mesmos no reator, ocasionando assim o envelhecimento das ligas de zircônio. Isso leva à queda das propriedades mecânicas dos elementos por danos causados pela radiação, oxidação e absorção de hidrogênio. Neste intuito, o desenvolvimento e aperfeiçoamento destas ligas são realizados até hoje [4].

2.4.2 – Adição de Elementos de Liga

Nas ligas de Zircônio, um dos efeitos mais importante dos elementos de liga está na mudança da temperatura de transformação alotrópica da fase α para a fase β . Alguns elementos ao serem dissolvidos no zircônio estabilizam a fase α ao elevar essa temperatura, esses elementos são chamados de α -estabilizadores, enquanto outros a diminuem, estabilizando a fase β são chamados de β -estabilizadores [17].

Metais de transição e metais nobres com a camada eletrônica d incompleta ou recém-completa, tais como ferro, cromo, molibdênio, níquel, cobalto, cobre, vanádio, manganês, titânio, prata, tungstênio e nióbio, são β -estabilizadores, além do hidrogênio. Elementos intersticiais, exceto o hidrogênio, e metais que estão fora da região de transição, tais como chumbo, alumínio, cádmio, háfnio, carbono, nitrogênio, oxigênio, antimônio e estanho, são α -estabilizadores [17].

A adição de elementos de ligas como: Cr, Fe, Nb, Sn podem levar à precipitação de compostos intermetálicos afetando as propriedades das ligas nas condições de operação do reator. O tamanho e a distribuição dessas fases secundárias são governados por reações que

ocorrem durante a transformação de β para α e pelo subsequente trabalho mecânico a baixas temperaturas [27].

Além dos elementos de liga afetarem a microestrutura, outro fator de grande importância é o efeito na absorção de nêutrons. Na Tabela 5 estão apresentados os valores de absorção de nêutrons de alguns elementos. Elementos como háfnio, manganês e cobalto apresentam alta absorção de nêutrons, dificultando sua adição para aplicação nuclear. Já o alumínio, cobre, ferro, cromo, estanho, nióbio e molibdênio apresentam absorção de nêutrons que viabilizam sua adição em ligas.

Tabela 5 – Propriedades de
Absorção de Nêutrons
(Adaptado de [28]).

Elemento	Absorção de nêutrons (barn)
Zr	0,185
Al	0,231
Cu	3,78
Mn	13,3
Fe	2,56
Cr	3,05
Sn	0,626
Nb	1,15
Hf	104,1
Mo	2,48
Co	37,18

As ligas comerciais de zircônio mais comuns são: Zircaloy-2 (Zr-1,5Sn-0,1Cr-0,1Fe-0,1Ni), Zircaloy-4 (Zr-1,5Sn-0,15Cr-0,15Fe), Zr-2,5Nb, Zr-1Nb e Zr-2,5Nb-0,5Cu [17].

2.4.2.1 – Alumínio

O alumínio (Al) é o segundo elemento metálico mais abundante na Terra. Possui número atômico 13 na tabela periódica. Sua densidade é de $2,7 \text{ g/cm}^3$ e seu ponto de fusão é de 660°C . As propriedades do alumínio que tornam este metal e as suas ligas, mais atrativo

para uma variedade de aplicações são: aparência, peso leve, propriedades físicas, propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [16].

O alumínio pode exibir excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes, incluindo a atmosfera, a água (inclusive água salgada) e muitos sistemas químicos [16].

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Al, apresentadas na Figura 11, são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr- β) ccc e (Zr- α) hc, as dez fases intermetálicas: Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_5Al_3 , Zr_3Al_2 , Zr_4Al_3 , Zr_5Al_4 , $ZrAl$, Zr_2Al_3 , $ZrAl_2$ e $ZrAl_3$, e a solução sólida (Al) cfc, a qual possui solubilidade máxima no Zr de 0,07 %at. A adição de Al estabiliza a fase Zr- α [17].

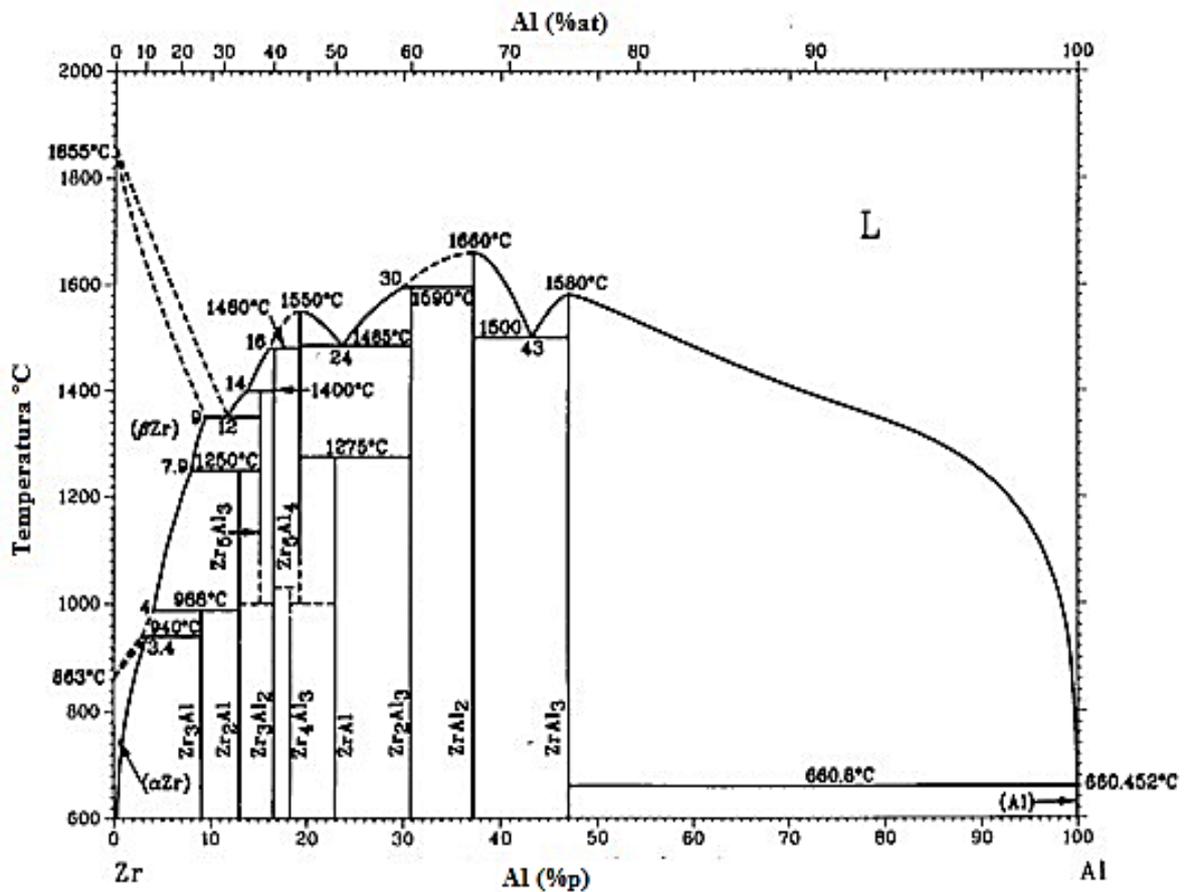


Figura 11 - Diagrama Zr-Al (Adaptado de [29]).

2.4.2.2 – Cobre

O cobre (Cu) é um elemento metálico do grupo 11, período 4 e de número atômico 29. A densidade de $8,96 \text{ g/cm}^3$, massa atômica 63,55 u, ponto de fusão 1.084°C e de ebulição 2.560°C . Apresenta brilho metálico, ótimo condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais [30, 31].

Ele é largamente utilizado devido à excelente condutividade térmica e elétrica, elevada resistência à corrosão, facilidade na fabricação e boa resistência mecânica e à fadiga. No entanto, pode estar sujeito à fragilização pelo hidrogênio e à corrosão sob tensão em ambientes que favoreçam a formação do óxido Cu_2O [16].

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Cu, apresentadas na Figura 12 são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr- β) ccc e (Zr- α) hc, as fases intermetálicas: Cu_9Zr_2 , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, Cu_8Zr_3 , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr , CuZr_2 e a solução sólida (Cu) cfc, a qual possui solubilidade máxima no Zr de 0,12 %at. A adição de Cu estabiliza a fase Zr- β [17].

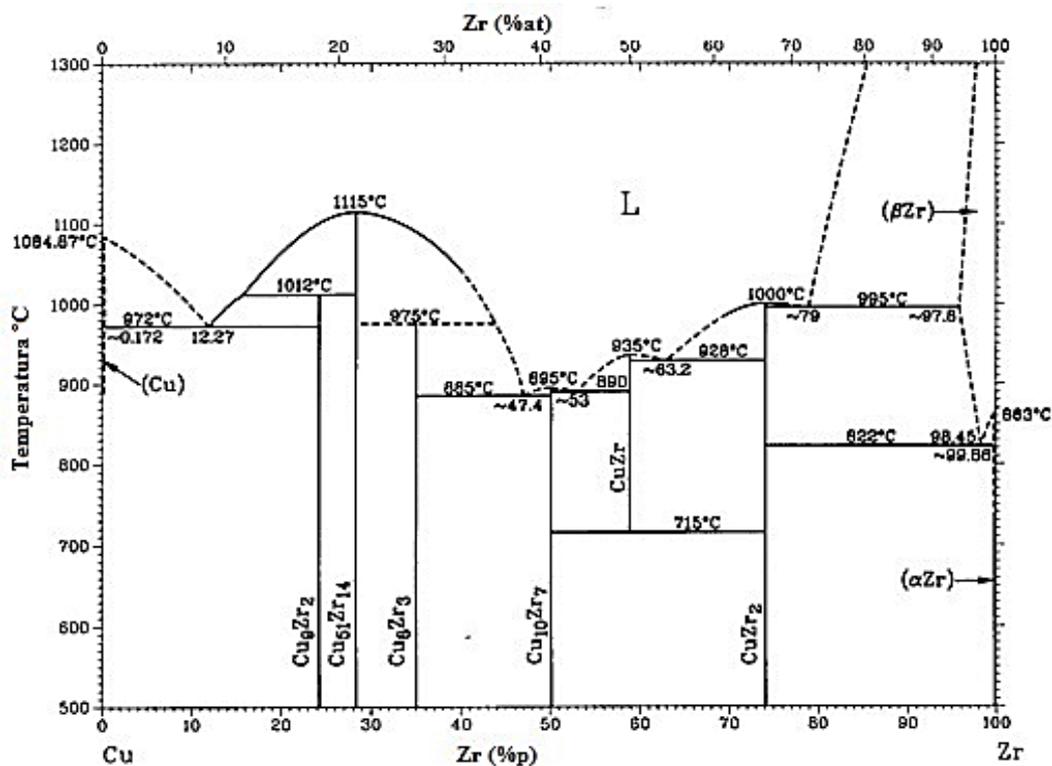


Figura 12 - Diagrama Zr-Cu (Adaptado de [29]).

2.4.2.3 – Estanho

O estanho (Sn), um elemento metálico do grupo 14, período 5 e de número atômico 50, possui densidade de $7,3 \text{ g/cm}^3$, massa atômica 118,69 u, ponto de fusão 232°C e de ebulição 2.586°C . Nas ligas de zircônio, tem papel de estabilizar a fase α do zircônio, tanto que com 6,3 %p a temperatura da transformação alotrópica aumenta para 962°C .

Podem ser observado no diagrama de fases Zr-Sn (Figura 13), as fases em equilíbrio: líquido (L), as soluções sólidas (Zr- β) ccc e (Zr- α) hc, as fases intermetálicas Zr_4Sn , Zr_5Sn_3 e ZrSn_2 e a solução sólida (Sn- β) tetragonal [29]. Além disso, o estanho estabiliza o óxido tetragonal ZrO_2 durante a oxidação em operação [32, 33].

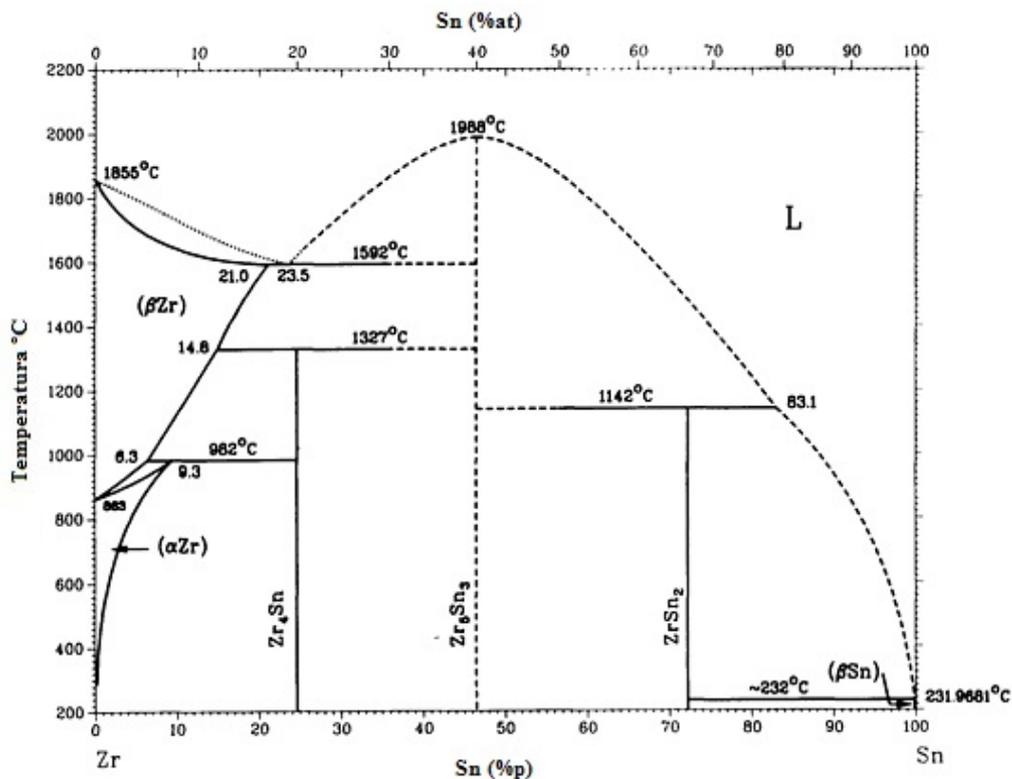


Figura 13 - Diagrama Zr-Sn (Adaptado de [29]).

2.4.2.4 – Ferro

O ferro (Fe) é um metal de transição do grupo 8, período 4 e número atômico 26. Sua densidade é de $7,87 \text{ g/cm}^3$, massa atômica de 55,845 u, ponto de fusão de 1.538°C e de ebulição de 2.861°C [31].

Historicamente, o ferro foi inicialmente classificado de acordo com o tipo da fratura em ferro branco, que exibia uma superfície de fratura cristalina e branca ao longo dos carbetos de ferro, e ferro cinza, com superfície de fratura cinza ao longo das placas de grafite resultante de uma solidificação estável [34]. Há pelo menos três formas alotrópicas do ferro que ocorrem naturalmente, a ferrita α ccc, a austenita γ cfc e a fase ϵ h. [35].

Ele é β estabilizador, reduzindo o campo α e a temperatura de transformação alotrópica. As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Fe, apresentadas na Figura 14, são: o líquido (L), a soluções sólida terminal ccc (Zr- β) na qual a solubilidade máxima do ferro é de aproximadamente 6,5 %at, a solução sólida terminal hc (Zr- α) com solubilidade máxima do ferro em torno de 0,03 %at, as quatro fases intermetálicas: Zr_3Fe , Zr_2Fe , ZrFe_2 e ZrFe_3 , a solução sólida terminal ccc de alta temperatura (δ -Fe), que possui solubilidade máxima de Zr de 4,5 %at, a solução sólida terminal cfc (γ -Fe) com solubilidade máxima de Zr próximo a 0,7 %at e , a solução sólida terminal ccc de baixa temperatura (α -Fe) com apenas 0,05 %at de solubilidade máxima de Zr. A fase metaestável ω também se forma neste sistema [17].

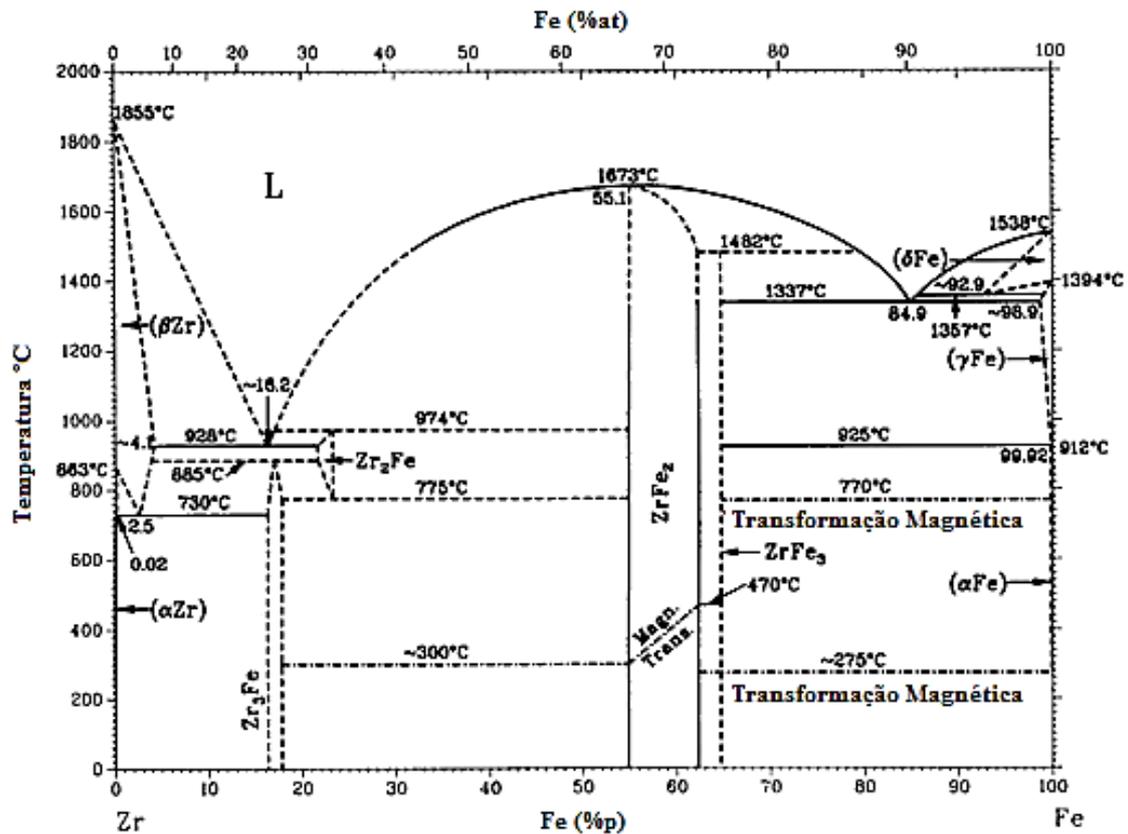


Figura 14 - Diagrama Zr-Fe (Adaptado de [29]).

2.4.2.5 – Nióbio

O nióbio (Nb) é um metal de número atômico 41 na tabela periódica. Sua massa específica é de 8,57 g/cm³ e seu ponto de fusão é de 2.468°C. Possui baixa resistência à oxidação e tem a propriedade supercondutora em temperaturas inferiores à -264°C [36].

Também apresenta raio atômico de aproximadamente 146 pm, 1,6 de eletronegatividade, entalpia de fusão de 30 kJ/mol e massa atômica de 92,91 u.

O Nb, quando em solução sólida, é um forte estabilizador da fase β. Para a aplicação como varetas combustíveis, é desejável uma microestrutura com precipitação completa da fase β rica em Nb, que estabiliza a fase β e a camada protetora de ZrO₂ tetragonal, tornando menos efetivo os processos de corrosão em serviço [17].

As ligas de Zr comerciais mais importantes, como a Zr-1Nb, contêm pequenas quantidades de elementos β estabilizadores e são compostos, basicamente, por uma matriz de fase α ou por uma microestrutura bifásica ($\alpha+\beta$), conforme mostra o diagrama de fase Zr-Nb na Figura 15 [17].

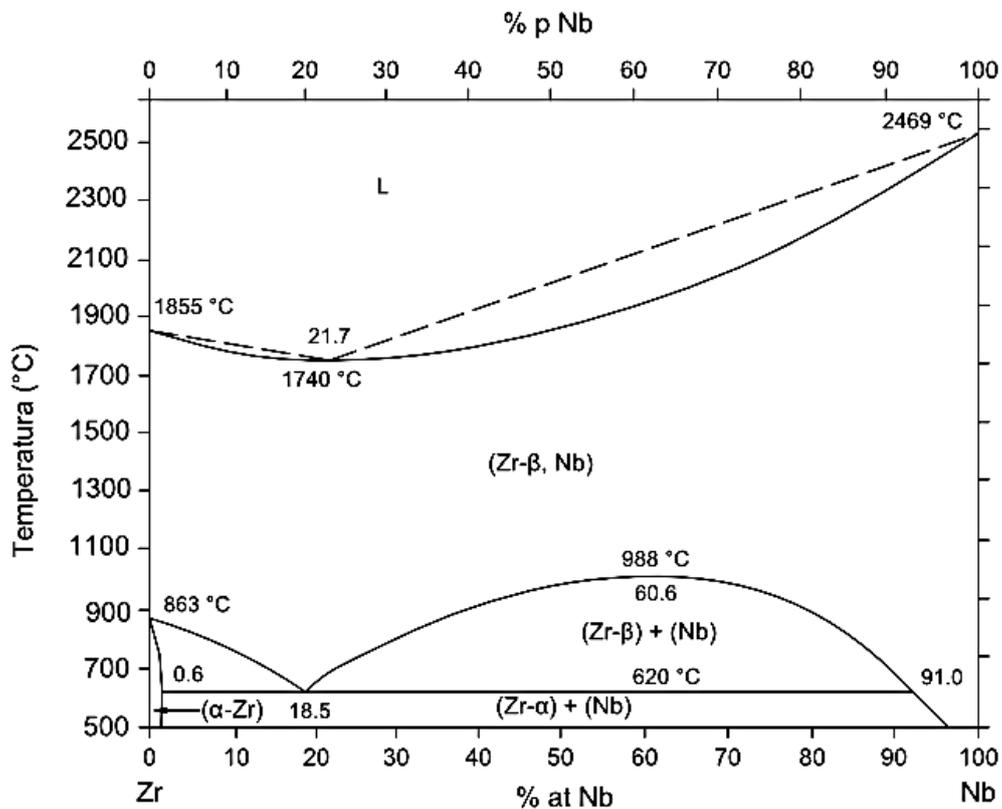


Figura 15 - Diagrama Zr-Nb ([17] apud de [4]).

As fases em equilíbrio encontradas no sistema Zr-Nb são: o líquido (L); as soluções sólidas ccc ($Zr-\beta$, Nb) e ($Zr-\beta$ + Nb); e a solução sólida hc ($Zr-\alpha$). A solução sólida ($Zr-\beta$, Nb) apresenta uma falha de miscibilidade e uma reação monoeutetóide: $(Zr-\beta) \leftrightarrow (Zr-\alpha) + (Nb)$. Também é possível formar fases metaestáveis como a martensita metaestável (α') e a fase ω neste sistema. A solubilidade do Nb na estrutura ccc no $Zr-\alpha$ é baixa em temperatura ambiente e alcança um valor máximo em cerca de 0,6 % at., a 620°C [17]. A Tabela 6 apresenta mais detalhes do sistema Zr-Nb.

Tabela 6 – Pontos especiais no sistema Zr-Nb (Adaptado de [17]).

Transformação de Fase	Tipo de transformação	Temperatura (°C)	Composição (%at. Nb)
Líquido \leftrightarrow (β Zr, Nb)	Congruente	1.740	21,7
Líquido \leftrightarrow (β Zr)	Fusão	1.855	0
Líquido \leftrightarrow (Nb)	Fusão	2.469	100
(β Zr, Nb) \leftrightarrow (β Zr) + (Nb)	Crítica	988	60,6
(β Zr) \leftrightarrow (α Zr) + (Nb)	Monoeutetóide	620	(18,5) (0,6) (91,0)
(β Zr) \leftrightarrow (α Zr)	Alotrópica	863	0

No entanto, em altas temperaturas há miscibilidade total entre Zr- β e Nb. Nas ligas comerciais com 1% de Nb, a fase β normalmente se apresenta na forma de finos precipitados esféricos, mas a morfologia destes depende das condições de processamento. Alguns autores interpretam essas partículas como Zr- β + Nb, formando uma solução sólida, outros como partículas de Nb [37].

2.4.2.6 – Oxigênio

O oxigênio (O) é um não metal do grupo 16, período 2 e número atômico 8. Sua densidade é de 0,0013 g/cm³, massa atômica de 15,999 u, ponto de fusão de -219°C e de ebulição de -189°C [31].

O diagrama de fase Zr-O é apresentado na Figura 16. As fases em equilíbrio são o Líquido (L), as soluções sólidas terminais ccc (β -Zr) e hc (α -Zr) e os óxidos, cúbico (γ ZrO_{2-x}), tetragonal (β ZrO_{2-x}) e monoclinico (α ZrO_{2-x}). Os pontos especiais são apresentados na Tabela 7.

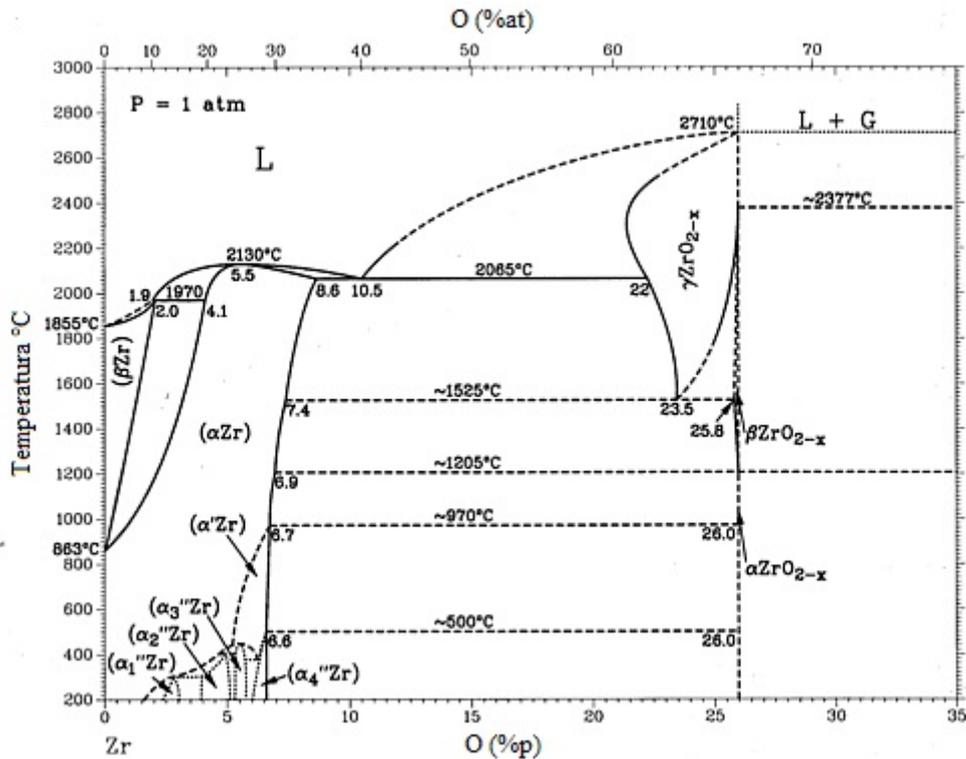


Figura 16 – Diagrama Zr-O (Adaptado de[29]).

Tabela 7 – Pontos especiais no sistema Zr-O (Adaptado de [17]).

Transformação de Fase	Tipo de transformação	Temperatura (°C)	Composição (%at. O)
Líquido ↔ βZr	Fusão	2.128	0
Líquido ↔ (αZr)	Congruente	2.403	25
Líquido ↔ γZrO _{2-x}	Congruente	2.983	66,6
Líquido ↔ (αZr) + γZrO _{2-x}	Eutética	2.338	(40,0) (35,0) (62,0)
Líquido + (αZr) ↔ (βZr)	Peritética	2.243	(10,0) (19,5) (10,5)
γZrO _{2-x} ↔ (αZr)	Eutetóide	~1.798	(~66,6) (~66,6) (100,0)
γZrO _{2-x} ↔ βZrO _{2-x}	Congruente	~2.650	66,6
βZrO _{2-x} ↔ αZrO _{2-x}	Congruente	1.478	66,6
(βZr) ↔ (αZr)	Alotrópica	1.136	0

Átomos de oxigênio dissolvidos no Zr-α ocupam interstícios octaédricos da estrutura hc. A taxa de corrosão das ligas de zircônio em serviço em reatores nucleares é essencialmente controlada pelo crescimento da camada de óxido [17]. O oxigênio intersticial aumenta a resistência mecânica do Zr-α, fase pobre em nióbio [38].

2.5 – Processamentos das Ligas de Zircônio

O desempenho dos tubos de zircônio depende largamente de fatores tais como: características microestruturais, morfologia dos grãos, distribuição do tamanho de grãos, natureza, distribuição de precipitados, textura cristalográfica, etc. Tais aspectos microestruturais têm grande influência na precipitação de hidretos, por exemplo, que é um fator prejudicial à vida útil do tubo [39].

Etapas de processamento termomecânico e tratamentos térmicos são normalmente usados para a fabricação de componentes de zircônio, visando à obtenção de microestrutura adequada. A evolução estrutural de cada etapa é de extrema importância [40].

Por isso, as caracterizações de evolução microestrutural associada com cada etapa do processamento termomecânico dos tubos de zircônio assumem importância na otimização dos parâmetros de processamento [41].

Na literatura [42-45], há várias propostas de rotas de processamento que combinam propriedades mecânicas e textura para algumas ligas de zircônio. Para cada composição da liga de zircônio há uma rota com algumas particularidades.

O início da fabricação de varetas combustível se dá pela formação de briquetes compostos pela compactação de elementos de liga (Sn, Fe, Cr, Nb) e o zircônio esponja, para obtenção da composição desejada. Os briquetes são soldados e fundidos num forno a arco sob vácuo. Geralmente são realizadas refusões para homogeneização da composição química [4].

Após a etapa de fusão ocorre o primeiro processamento, feito através do forjamento, para a redução das dimensões do lingote. O produto forjado é cortado em comprimentos menores, chamados *billets* ou palanquilhas, e é feito um furo central em cada *billet* [4].

A próxima etapa é realizar um tratamento térmico, em temperaturas superiores a 1.000°C, para transformar a fase α em β , seguido de têmpera para impedir a transformação de fase. Este tratamento, chamado de *β -quenching*, gera um produto com grãos pequenos e com a microestrutura desejável para otimizar as propriedades mecânicas. Também pode ser feito um recozimento a 500°C para adequar a microestrutura [4].

Para a retirada de defeitos superficiais é realizado uma usinagem na parede externa, obtendo assim, o que é chamado de TREX. Após o forjamento, TREX passa pelo processo de extrusão a quente em temperaturas entre 675 a 800°C para a formação de um tubo sem

costura. As condições e taxas de redução utilizados na extrusão podem variar de acordo com o fabricante [4].

O produto da extrusão é laminado por um processo chamado passo peregrino. Após a laminação pode ser feito um recozimento a vácuo (a temperatura de cerca de 700°C). O recozimento final controla a microestrutura do produto. A 480°C, a maior parte do trabalho a frio introduzido no processo anterior é mantida, mas parte da tensão interna criada pela deformação é reduzida (recuperação). A 560°C, o trabalho a frio é completamente removido e os grãos voltam a ser equiaxiais (microestrutura totalmente recristalizada) [46].

Tanto no processo de extrusão quanto nas reduções a frio, a recristalização dinâmica e a recuperação são os mecanismos dominantes que levam às mudanças na microestrutura [23].

Na Figura 17 e 18 são apresentadas as principais etapas do processamento termomecânico.

Srivastava et al. [47] estudou a evolução microestrutural e das propriedades mecânicas comparando as rotas convencional e modificada. O desenvolvimento da microestrutura em ambas as rotas foram idênticas durante a extrusão no campo $\alpha+\beta$. Na rota convencional, o trabalho a frio entre 20 e 25% é realizado para se produzir uma densidade de discordância na ordem de 10^{14} m^{-2} . A manutenção dessa estrutura é necessária para se obter excelente propriedades mecânicas e resistência à fluência na temperatura de serviço de 210°C. Já na rota modificada, as etapas de alívio de tensões intermediárias tem o objetivo de recuperar a estrutura similar a obtida após extrusão.

Tian *et al.* [48] propôs uma rota para estudar a recristalização da liga Zr-1Nb trabalhada a frio. Ele percebeu que maiores reduções no trabalho a frio aceleraram o processo de recristalização. Uma microestrutura totalmente recristalizada foi obtida após tratamento térmico a 600°C por 30 minutos.

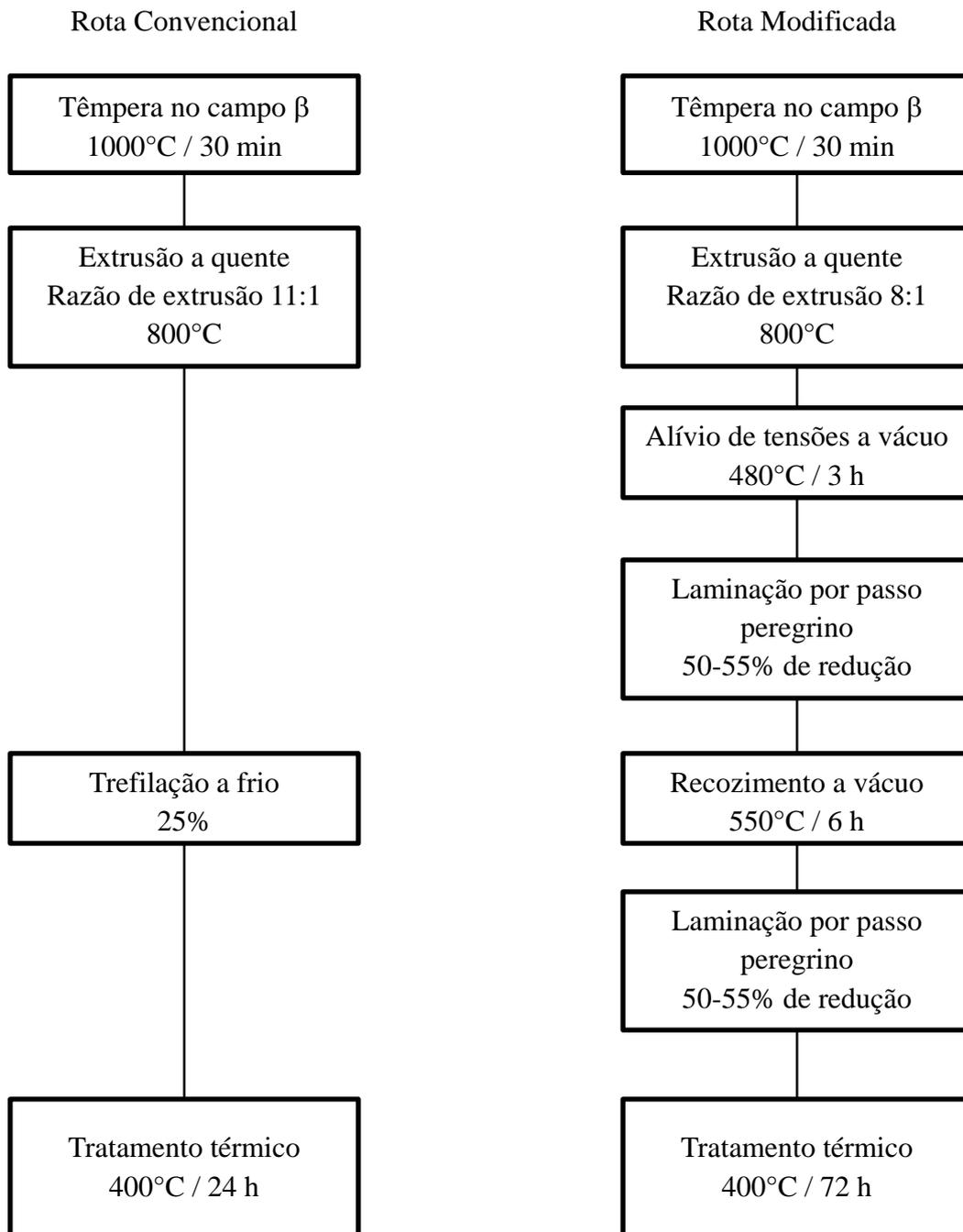


Figura 17 – Fluxograma comparativo de duas rotas de processamento dos tubos de Zr-2,5Nb (Adptado de [47]).

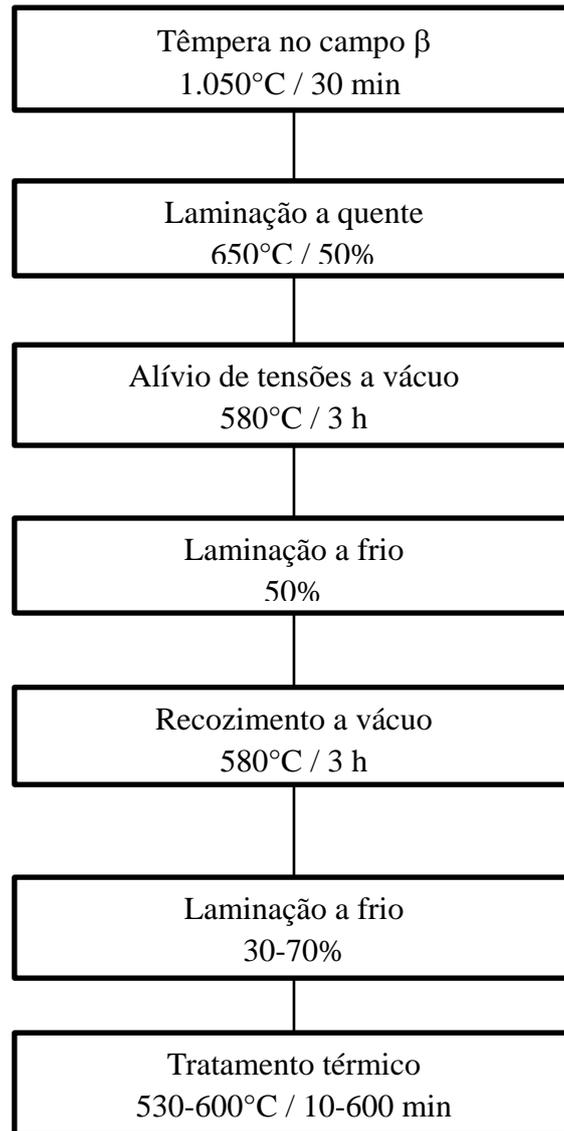


Figura 18 – Rota de processamento das varetas de Zr-1Nb (Adaptado de [48]).

Estes tubos possuem em média 5 m de comprimento, 10 mm de diâmetro e 0,45 mm de espessura na parede e o ambiente no qual eles estão operando contém água a 320°C e uma pressão de 15 MPa. Nas pressões utilizadas no reator, a água permanece líquida até 340°C. As características estruturais destes tubos geraram a necessidade de se utilizar um processo termomecânico mais adequado. Como citado anteriormente, este processo envolve desde extrusão a quente, alívio de tensões, laminação por passo peregrino até o processo de recristalização a vácuo. Destas etapas, a que mais se pronuncia nas características finais do produto é a laminação por passo peregrino, que se destaca por sua complexidade e precisão [40].

2.5.1 – Trabalho a Quente das Ligas de Zircônio

As ligas de zircônio são fabricadas segundo diversas rotas de processamento, mas sempre envolvem fusão, trabalho a quente e trabalho frio com ou sem tratamento térmico de recozimento [17].

Foi observado em [49, 50], que a velocidade e a temperatura da extrusão são dois parâmetros com efeito significativo no desenvolvimento da textura, microestrutura e propriedades mecânicas do produto acabado.

2.5.2 – Trabalho a Frio das Ligas de Zircônio

Como o estágio de trabalho a frio é que determina a microestrutura do produto final, o desenvolvimento da textura cristalográfica durante o processo teve extrema importância no estudo do processamento termomecânico das ligas de zircônio. Para materiais com textura, o mecanismo de deformação é responsável pela forte anisotropia das propriedades mecânicas [51-53].

O desenvolvimento da textura para as ligas de zircônio teve bastante atenção devido ao fato de que a textura tem papel fundamental e significativo na atuação dessas ligas em ambientes com irradiação [17].

Uma textura cristalográfica favorável é normalmente representada pela distribuição de importantes planos cristalográficos (planos basais ou prismáticos, por exemplo). No caso de produtos tubulares, as direções de interesse são radial, circunferencial e longitudinal. Já para produtos planos, são as direções transversal, normal e longitudinal [17].

Tenckhoff [54] afirma que tanto o deslizamento quanto a maclagem contribuem para a deformação plástica do Zr. Portanto, a textura é fortemente dependente das variáveis do processo como taxa de deformação, temperatura, nível de deformação e estado de tensões. Essas variáveis definem os sistemas de deslizamento ou maclagem disponíveis e suas respectivas tensões de cisalhamento críticas.

Portanto, a textura cristalográfica das ligas de zircônio influenciam as propriedades físicas, mecânicas e de corrosão. Sobre irradiação de nêutrons, um único cristal de Zr- α

encolhe ao longo do eixo c e dilata ao longo do plano basal com o volume permanecendo mais ou menos constante. Isso significa que um tubo com textura predominantemente basal ao longo do eixo circunferencial irá se alongar no sentido transversal sobre irradiação. Para minimizar esse crescimento, a fração de polo basal no sentido transversal deve ser aumentada [17].

Similarmente, a resistência à fluência ao longo da direção longitudinal e circunferencial dos tubos pode ser adaptada pela apropriada modificação da textura. A anisotropia da deformação plástica e a resistência a corrosão sob tensão também dependem da textura. Então, a aplicação mais importante do controle da textura é obter uma distribuição favorável de plaquetas frágeis de hidretos e uma forte textura do polo basal radial dos tubos [17].

Kumar [55] enfatizou o papel da fase β , mesmo em pequenas quantidades, no controle da textura. Duas diferentes microestruturas da Zr-2,5Nb foram estudadas, uma com estrutura monofásica hc- α e outra bifásica $\alpha + \beta$. A textura cristalográfica inicial de ambas eram similares e após trabalho a frio, a estrutura α mostrou considerável mudança da textura enquanto a bifásica $\alpha + \beta$ permaneceu virtualmente inalterada.

2.6 – Efeitos do Processamento Termomecânico na Microestrutura

Cada etapa de processamento das ligas de zircônio tem um papel importante na determinação da microestrutura do produto final.

Na indústria, as ligas de zircônio são trabalhadas a quente nos campos α , β ou no campo bifásico ($\alpha + \beta$), dependendo da composição da liga e dos requisitos de microestrutura e propriedades mecânicas. A diferença na estrutura do cristal, associado à alta difusividade dos elementos na fase β , promove o processo de recuperação, recristalização e deformação difusional em baixas temperaturas e altas taxas de deformação na fase β , quando comparado à fase α [17].

Consequentemente, a deformação destas fases quando submetidas à deformação a quente são diferentes e isso determina a evolução da microestrutura no produto para a próxima etapa de processamento. De um modo geral, as mudanças estruturais importantes que

ocorrem em função do trabalho a quente são a recuperação e a recristalização, que torna o material mais dúctil [17].

Após o processamento a quente, as ligas de zircônio são submetidas ao trabalho a frio que determinam a microestrutura do produto final. Este processo tem como característica submeter o material a uma deformação heterogênea. Neste caso, a maioria dos grãos é fragmentada, ou seja, ocorre a formação de contornos de alto ângulo e alta densidade de discordâncias [56].

Para algumas ligas é necessário realizar tratamentos térmicos após o trabalho a frio com o objetivo de obter uma estrutura recuperada/recozida e grãos coalescidos. O tratamento térmico pode produzir uma microestrutura equiaxial e totalmente recristalizada ou uma microestrutura parcialmente recristalizada [56].

A liga comercial Zr-1Nb, por exemplo, após tratamento térmico deve apresentar grãos equiaxiais e totalmente recristalizados.

A Figura 19 apresenta micrografias obtidas por MET da liga Zr-2,5Nb. Na Figura 18 (a) é possível perceber a morfologia alongada da fase α separada por lamelas de β , em (b) após a primeira etapa de laminação por passo peregrino há elevada densidade de discordâncias concentradas na interface α - β , em (c) após tratamento térmico a 500°C por 6 horas, a recristalização parcial das fitas de α fica evidenciada pela presença substancial de discordâncias, em (d), após tratamento térmico a 600°C por 1 hora, há o coalescimento dos grãos de α causado pela redistribuição e aglomeração da fase β nas junções triplas dos grãos de α e em (e) há completa recristalização das lamelas de α após tratamento térmico a 550°C por 3 horas.

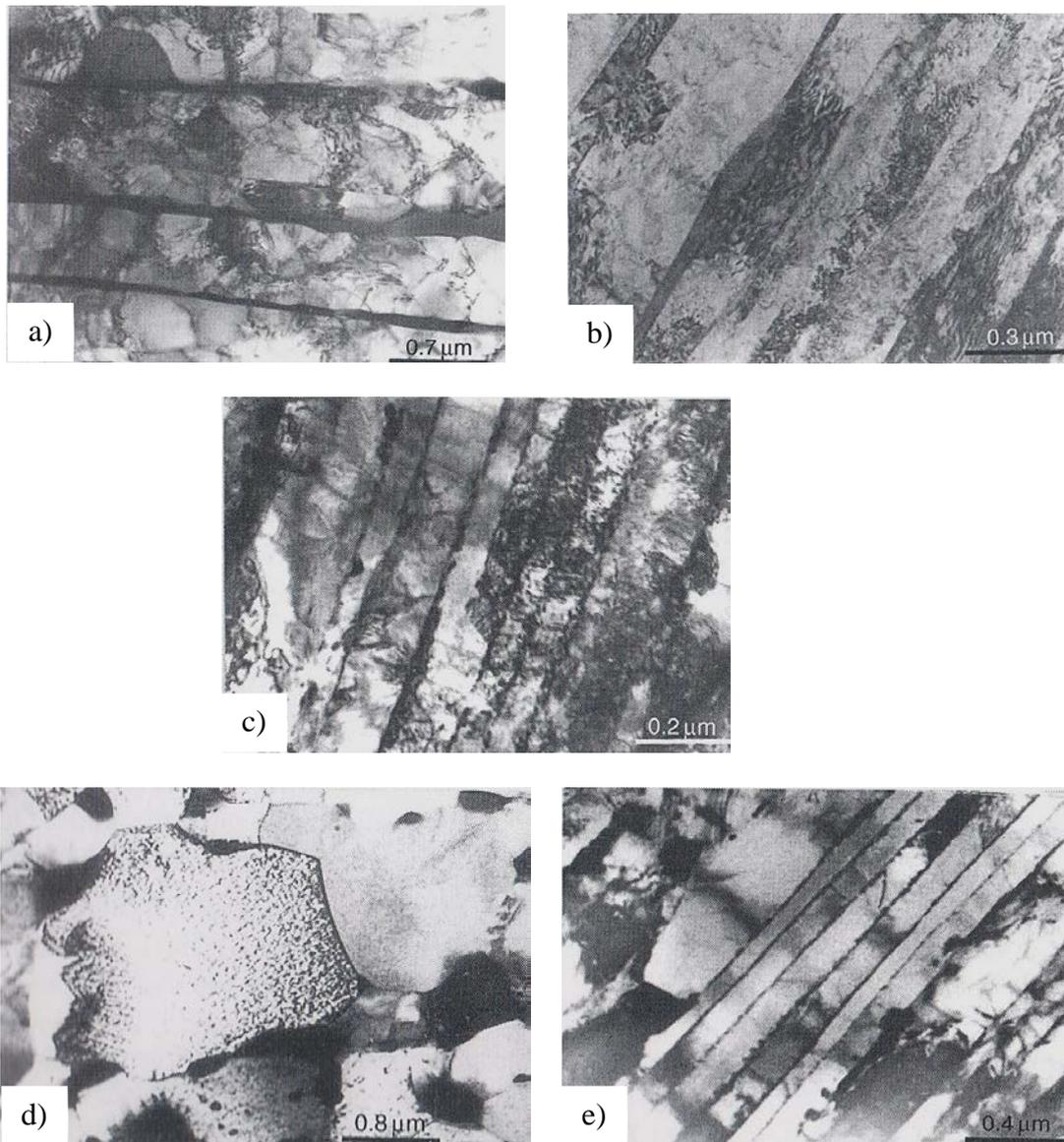


Figura 19 – Micrografias obtidas por MET da liga Zr-2,5Nb (a) como extrudado, (b) após a primeira etapa de laminação por passo peregrino, (c) após tratamento térmico a 500°C por 6 horas, (d) após recozimento a 600°C por 1 hora e (e) após tratamento térmico a 550°C por 3 horas (Adaptado [17]).

Neogy *et al* [57], encontraram a microestrutura bifásica da liga Zr-1Nb, composta de grãos equiaxiais de Zr- α de 3-5 μm com partículas de fase β de tamanho médio entre 40-60 nm distribuídas no interior e no contorno dos grãos, como mostra a Figura 20.

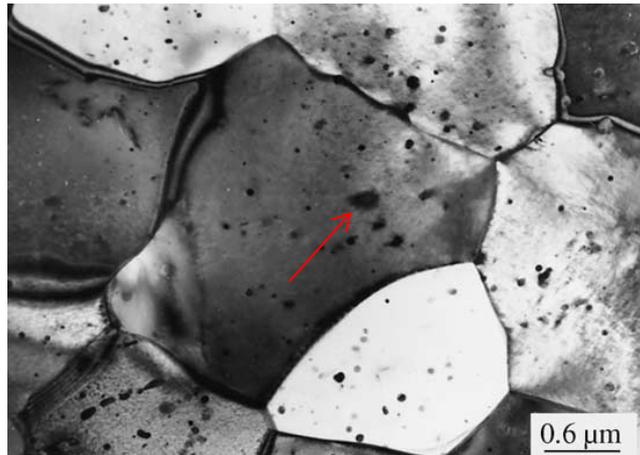


Figura 20 – Micrografia de campo claro obtida em MET da liga Zr-1Nb (Adaptado [57]).

Lelievre [20] também estudou a liga Zr-1Nb e encontrou uma matriz Zr- α contendo aproximadamente 0,5% at de Nb em solução sólida e precipitados Nb- β (com 85% de nióbio, aproximadamente) de diâmetro médio de 50 nm.

Neogy *et al* [58] estudaram a recristalização das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe através de MET. Na Figura 21 são apresentadas as micrografias obtidas em campo claro.

Finos precipitados esféricos de β com tamanhos entre 40 e 60 nm estão uniformemente dispersos em grão equiaxiais. Na Figura 21 (b) é possível uma microestrutura típica de um material trabalhado a frio, com elevada densidade de discordância presente. Um recozimento a 580°C por uma hora levou à completa recristalização da microestrutura (Figura 21 (c)).

Após recozimento a 580°C por quatro horas, na Figura 21 (d) foram observados finos precipitados de β distribuídos não uniformemente em forma de bandas em grãos de α . O recozimento a 630°C por uma hora levou ao crescimento de grão em algumas regiões (Figura 21 (e)). Na Figura 21 (f) é possível perceber coalescimento dos grãos α e dos precipitados β .

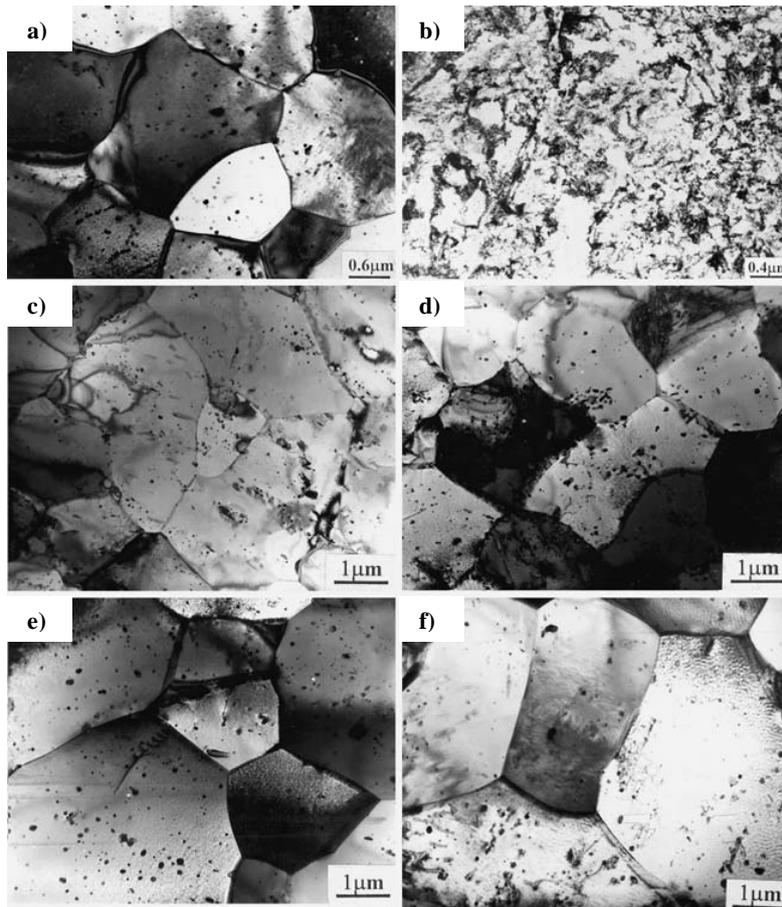


Figura 21 – Micrografias por MET em campo claro da liga Zr-1Nb, mostrando microestruturas após: (a) extrusão, (b) trabalho a frio por laminação com deformação de 90%, (c) recozimento a 580°C/1h, (d) recozimento a 580°C/4h, (e) recozimento a 630°C/1h e (f) recozimento a 630°C/4h (Adaptado de [58]).

A Figura 22 (a) mostra a microestrutura da seção transversal do extrudado a quente. Os grãos de α quase que equiaxiais representam uma típica microestrutura dinamicamente recristalizada. Após deformação a frio e recozimento a 580°C por uma hora, na Figura 22 (b) é possível perceber a recristalização completa dos grãos. Os precipitados presentes tanto no interior do grão de α quanto nos contornos estão associados ao contraste da deformação, o que sugere recuperação parcial dos precipitados.

Na Figura 22 (c) é possível perceber a recristalização completa, coalescimento dos grãos e completa recuperação dos precipitados após de recozimento a 580°C por quatro horas. A fração volumétrica de precipitados no interior do grão aumentou e houve coalescimento dos precipitados no interior e nos contornos de grão com o aumento do tempo de recozimento.

Após recozimento a 630°C por uma hora (Figura 22 (d)) a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresenta microestrutura muito similar à recozida a 580°C por quatro horas. Na Figura 22 (e)

há coalescimento dos grãos, aumento do tamanho e manutenção da fração volumétrica dos precipitados β .

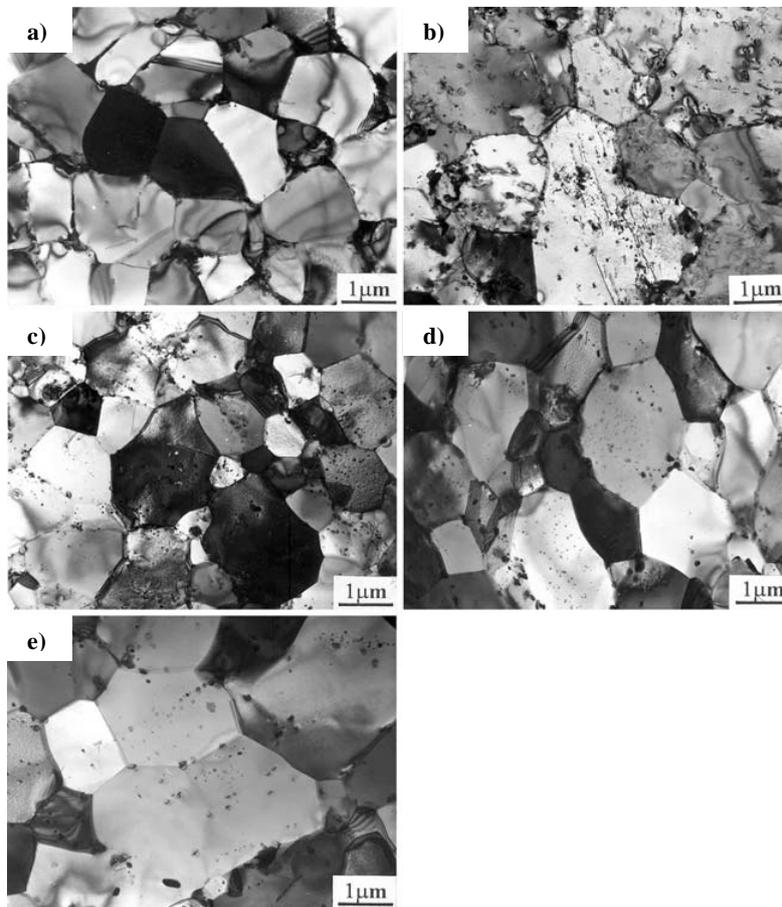


Figura 22 – Micrografias por MET em campo claro da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, mostrando microestruturas após: (a) extrusão, (b) recozimento a 580°C/1h, (c) recozimento a 580°C/4h, (d) recozimento a 630°C/1h e (e) recozimento a 630°C/4h (Adaptado de [58]).

2.7 – Textura Cristalográfica

Cada grão em um agregado policristalino tem orientação cristalográfica diferente das dos seus vizinhos. Sendo essas diferenças de orientação habitualmente da ordem de dezenas de graus. Muitas propriedades em materiais policristalinos dependem da forma, do tamanho e da orientação dos grãos. Por isso, orientação preferencial pode ser introduzida no material por diversos modos: pela solidificação direcional (gradientes de temperatura durante a solidificação), pela deformação plástica, pela recristalização, pela transformação de fase [59].

Como a noção de textura cristalográfica está associada a policristais, a textura pode ser definida como uma distribuição de orientações dos grãos de um policristal não aleatória, como pode ser observado na Figura 23. Algumas vezes utiliza-se a expressão textura aleatória para significar ausência de orientação preferencial (Figura 24). Na análise de textura, os eixos são representados pelas três direções: de laminação (DL), transversal (DT) e normal (DN).

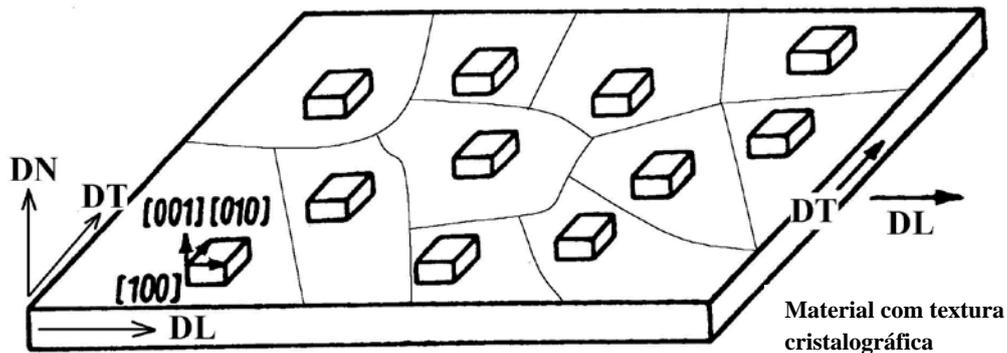


Figura 23 – Material com textura de cubo (Adaptado de [59]).

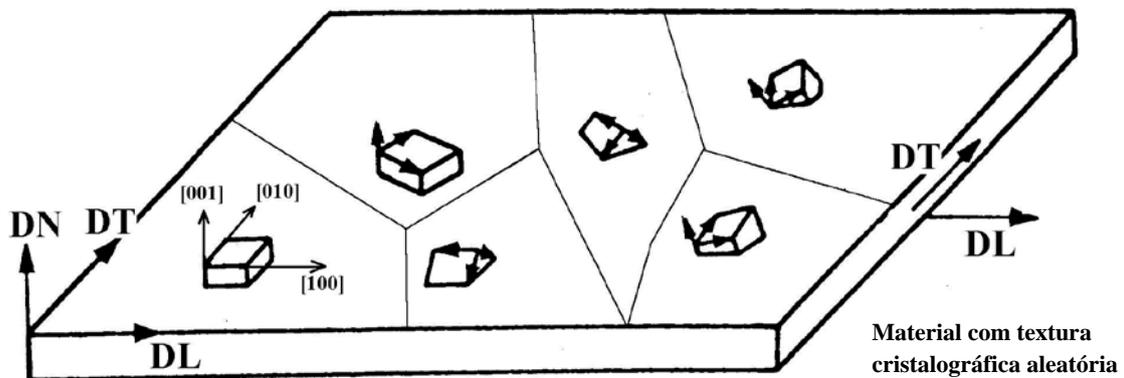


Figura 24 – Material sem textura (Adaptado de [59]).

As texturas de deformação em materiais hexagonais compactos variam em função da razão c/a e dos mecanismos de deslizamento e maclagem operantes. Grande parte desses materiais deslizam somente no plano basal (0001) e nas direções $\langle 1\ 1\ -2\ 0 \rangle$. Contudo, a temperatura da deformação pode tornar operativos sistemas prismáticos $(1\ 0\ -1\ 0)\{1\ 1\ -2\ 0\}$ e piramidais $(1\ 0\ -1\ 1)\{1\ 1\ -2\ 0\}$, como ocorre com Ti, Zr e Hf [59].

O zircônio, que tem baixa relação c/a (todos menores que 1,633), forma textura de laminação com tendência para o deslizamento em outros planos além do (0001) e a maclagem se torna importante mecanismo de deformação.

O desenvolvimento de uma textura cristalográfica durante o processamento termomecânico pode ser dividido em duas partes: a primeira sendo produzida durante a operação de trabalho a quente e a segunda, resultante do trabalho a frio e das etapas de tratamentos térmicos intermediários [4].

Para as ligas de zircônio com aplicação como vareta combustível em reatores nucleares, o controle da textura ocorre, principalmente, nas etapas de processamento termomecânico [41, 50, 60, 61]. A Figura 25 apresenta diferentes orientações idealizadas por Cheadle *et al* [56] para ligas de zircônio utilizando análises de textura cristalográfica por DRX.

No caso de uso em reatores de água pesada, uma forte textura basal radial (C e CB) é desejada para otimizar a resistência ao trincamento retardado pelo hidreto. Enquanto que uma textura basal tangencial (A e AB) é mais favorável em circunstâncias de fluência e de crescimento induzido por radiação [62].

Em reatores de água leve, é desejável que a vareta apresente textura basal radial (C e CB) para que haja anisotropia da resistência mecânica e para resistência ao trincamento por corrosão sobre tensão induzida pelo iodo (I) [62].

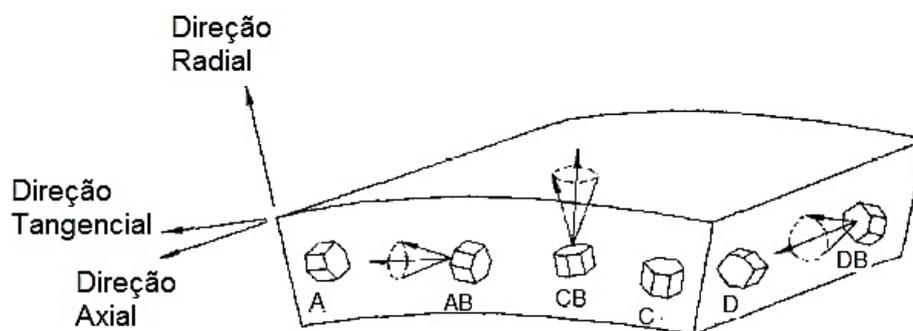


Figura 25 – Diferentes texturas idealizadas por Cheadle et al. (Adaptado de [56]).

2.8 – Danos Causados pelo Hidrogênio

Durante a operação do reator, a reação metal-água na superfície externa da vareta combustível introduz hidrogênio no metal. A captação de hidrogênio é comumente identificada como o maior contribuinte para a redução da resistência à fratura de varetas durante os ciclos de aquecimento dos reatores nucleares [63].

O processo de absorção do hidrogênio, de maneira geral, pode ser dividido em quatro etapas [64]:

- Adsorção física do gás H_2 na superfície metálica;
- Dissociação do H_2 ;
- Penetração através da superfície;
- Difusão no metal.

A absorção de hidrogênio pelas ligas de zircônio causa endurecimento por solução sólida intersticial. O átomo de hidrogênio, por ser muito pequeno, tende a ocupar interstícios da rede cristalina do zircônio (Figura 26). Em geral, o hidrogênio tem preferência pelos sítios tetraédricos para os metais cúbicos de corpo centrado (ccc) e octaédricos para os metais hexagonais compactos (hc) [65].

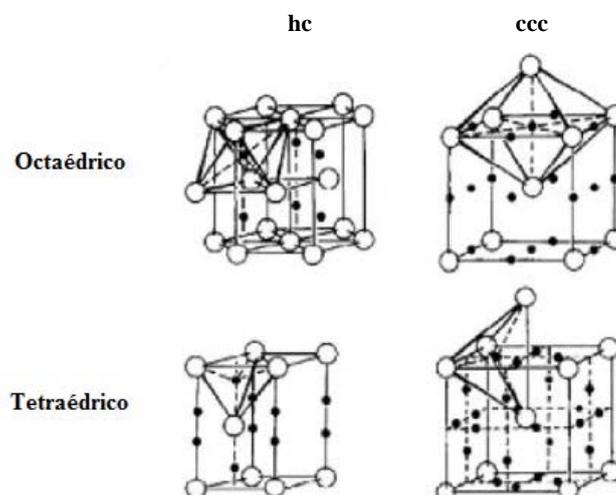


Figura 26 – Locais intersticiais octaédricos e tetraédricos para o hidrogênio na estrutura cristalina hc e ccc. ([65] apud [4]).

No entanto, o hidrogênio absorvido tem uma solubilidade muito limitada em ligas de zircônio, sendo menos que 1 ppm a temperatura ambiente e cerca de 80 ppm a 300°C. Logo, sempre que esse limite é excedido, o hidreto de zircônio é precipitado, conforme diagrama de fases Zr-H apresentado na Figura 27. Como o hidreto é uma fase frágil, a sua presença no material influencia as propriedades mecânicas [66].

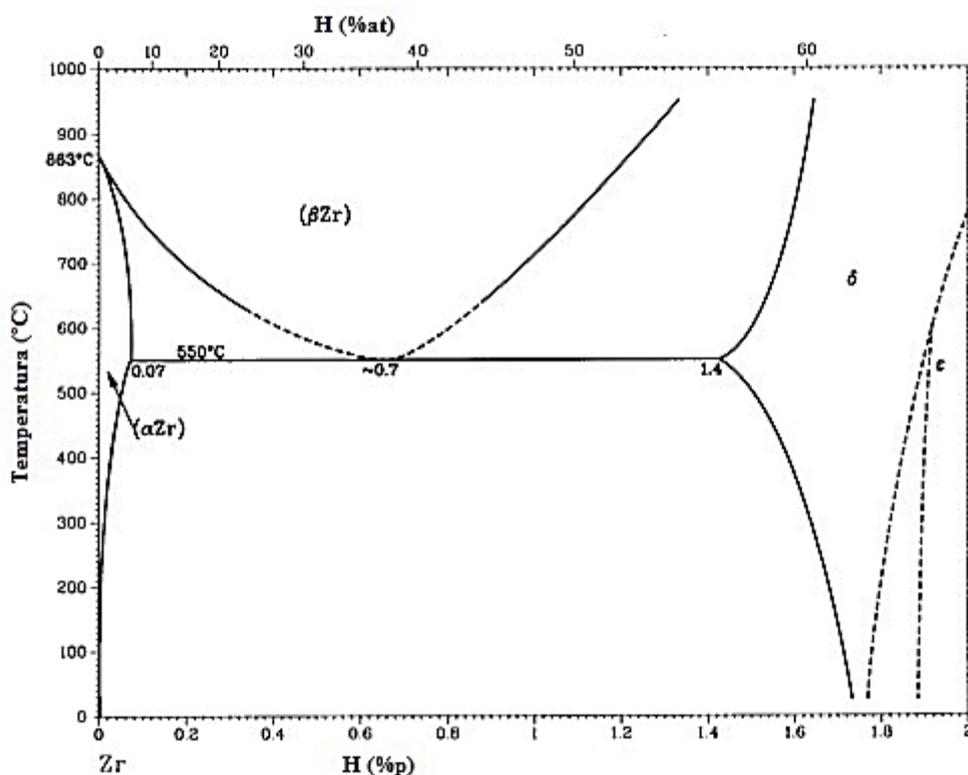


Figura 27 – Diagrama Zr-H (Adaptado de [29]).

O diagrama de equilíbrio de fases mostra duas formas alotrópicas do zircônio: Zr- α (hc) e Zr- β (ccc). Nele podem ser observadas diferentes fases em equilíbrio existentes no sistema Zr-H. Para temperaturas inferiores a 500°C, inicialmente o hidrogênio acomoda-se nos sítios intersticiais da matriz do Zr- α . À medida que a quantidade de hidrogênio aumenta, o limite de solubilidade é atingido e observa-se a coexistência das fases Zr- α e hidretos- δ . A concentração de hidreto- δ aumenta até que ocorra sua transformação total. Concentrações elevadas de hidrogênio favorecem a estequiometria ZrH₂ dos hidretos- ϵ [40].

Como os elementos estruturais presentes no núcleo do reator refrigerado a água se encontram, em geral, submetidos a tensões mecânicas triaxiais, a radiações e ao ataque químico do refrigerante utilizado, o tamanho, a orientação e a quantidade de hidretos na matriz do metal base passam a ser informações fundamentais para avaliar o potencial de degradação desses materiais. Outro aspecto a ser considerado é que a operação contínua de combustíveis falhados pode levar à degradação e induzir a liberação de quantidades adicionais de produtos radioativos para o líquido refrigerante [67].

Um exemplo do efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas de uma liga de Zircaloy-4 pode ser visto na Figura 28. As fractografias da Figura 28 (a) mostram que as amostras sem a presença de hidretos apresentam fratura de aspecto dúctil em todas as condições de ensaio. Em contrapartida, a Figura 28 (b) apresenta a superfície de fratura das amostras contendo hidretos. No teste realizado à temperatura ambiente, é possível observar na superfície de fratura a presença de grandes vazios e trincas secundárias perpendiculares à direção de carregamento. Esses vazios correspondem a hidretos fraturados. A superfície de fratura tem aparência mista com pequenos *dimples* dentro das regiões dúcteis e regiões frágeis, onde ocorreu a fratura do hidreto.

O perfil da fratura ao longo da espessura mostra um aspecto de zig-zag com vazios primários separados por um plano inclinado a cerca de 45° da direção do carregamento principal. A formação de hidretos afeta significativamente os mecanismos de deformação, promovendo o trincamento pela formação de hidreto. Para as amostras testadas a 350°C, quase não se observam hidretos trincados na superfície de fratura. A fragmentação dos hidretos desapareceu a 480°C. Isso pode ser atribuído ao decréscimo da resistência da matriz e um aumento na ductilidade do hidreto com o aumento da temperatura. Similarmente ao material não hidrogenado, as superfícies de fratura do material com a presença de hidretos nas temperaturas de 350°C e 480°C estão repletas de *dimples*.

Por outro lado, os *dimples* são menores e em maior número para amostras com a presença de hidreto do que para materiais não hidrogenados. A reação do hidrogênio com os precipitados $Zr(Fe,Cr)_2$ durante a absorção de hidrogênio pode aumentar o volume de precipitados. Consequentemente, a criação de vazios em torno do $Zr(Fe,Cr)_2$, provavelmente é favorecida nos casos do material sem a presença de hidrogênio [63].

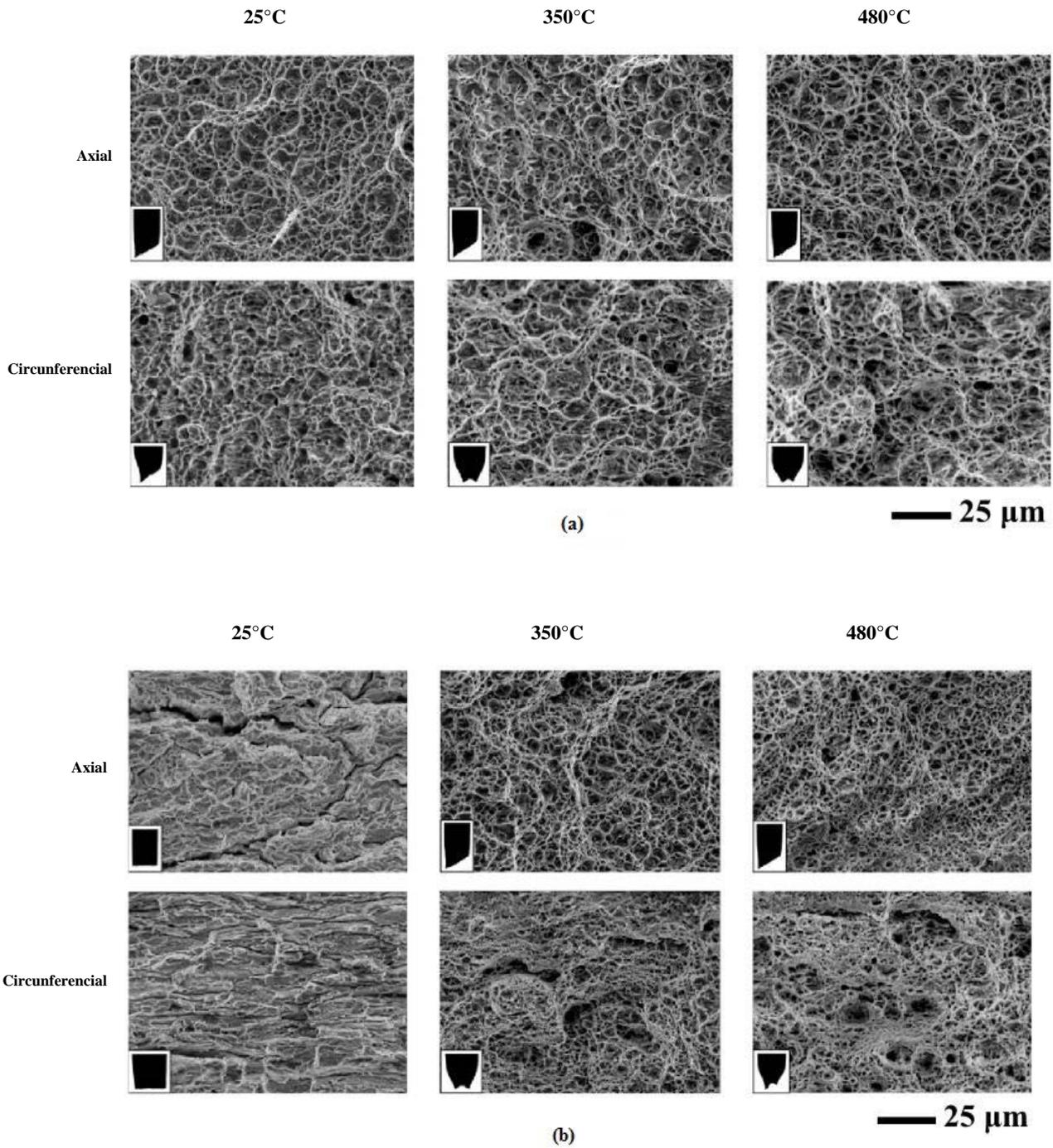


Figura 28 – Superfícies de fratura de amostras tracionadas na direção axial e na direção circunferencial, nas condições (a) sem hidrogênio e (b) hydrogenada a 1200 ppm em peso (Apaptado de [63]).

As fraturas ocorridas em materiais em serviço em função da formação de hidretos podem ser classificadas em dois mecanismos: fragilização por hidretos radiais (*radial hydride embrittlement*) e trincamento retardado pelos hidretos (*delayed hydride cracking*).

2.8.1 – Fragilização por Hidretos Radiais

A precipitação dos hidretos é deletéria às propriedades mecânicas da liga não só pela concentração de hidrogênio na liga, mas também pela distribuição, morfologia e notadamente da orientação dos hidretos em relação à tensão aplicada [68].

A orientação dos hidretos é um dos maiores fatores que determinam o tempo de vida útil das varetas combustíveis. Ela é um resultado da interação de duas forças: a primeira é a orientação induzida pelo processamento termomecânico e a segunda é a orientação inicial, alterada pelo estado de tensões atuantes na matriz de zircônio durante a formação dos hidretos. Hidretos tendem a se formar perpendicularmente à tensão trativa e paralelamente a uma tensão compressiva. Portanto, a orientação dos hidretos nas ligas de zircônio durante a operação é um resultado das tensões atuantes na orientação inicial do componente [69].

A textura final das ligas de zircônio exerce grande influência na orientação dos hidretos. Nas varetas combustíveis, os hidretos tendem a formar placas paralelas ao plano basal com orientação (0002) $\langle uvtw \rangle$. Quando o plano basal está paralelo à superfície dos tubos, as placas de hidreto serão formadas preferencialmente nesta orientação (hidretos circunferenciais), evitando a precipitação dos mesmos na direção da espessura (hidretos radiais).

Os hidretos radiais e circunferenciais são mostrados na Figura 29.

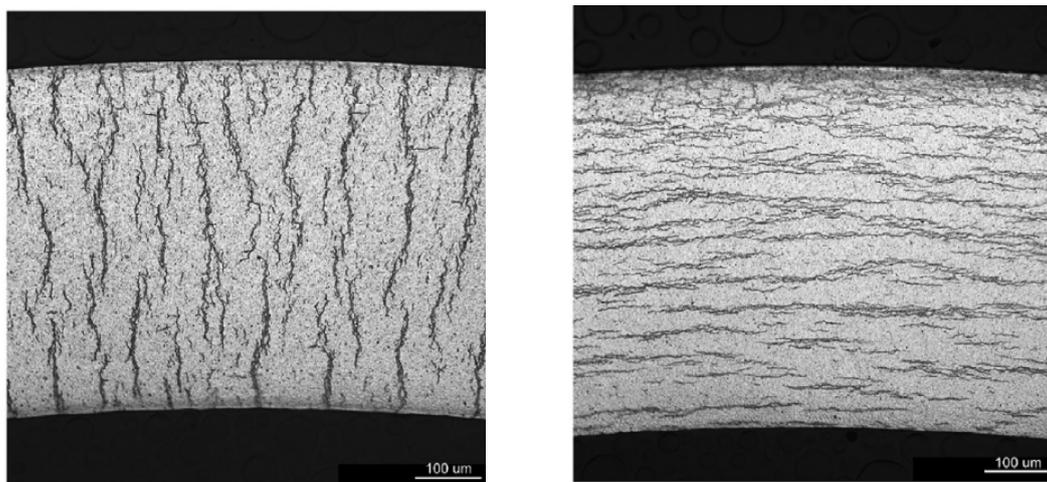


Figura 29 – Orientação dos hidretos no Zircaloy-4 (a) hidretos circunferenciais e (b) hidretos radiais [68].

Os hidretos radiais são extremamente deletérios às propriedades mecânicas. Esses hidretos funcionam como pontos nucleadores de trincas: as trincas partem dos hidretos e, quando orientados radialmente, estas se propagam na espessura do material, levando à fratura prematura do tubo. Como a maioria das tensões são na direção circunferencial, a interface entre os hidretos e a matriz para o último caso (hidretos ao longo da direção radial) levam à fragilização enquanto que os hidretos circunferenciais são comprimidos, reduzindo o problema [19].

A textura desejável seria aquela em que a maior parte dos polos basais (0001) $\langle uvtw \rangle$ ou (0002) $\langle uvtw \rangle$ estivessem paralelos à superfície do tubo e, que resultasse na precipitação de hidretos orientados preferencialmente na direção circunferencial [37].

2.9 – Requisitos para Utilização das Ligas de Zircônio na Indústria Nuclear

A maior preocupação da área nuclear é, sem sombra de dúvidas, a segurança de um reator nuclear durante a sua operação. A escolha de materiais para utilização nesse tipo de ambiente recai sobre aqueles que além de boas propriedades mecânicas e estruturais ofereçam também um alto grau de confiabilidade em serviço, onde qualquer falha pode tomar proporções de um grave acidente [70].

Então as ligas de zircônio precisam completar alguns requisitos para que seu uso em reatores nucleares possa ser autorizado e seguro. Os requisitos são de propriedades mecânicas, resistência à fluência, composição química, resistência à corrosão, absorção de nêutrons e propriedades metalúrgicas (microestrutura, tamanho de grão, textura, etc.).

De acordo com a norma ASTM B351-13 [71], as propriedades mecânicas devem estar dentro dos valores apresentados pela Tabela 8 e quando na condição recozida, pelo menos 90% de fração recristalizada (recozimento total). Na classe R60901, tubos com tamanho menor do que 25 mm devem ser trabalhadas a frio. Para maior que 25 mm, os tubos devem estar na condição recozida.

Tabela 8 – Propriedades Mecânicas do Material Recozido Testado na Direção Longitudinal (Adaptado de [71]).

Classe	Condição	Temperatura	Tensão de Ruptura, min (MPa)	Tensão Limite de Escoamento, min (MPa)	Alongamento em 50 mm, min (%)
R60001	Recozido	Ambiente	290	140	18
R60802	Recozido	Ambiente	415	240	14
R60802	Recozido	316°C	215	105	24
R60804	Recozido	Ambiente	415	240	14
R60804	Recozido	316°C	215	105	24
R60901	Trabalhado a frio	Ambiente	510	345	10
R60901	Recozido	Ambiente	450	310	15

O Zr puro está dentro da classe R60001, a liga Zircaloy-2 (Zr-1,5Sn-0,15Fe-0,05Ni-0,10Cr) na classe R60802, a Zircaloy-4 (Zr-1,5Sn-0,24Fe-0,10Cr) na classe R60804 e as ligas de zircônio e nióbio (Zr-2,5Nb, Zr-1Nb e Zr-2,5Nb-0,5Cu) na classe R60901.

A norma ASTM B811-13 [72], além dos da ASTM B351-13, solicita para as classes R60802 e R60804 os seguintes requerimentos:

- Tamanho de grão: igual ou mais fino que microgrão ASTM n° 7;
- Resistência à corrosão: de acordo com a norma ASTM G2/G2M-06;
- Textura da superfície interna e externa: de acordo com ANSI B46.1 ou equivalente nacional ou internacional;
- Variações dimensionais: diâmetro interno ou externo, 60,05 mm; espessura da parede, 60,08 mm; e comprimento, 60,76 mm.

Nikulina *et al* [25] estudaram as propriedades de corrosão e mecânicas da liga Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe, desenvolvida na Rússia, e da liga Zr-1Nb. Na Tabela 9 estão os resultados encontrados a partir de ensaios de tração uniaxial e ensaio de explosão.

Tabela 9 – Propriedades dos Tubos (Adaptado de [25]).		
Propriedades	Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe	Zr-1Nb
	Temperatura Ambiente	
Propriedades do Ensaio de Tração		
Tensão Limite de Escoamento (MPa)	300	209
Tensão Limite de Resistência à Tração (MPa)	480	380
Alongamento (%)	33	35
Propriedades do Teste de Explosão		
Tensão Limite de Resistência do Aro (MPa)	600	525
Alongamento Circunferencial Total (%)	45	51
Razão Contração Deformação	2,3	2,2
	300°C	
Propriedades do Ensaio de Tração		
Tensão Limite de Escoamento (MPa)	160	112
Tensão Limite de Resistência à Tração (MPa)	280	209
Alongamento (%)	38	38
Propriedades do Teste de Explosão		
Tensão Limite de Resistência do Aro (MPa)	340	285
Alongamento Circunferencial Total (%)	50	51
	400°C	
Propriedades do Ensaio de Tração		
Tensão Limite de Escoamento (MPa)	150	98
Tensão Limite de Resistência à Tração (MPa)	250	196
Alongamento (%)	35	38

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais estudados no presente trabalho e o método experimental utilizado.

3.1 – Materiais

Os materiais de estudo deste trabalho são ligas de Zr. A principal liga é a que está sendo desenvolvida na COPPE/UFRJ, denominada ZirBrasil-2 (ZB-2) de composição Zr-0,8Nb-X-Z onde X e Z são elementos, que tem como base a liga Zr-1Nb com adição de outros elementos de liga. Além da ZB-2, as ligas com composições comerciais Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (% em peso) também foram estudadas com objetivo de comparação.

As ligas com composições comerciais foram obtidas a partir da refusão de varetas cedidas pela INB. A Tabela 9 apresenta as características dos elementos utilizados na produção da liga ZB-2.

O zircônio utilizado para fusão da liga ZB-2 é de qualidade nuclear, com elevado grau de pureza, principalmente com baixa concentração de háfnio.

Tabela 9 – Características dos elementos utilizados.

Elemento	Fabricante	Forma	Pureza (%)
Zircônio	Doador pela INB	Pedaços metálicos	99,99
Nióbio	Doador pela CBMM	Fitas	99,70
X	Alfa Aesar	Pó prensado	99,95
Z	-	Barra	99,90

Os elementos de liga propostos foram adicionados para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, através do endurecimento por precipitação, sem detrimento das outras propriedades, principalmente a transparência aos nêutrons.

3.2 – Métodos Experimentais

3.2.1 – Fusão das Amostras

Todas as ligas foram fundidas no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da COPPE/UFRJ em um forno a arco elétrico Bühler modelo AM-VARIO 400 com atmosfera de argônio apresentado na Figura 30.



Figura 30 – Forno a arco Bühler AM-VARIO 400 [4].

As varetas utilizadas nas refusões foram cortadas em pedaços menores. Esses pedaços e os elementos químicos foram pesados em balança com precisão de 0,1 mg.

Antes da fusão, foram realizadas três etapas de purga. No final das três etapas, a carga foi deixada com atmosfera de 200 mbar de argônio. Uma moeda de zircônio foi fundida antes da carga para que oxigênio restante na câmara fosse capturado a partir da formação de óxido, diminuindo ainda mais a quantidade de oxigênio disponível durante a fusão das lingotes e evitando a oxidação dos mesmos. Os parâmetros da fusão foram: corrente entre 100 e 200 A.

Foram obtidos lingotes com dimensões de 9 x 13 x 100 mm (e x l x c) e peso de 60 g, aproximadamente. As perdas após fusão são menores do que 1%. A Figura 31 apresenta a foto de um lingote obtido.



Figura 31 – Primeiro lingote da liga Zr-1Nb obtido após fusão.

Para todas as amostras, houve entre 4 e 6 etapas de refusão para melhor homogeneização dos elementos de liga.

3.2.2 – Processamento Termomecânico

Após a fusão, os lingotes foram submetidos à rota de processamento termomecânico segundo a Figura 32. Não foi possível realizar a tempera no campo β antes da laminação a quente. O resfriamento após tratamento térmico foi feito no forno. O tratamento térmico de 600°C por duas horas foi escolhido baseando-se na literatura [48, 73-75] e em trabalhos anteriores [4, 76, 77] com o objetivo de se obter uma estrutura totalmente recristalizada com grãos equiaxiais de Zr- α e precipitados de Nb- β dispersos na matriz e nos contornos de grão.

Rota de Processamento Termomecânico

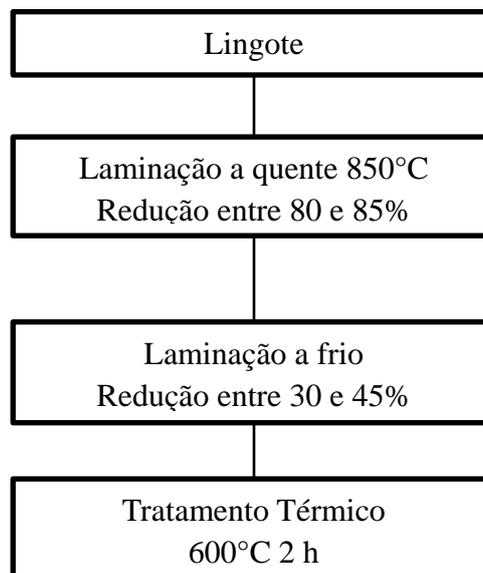


Figura 32 – Rota de processamento termomecânico.

As laminações foram realizadas no laminador FENN 150 – HARTFORD, CONN, HORSBURGH E SCOTT (Figura 33) do Laboratório de Tratamento Termomecânico do DEMM da COPPE/UFRJ. As amostras tratadas termicamente foram encapsuladas sob vácuo em quartzo para evitar oxidação.

A laminação a quente foi realizada em etapas com aquecimento intermediário. Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe foram três, na primeira etapa foram realizadas quatro reduções de 1,5 mm, na segunda, duas de 1 mm e na terceira, 2 de 1 mm. Para a Zr-1Nb foram duas, com três de 1,5 mm e depois mais quatro de 1 mm. Para a ZB2 foram três etapas, quatro de 1,5 mm, quatro de 0,5 mm e três de 0,5 mm.

A laminação a frio foi realizada em apenas uma etapa. Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, foram dois passes de 0,3 mm, da liga Zr-1Nb foram três passes de 0,2 mm e da ZB2 foram duas de 0,2 mm.



Figura 33 – Laminador FENN 150.

Essa rota de processamento termomecânico tem como objetivo obter uma microestrutura desejada para aplicação nuclear, com boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio.

Na etapa de laminação a quente, o lingote foi ao forno três vezes até atingir o grau de redução final. Após laminação a frio foram obtidas chapas com poucas trincas nas bordas e bom aspecto superficial. Foram obtidas chapas ao invés de tubos devido á disponibilidade de equipamentos para processamento termomecânico.

3.2.3 – Caracterização

3.2.3.1 – Análise Microestrutural e Subestrutural

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliação da microestrutura e subestrutura, considerando suas propriedades como morfologia, orientação, tamanho e distribuição dos grãos e dos precipitados. A amostra para MET precisa ter 3 mm de diâmetro e precisa de uma preparação específica para que haja a transmissão dos elétrons. Os discos obtidos por eletroerosão a partir de uma região central do lingote laminado foram lixados até ficarem com espessura entre 70 e 90 nm. Essas amostras passam por uma etapa de ataque eletrolítico de duplo jato, onde as amostras sofrem desgaste em ambos os lados até que seja detectado um furo na amostra. Nessa etapa foi utilizado o equipamento Tenupol-3 da Struers do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ com a solução de 9% de ácido perclórico e 91% de ácido acético a 12°C.

Alternativamente ao EDS do MET, um mecanismo utilizado é a imagem de contraste de massa atômica gerada pelo campo escuro anular de alto ângulo no modo de varredura do MET. A técnica denominada *High Angle Annular Dark Field* (HAADF), utiliza um detector de varredura do MET com um raio interno maior (detector HAADF), para coletar elétrons que não foram difratados segundo a Lei de Bragg. Essa imagem apresenta pouco ou nenhum efeito da difração e sua intensidade é aproximadamente proporcional ao quadrado da massa atômica, o que faz com que essa técnica seja ideal para reconstrução tomográfica, gerando um forte contraste que possui uma completa relação monoatômica com a espessura.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise das superfícies de fratura após ensaio de tração com e sem hidrogênio. Portanto, não houve nenhuma preparação para a análise. Logo após o ensaio de tração, as superfícies foram recobertas com esmalte para evitar oxidação, que foi retirada momentos antes da análise no MEV.

Foram utilizados o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460 (Figura 34) com voltagem de 20 kV no modo retroespalhado e o microscópio eletrônico de transmissão Titan™ G2 80-200 (Figura 35) com voltagem de 200 kV, ambos do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ.



Figura 34 – MEV JEOL JSM 6460 (COPPE/UFRJ) [78].

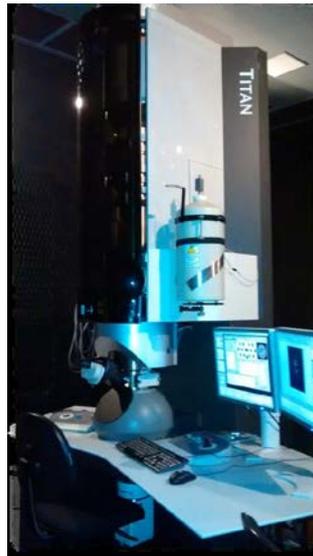


Figura 35 – MET Titan™ G2 80-200 (COPPE/UFRJ) [78].

3.2.3.2 – Ensaios Mecânicos

A influência de hidrogênio foi avaliada através de ensaio de tração uniaxial em amostras com e sem hidrogênio, utilizando-se a máquina EMIC 100 kN disponível no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) da COPPE/UFRJ. A velocidade do ensaio foi de 0,15 mm/min, com taxa de deformação na ordem de 10^{-5} s^{-1} .

Os corpos de prova (Figura 36) com 75 mm de comprimento foram confeccionados segundo a norma ASTM E8-15. A preparação para a hidrogenação gasosa constitui em lixar e polir previamente. As amostras foram então colocadas em autoclave com atmosfera de 10 bar de hidrogênio a 320°C por 48 h.



Figura 36 – Corpo de prova tração da liga Zr-1Nb após tratamento térmico.

As superfícies de fratura também foram analisadas no MEV, a fim de se obter as fractografias e reconhecer o tipo de fratura.

3.2.3.3 – Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para determinação de fases presentes. Os ensaios de difração foram realizados em difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais, com monocromador de grafite e radiação de cobre Cu-K α onde o comprimento de onda é $\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$.

Todos os resultados de difração foram comparados com os difratogramas obtidos do Pearson's Handbook [79] utilizando-se o programa Powdercell.

3.2.3.4 – Ensaio de Polarização

O ensaio de polarização foi realizado utilizando-se o potenciostato modelo PGSTAT100N da Autolab disponível no Laboratório PROPMEC da COPPE/UFRJ (Figura 37). O ensaio foi realizado entre -2 e 2 V a uma taxa de 600 mV/h com um passo de

0,0003 V em solução de 0,0005 M LiOH com pH 10, aproximadamente. A região catódica foi medida antes da anódica, para evitar a influência da oxidação na medida.

A solução escolhida foi pelo fato de que hidróxido de lítio é adicionado ao líquido refrigerante para controlar o pH em reatores do tipo PWR, pois um líquido refrigerante levemente alcalino reduz a taxa de corrosão dos materiais estruturais (aço inoxidável e ligas de níquel) no circuito de transporte de calor primário, inibindo assim a deposição de produtos da corrosão na parede da vareta combustível [17].



Figura 37 – Potenciosatatos utilizados para o ensaio de polarização.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrosão (j_{corr}) foram obtidos a partir do gráfico de polarização, exemplificado na Figura 38. A resistência de polarização linear (R_p) é obtida através da equação 1 [80].

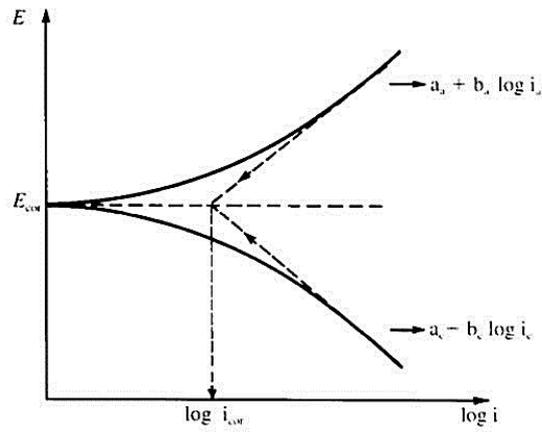


Figura 38 – Representação gráfica da lei de Tafel [81].

$$R_P = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta j_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad \text{equação 1}$$

onde, B é a constante de resistência de polarização empírica que pode ser associada às constantes anódica (b_a) e catódica (b_c) de Tafel através da equação 2.

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad \text{equação 2}$$

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Fusão e Processamento das Amostras

Durante a primeira fusão da ZB-2 houve projeção de material, acarretando na perda de parte da carga, impedindo assim a utilização desse lingote. Em função da forma de disposição dos elementos que compõem a carga, acredita-se que a projeção durante a fusão foi do elemento Z, tornando-se necessário reavaliar o método de fusão.

Foram realizadas análises utilizando o software Thermocalc® para avaliar a possibilidade de realização de co-fusões de elementos para reduzir a possibilidade de perda de elementos de liga. A Figura 39 mostra um exemplo de diagrama binário do Zr-Z utilizado para identificar as fases formadas pela mistura destes elementos. O objetivo era realizar uma fusão de elementos que formassem compostos mais estáveis, permitindo assim a posterior fusão de toda a liga sem que ocorresse a perda dos elementos. É possível ver que há a formação de uma fase intermetálica entre o zircônio e o elemento Z. Portanto, a primeira etapa da co-fusão foi fundir parte do zircônio com Z para garantir que quase todo Z estivesse na fase intermetálica, já que o limite de solubilidade de Z no zircônio α é de 0,00085% a 25°C.

As fusões seguintes foram realizadas em três etapas de co-fusões: a primeira etapa consistiu na fusão dos elementos Zr e Z, a segunda etapa, em fundir outra parte do zircônio com nióbio e o elemento X e a terceira e última etapa foi fundir os dois lingotes anteriores com o restante do zircônio puro. Não foram observadas projeções ou perdas de material. As proporções de cada etapa de fusão foram definidas com base nos diagramas de fase, mas, em função da patente em andamento para esta liga, as proporções não podem ser divulgadas. Após a obtenção de um lingote com todos os elementos previstos na composição original, foram realizadas refusões para garantir a homogeneização da composição.

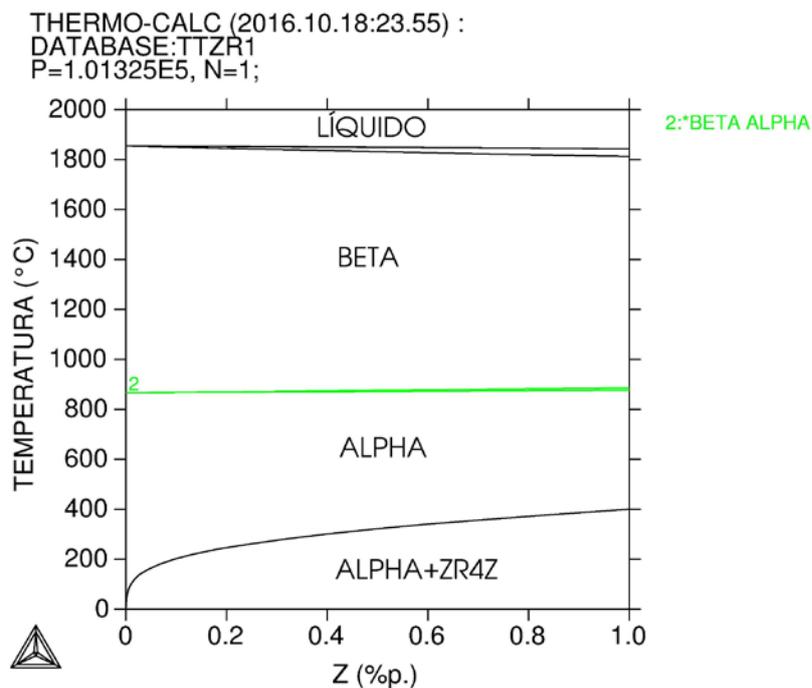


Figura 39 – Diagrama de fase Zr-IZ.

Em relação ao processamento mecânico, tanto na etapa de laminação a quente quanto na etapa de laminação a frio, não foram observadas trincas ou quaisquer outros defeitos superficiais durante ou após processamento, que impedissem ou comprometessem a utilização da chapa laminada. Em função da grande deformação imposta ao lingote, pequenas trincas laterais foram observadas, sendo a cabeça, cauda e as laterais descartadas para a retirada de amostras. Esses resultados indicam a facilidade de processamento desta liga, sendo este um dos requisitos para o desenvolvimento de uma vareta combustível. A Figura 40 mostra uma parte da chapa produzida da liga ZB-2 após tratamento térmico.



Figura 40 – Peça da chapa da liga ZB-2 após tratamento térmico.

4.2 – Caracterização

4.2.1 – Análise Microestrutural e Subestrutural

A caracterização da microestrutura da liga ZB-2 após tratamento térmico foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 41 apresenta a microestrutura da liga ZB-2, onde é possível observar a presença de grãos equiaxiais com tamanho médio de 800 nm com a presença de pequenos precipitados Nb- β com tamanho de 71 nm, aproximadamente, o que, segundo Banerjee e Mukhopadhyay [17], caracteriza uma estrutura parcial ou totalmente recristalizada. Há também alguns grãos maiores e não equiaxiais que recristalizaram antes e coalesceram.

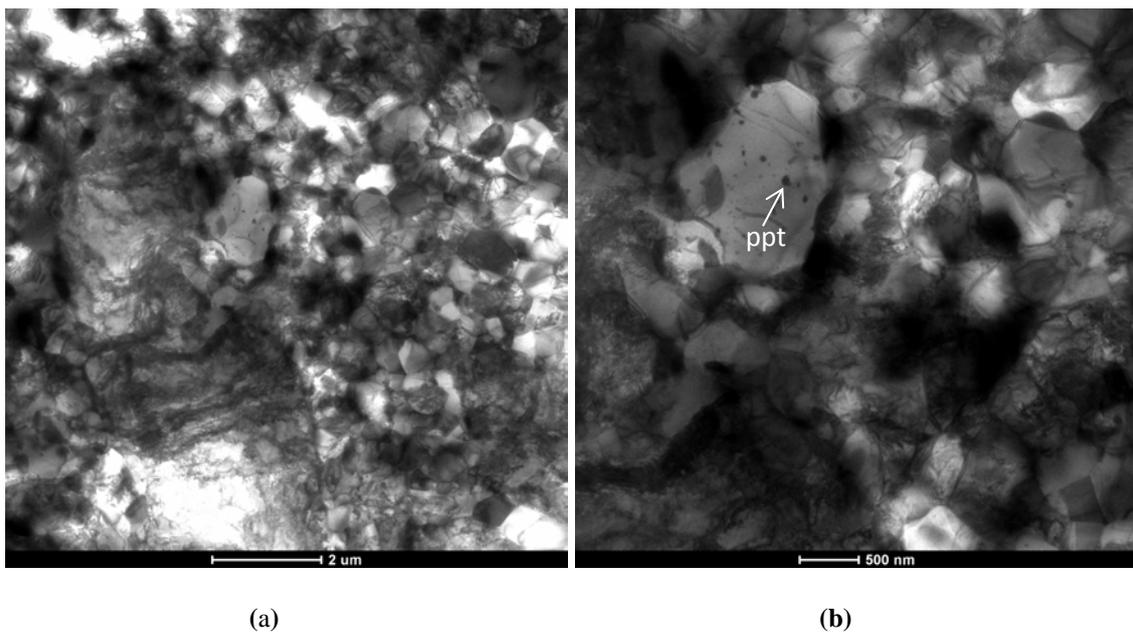


Figura 41 – Imagem de MET da liga ZB-2 onde pode ser observada a presença de grãos equiaxiais (a) e precipitados no interior dos grãos maiores (b).

A Figura 42 apresenta uma micrografia da mesma liga em maior aumento, onde observa-se uma fina precipitação de fase Nb- β no interior do grão além de um precipitado coalescido, assim como foi observado por Neogy *et al.* [58], Stepanova *et al.* [82] e Tian *et al.* [48]. Esses precipitados medem menos do que 10 nm e são responsáveis pelo aumento da resistência, condição desejada para as ligas de Zr para aplicação

nuclear [48, 58, 82]. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão validam a escolha do processamento termomecânico feito neste trabalho, uma vez que a microestrutura obtida é similar àquelas presentes na literatura [48, 58, 82] para as ligas comerciais, apesar das diferenças entre as rotas de processamento comerciais e a utilizada no presente trabalho.

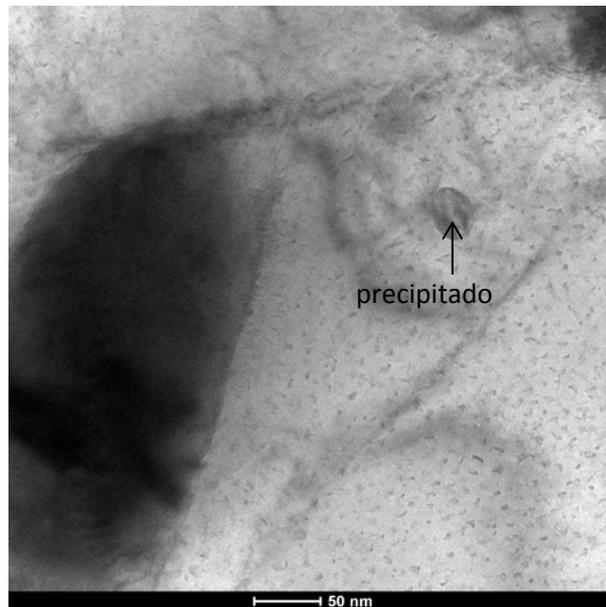


Figura 42 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão para a liga ZB-2 mostrando a existência de precipitados finos no interior do grão e o detalhe de um precipitado já coalescido.

Na Figura 43 é possível observar uma região da liga ZB-2 com a existência de precipitados coalescidos com 250 nm, aproximadamente. Esta imagem foi utilizada para a realização de análise de EDS na região do precipitado e na matriz, conforme Figuras 44 e 45. Os dois espectros mostram a existência do Zr e do elemento de liga X proposto neste trabalho, sendo que a análise do precipitado mostra a presença de Nb, confirmando que esta é uma fase rica neste elemento. Tanto na matriz quanto no precipitado, não foi possível identificar Z, provavelmente em função da sua baixa quantidade adicionada. O cobre identificado em ambos os espectros se deve ao material do porta amostra do MET.

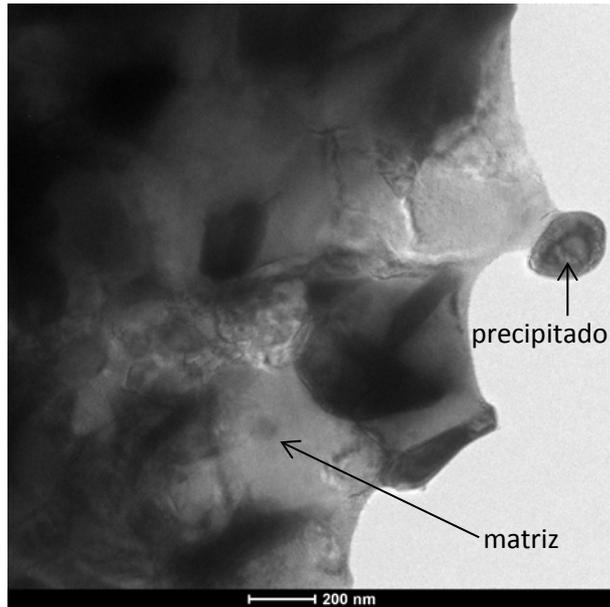


Figura 43 – Imagem de MET da liga ZB-2 utilizada para análises de EDS.

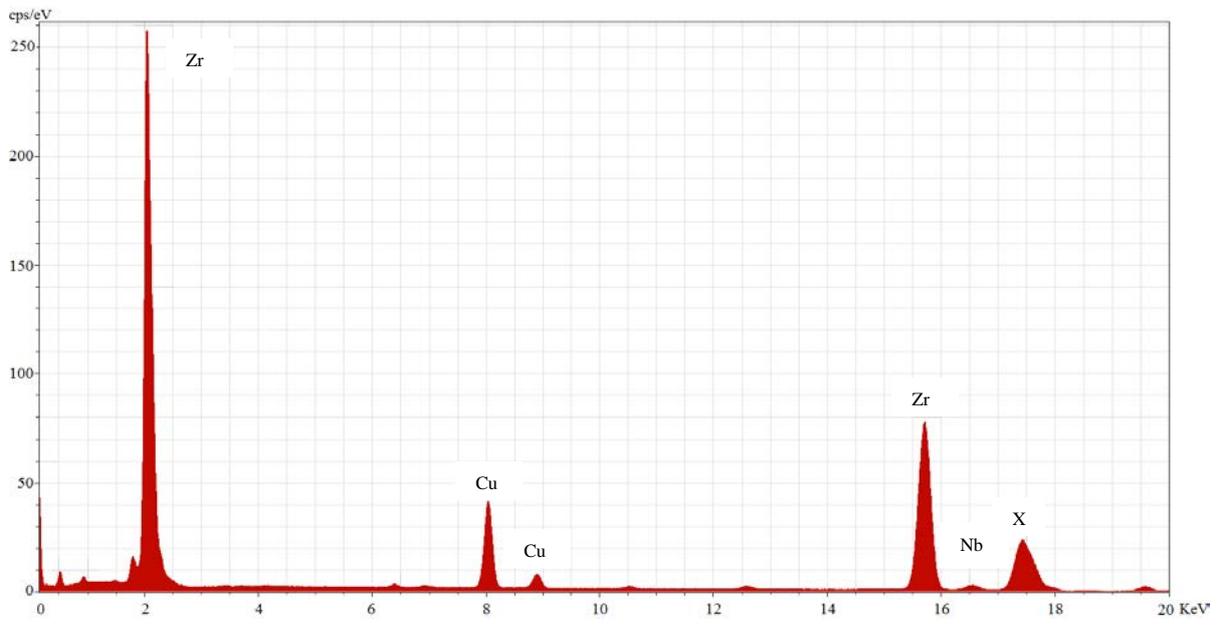


Figura 44 – Espectro EDS do precipitado na liga ZB-2.

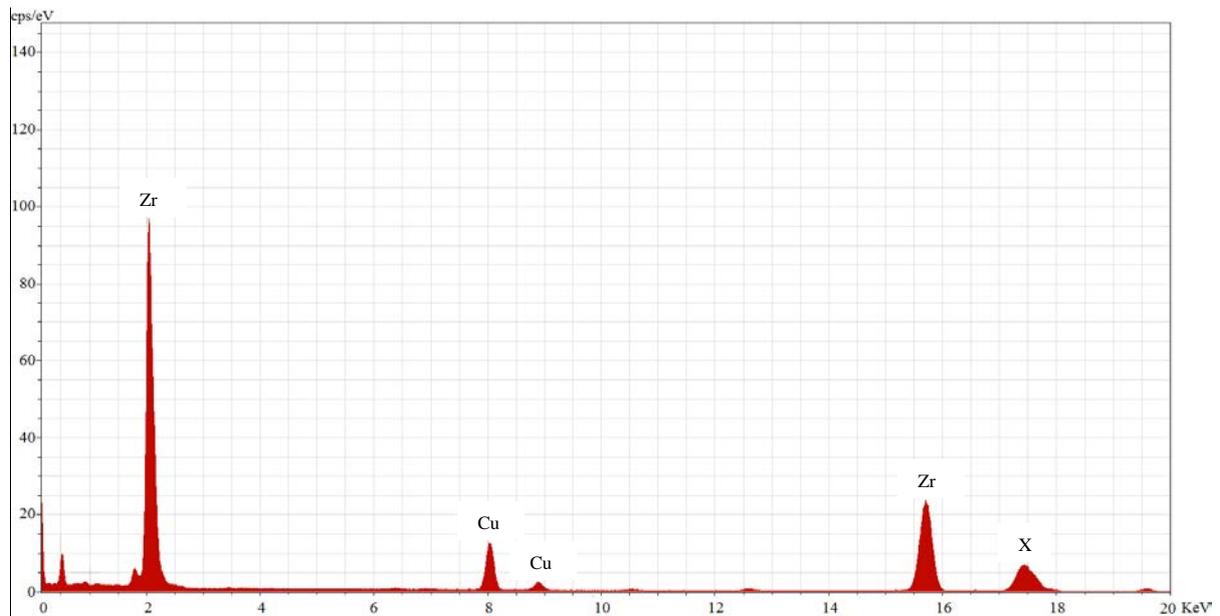


Figura 45 – Espectro EDS da matriz da liga ZB-2.

Uma das ferramentas disponíveis no MET utilizado neste trabalho é o mapeamento de elementos, que permite identificar a distribuição de elementos. Na Figura 46 são apresentados os mapas dos elementos Zr, Nb, X e Z. No mapeamento, é possível perceber que o zircônio e os elementos X e Z estão dispersos pela matriz e pelos precipitados. Já o nióbio, está mais concentrado nos precipitados. Como o nióbio é β estabilizador e foi adicionado à liga justamente para favorecer a precipitação da fase β , esse comportamento era não só esperado, mas também desejado, principalmente para conferir boas propriedades mecânicas à liga. O tamanho médio dos precipitados e da matriz na Figura 46 são 300 e 800 nm, respectivamente.

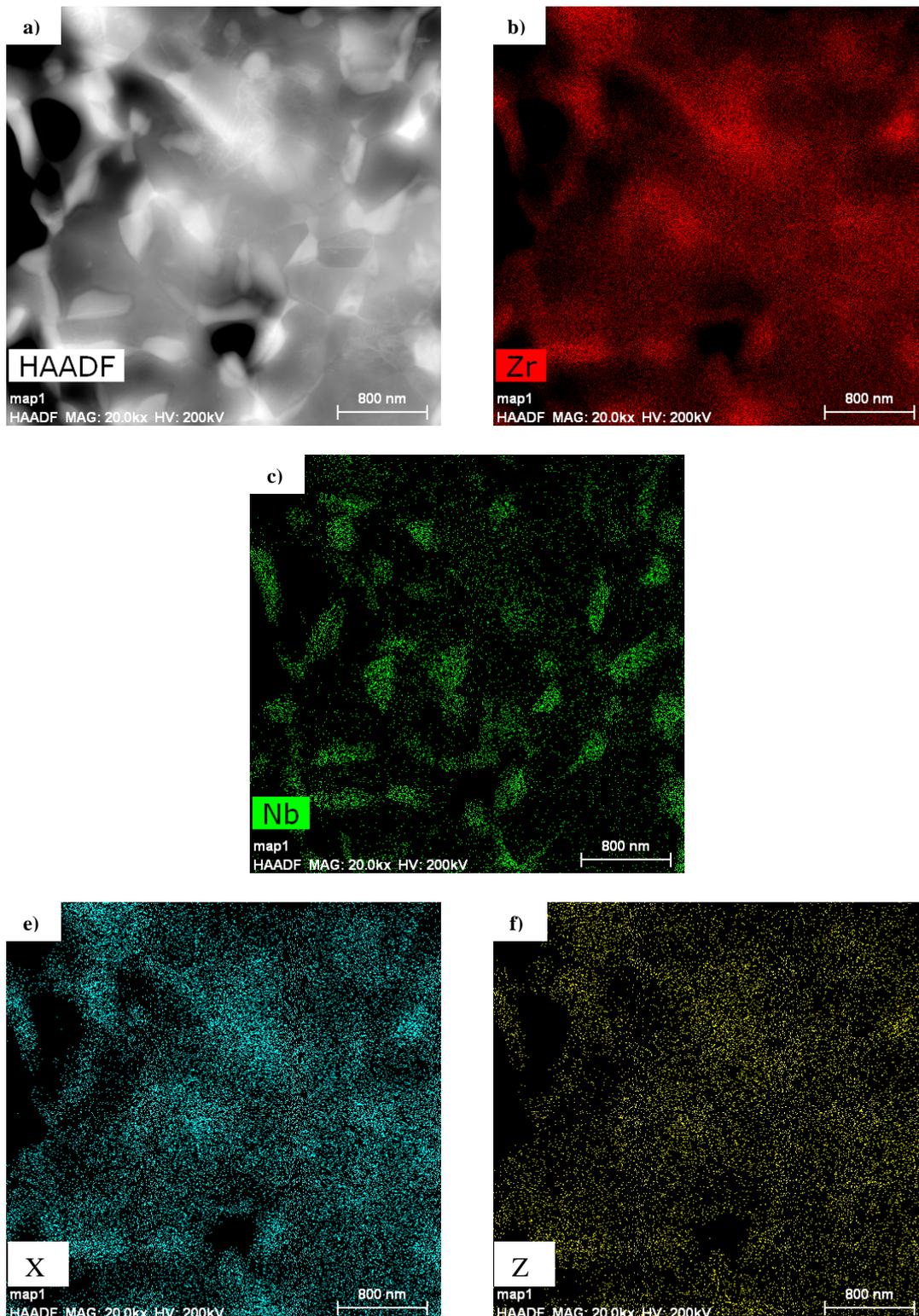


Figura 46 – MET HAADF (a) da liga ZB-2 tratada termicamente, onde as partes mais claras são os precipitados, (b) mapa de distribuição do zircônio, (c) mapa de distribuição do nióbio, (d) mapa de distribuição de X e (e) mapa de distribuição de Z.

Ribeiro *et al.* [76] e Ahmmed *et al.* [83] encontraram mesmo comportamento em ligas de zircônio. O nióbio apresentava-se em maior concentração nos precipitados de Zr- β e em menor quantidade disperso pela matriz em solução sólida.

Comparando-se os resultados do mapeamento de elementos com o EDS, foi possível identificar a distribuição dos elementos Zr, Nb e X presentes na liga no entanto, para o elemento Z, não identificado pelo EDS, será necessário a realização de outras caracterizações para confirmar a sua presença na liga uma vez que a quantidade adicionada é menor do que a resolução confiável do equipamento de análise.

O tamanho e distribuição dos grãos da fase α obtida no presente trabalho foi semelhante ao encontrado por Stepanova *et al.* [82] que realizou processamento na liga Zr-1Nb para obter uma estrutura com grãos ultrafinos. Além disso, o tamanho de grão médio foi menor do que o obtido por Chen *et al.* [84], para a mesma liga. Gabriel [37] encontrou tamanho de grão e distribuição semelhante em ligas comerciais de Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. Os elementos β estabilizadores adicionados à liga favorecem a precipitação de Nb- β , o que provoca o refino de grão. Já os elementos α estabilizadores, ficando em solução sólida na matriz, foram adicionados para melhorar a resistência à corrosão e a fragilização pelo hidrogênio, inibindo ou retardando a formação de hidretos.

4.2.2 – Difração de Raios-X

Na Figura 47 é apresentado o difratograma obtido para a liga ZB-2 após a fusão e na Figura 48, após laminação a frio. As Figuras 49, 50 e 51 apresentam os difratogramas das ligas ZB-2, Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após tratamento térmico, respectivamente. Todos os picos encontrados são característicos do Zr- α . Não foram observados picos que caracterizassem os precipitados observados no microscópio eletrônico de transmissão. Essa ocorrência pode ser explicada em função da baixa fração volumétrica dos precipitados, sendo este comportamento observado anteriormente por Pushilina *et al.* [85] e Chun *et al.* [86]. Picos característicos dos precipitados de Nb- β só foram identificados por DRX com radiação sincrotron por Béchade *et al.* [87].

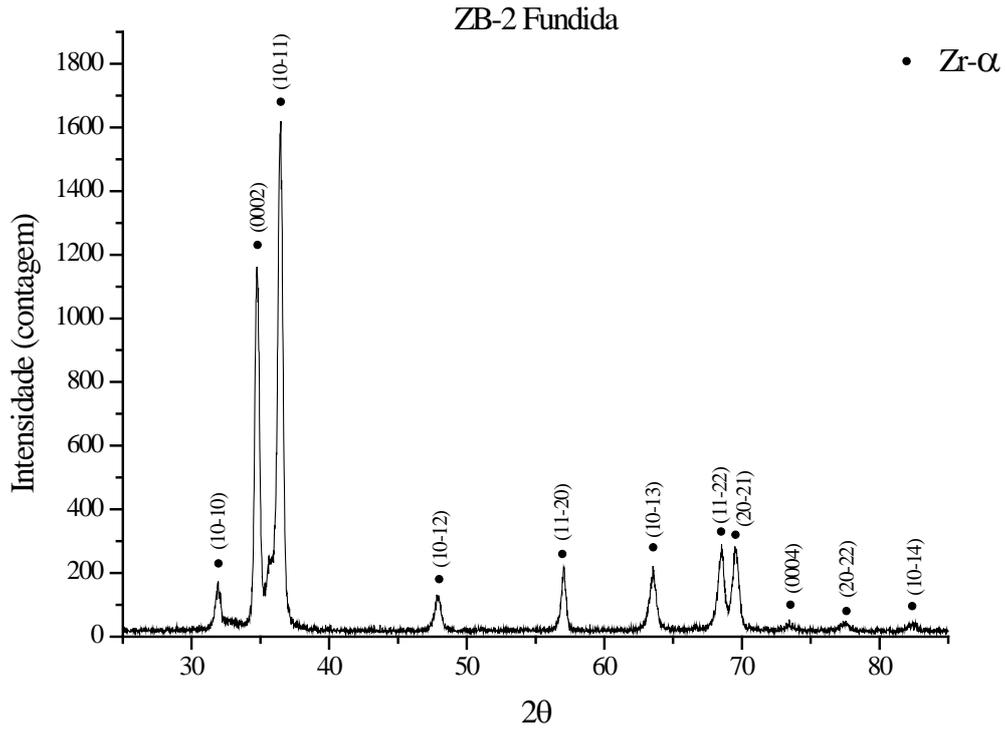


Figura 47 – Difratoograma da liga ZB-2 após a fusão.

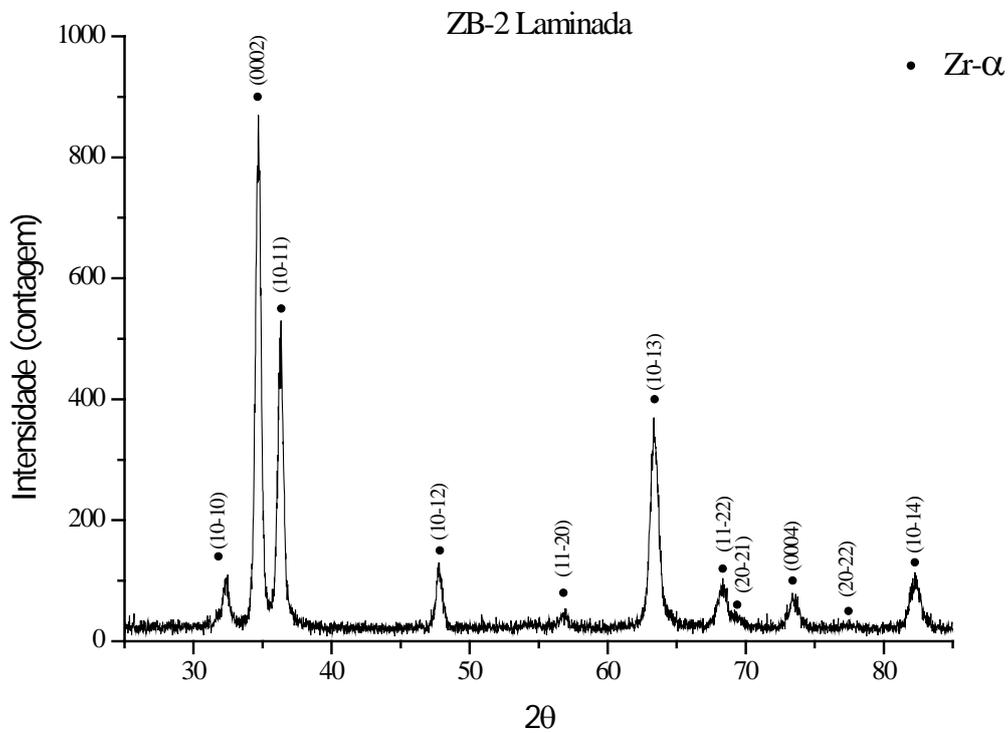


Figura 48 – Difratoograma da liga ZB-2 após laminação a quente.

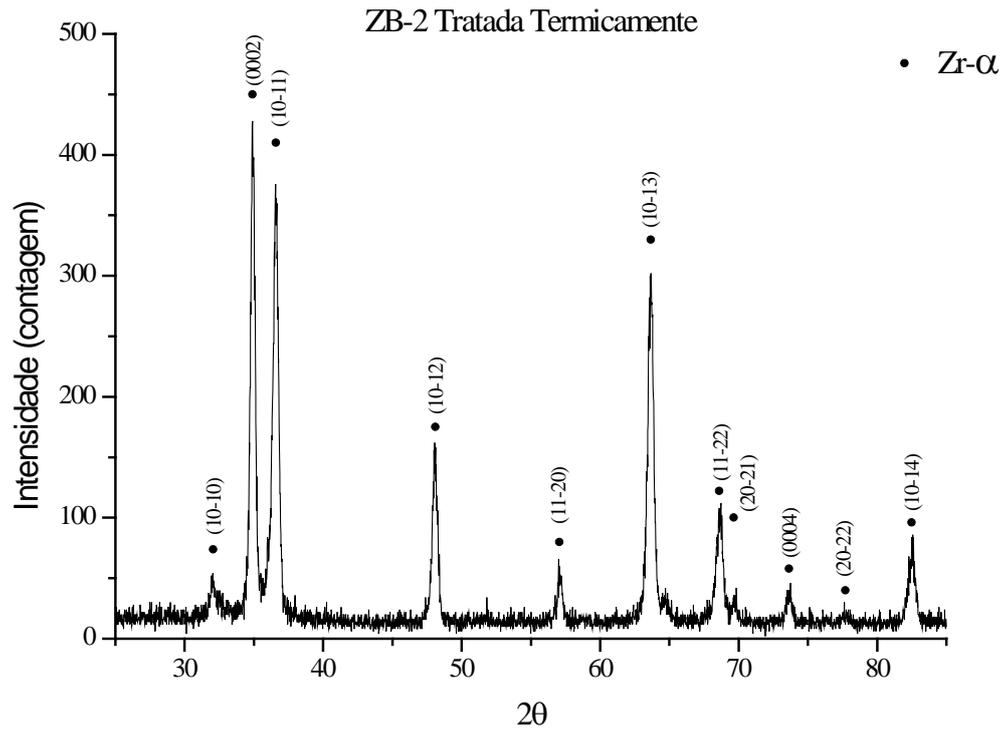


Figura 49 – Difratoograma da liga ZB-2 após tratamento térmico em 600°C por 2h.

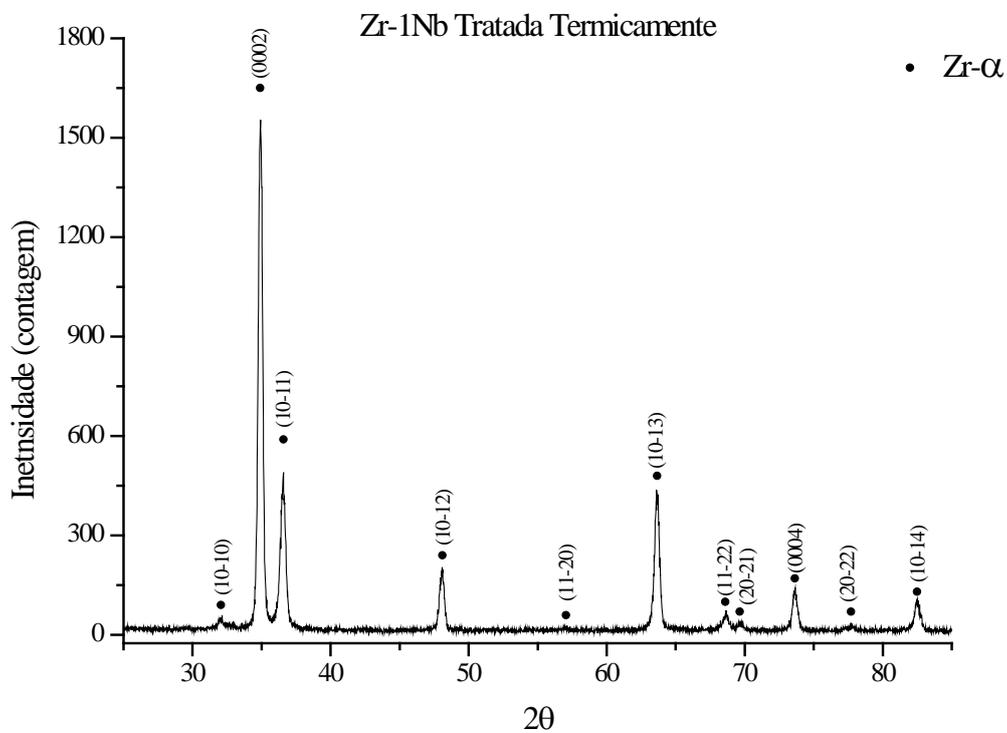


Figura 50 – Difratoograma da liga Zr-1Nb após tratamento térmico em 600°C por 2h.

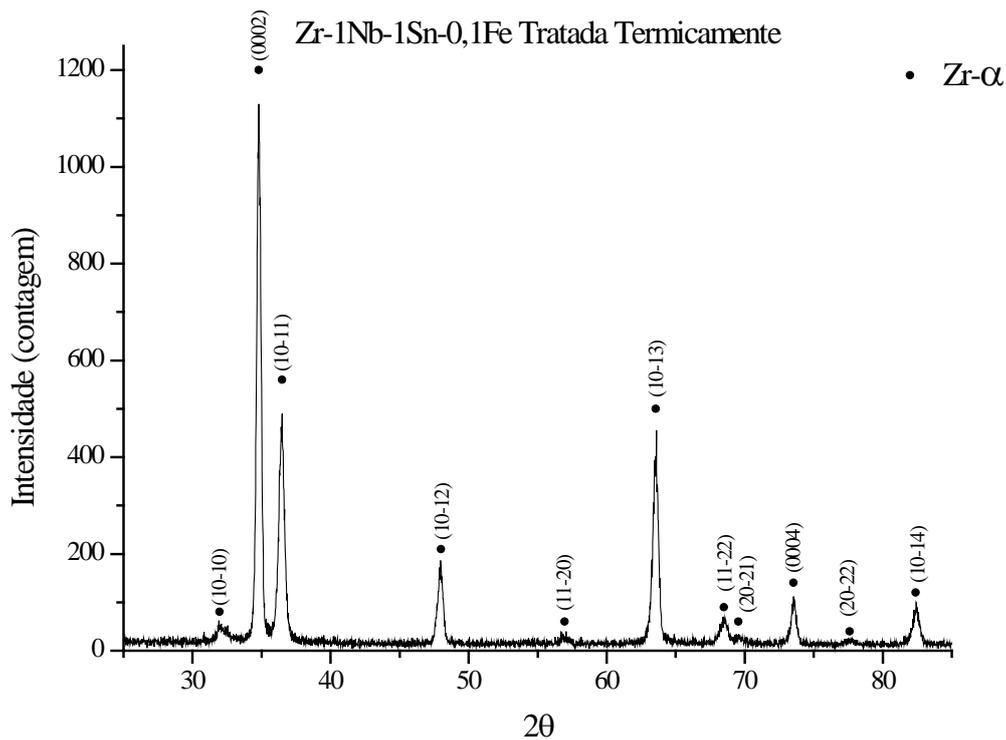


Figura 51 – Difratoograma da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após tratamento térmico em 600°C por 2h.

Pra fins de comparação, os difratogramas das cinco condições foram normalizados e são apresentados na Figura 52 em um único gráfico. Na condição fundida, a liga ZB-2 apresenta os picos dos planos (10-10), (11-20), (11-22) e (20-21) bem definidos, quando comparada às condições laminada e tratada termicamente para a mesma liga e as outras ligas. Para a condição laminada, foi observada uma diminuição da intensidade do plano (10-11) e um aumento da intensidade do plano basal (0002), efeito desejável para que os hidretos sejam circunferenciais, segundo Cheadle *et al.* [56]. Além disso, Holt *et al.* [88] afirma que uma textura no plano basal irá aumentar a resistência à fluência axial, reduzindo a resistência transversal.

A condição tratada termicamente da liga ZB-2 apresenta intensidades menores dos planos (0002) e (10-11). Portanto, é necessário realizar ensaios para investigar mais o motivo dessa diminuição na intensidade.

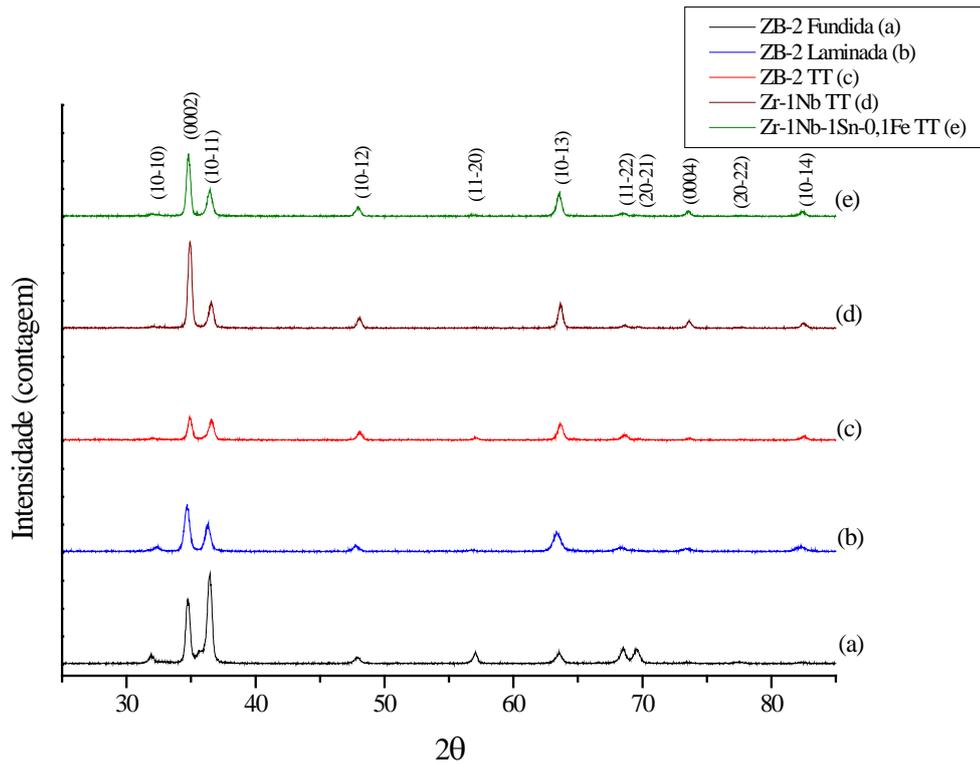


Figura 52 – Difratoograma comparativo das ligas (a) ZB-2 Fundida, (b) ZB-2 Laminada, (c) ZB-2 TT, (d) Zr-1Nb TT e (e) Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe TT.

4.3 – Ensaios Mecânicos

4.3.1 – Ensaio de Tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados para as três ligas, na condição tratadas termicamente com e sem hidrogênio. Na Figura 53 são apresentadas as curvas de tração obtidas sem hidrogênio.

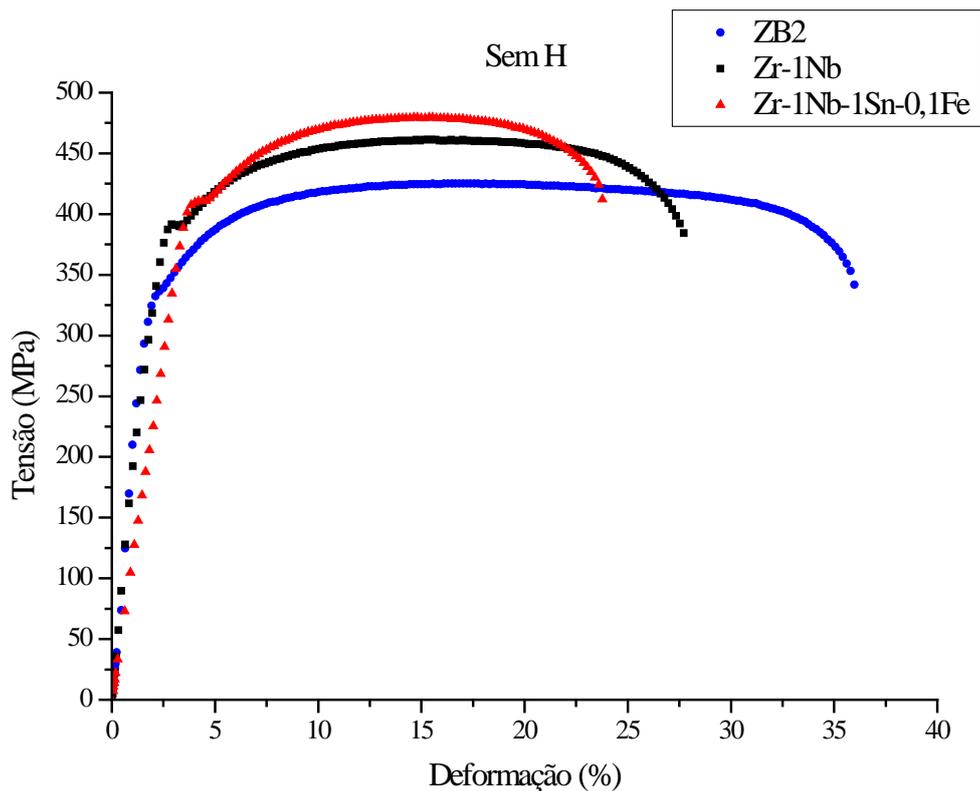


Figura 53 – Curvas de tração sem H.

Comparando as três ligas submetidas às mesmas condições de processamento, observa-se que as ligas comerciais apresentaram um comportamento mecânico muito similar. A liga ZB-2 apresentou maior ductilidade quando comparado às ligas comerciais e menor limite de escoamento e resistência à tração. Esse comportamento pode estar relacionado ao tamanho e distribuição dos precipitados nessas ligas. Nas imagens de MET foi possível observar uma grande quantidade de pequenos precipitados (em torno de 10 nm) e poucos precipitados maiores o que poderia explicar a ineficiência no bloqueio das discordâncias, permitindo maior deformação plástica. Comparando os resultados obtidos com a especificação de propriedades mecânicas dessas ligas para aplicação nuclear, vemos que o processamento sugerido para a liga ZB-2 está parcialmente dentro dos limites aceitáveis para uma liga nesta aplicação.

A Tabela 11 apresenta os resultados de σ_{LE} , σ_{LR} e alongamento obtidos a partir dos ensaios de tração para as ligas estudadas e uma comparação com os dados obtidos da literatura. Em destaque, podemos ressaltar os resultados obtidos por Silva [89] para as propriedades mecânicas de varetas combustíveis produzidas comercialmente com as ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. Para a liga Zr-1Nb, os valores obtidos para limite de

escoamento e resistência foram muito próximos ao da vareta combustível, com a ressalva da ductilidade que foi muito menor (25,2 %) do que a encontrada por Silva [89]. Em relação à liga Zr-01Nb-1Sn-0,1Fe, as discrepâncias nos valores foram consideráveis, portanto, outras bibliografias foram consultadas. Neogy *et al.* [58] e Chun *et al.* [74] encontraram valores bem próximos ao do presente trabalho para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. Portanto, o processamento sugerido neste trabalho pode ser utilizado como rota alternativa para a caracterização de ligas de Zr experimentais.

As análises das microestruturas das varetas combustíveis estudadas por Silva [89] foram realizadas por Gabriel [37], no qual a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou microestrutura alongada na sessão longitudinal, devido à deformação sofrida durante a fabricação dos tubos. A liga Zr-1Nb apresentou grãos equiaxiais. No entanto, a microestrutura da primeira liga após tratamento térmico a 580°C por 30 minutos, passou a equiaxial, indicando que houve efetiva recristalização. Dessa forma, a microestrutura obtida foi similar à da liga Zr-1Nb, inclusive apresentando tamanhos de grão parecidos. A microestrutura encontrada inicialmente para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe por Gabriel [37] pode explicar a diferença entre os valores da tensão limite de escoamento e de resistência.

Tabela 11 – Propriedades Mecânicas sem hidrogênio

Liga	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
ZB-2	337	425	34,1
Zr-1Nb	390	461	25,4
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	411	479	20,4
Zr-1Nb [89]	355	479	46,7
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [89]	610	786	25,1
Zr-1Nb [58]	274	370	41
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [58]	393	519	33
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [74]	363	481	23

Na Figura 54 são apresentadas as curvas de tração das amostras hidrogenadas.

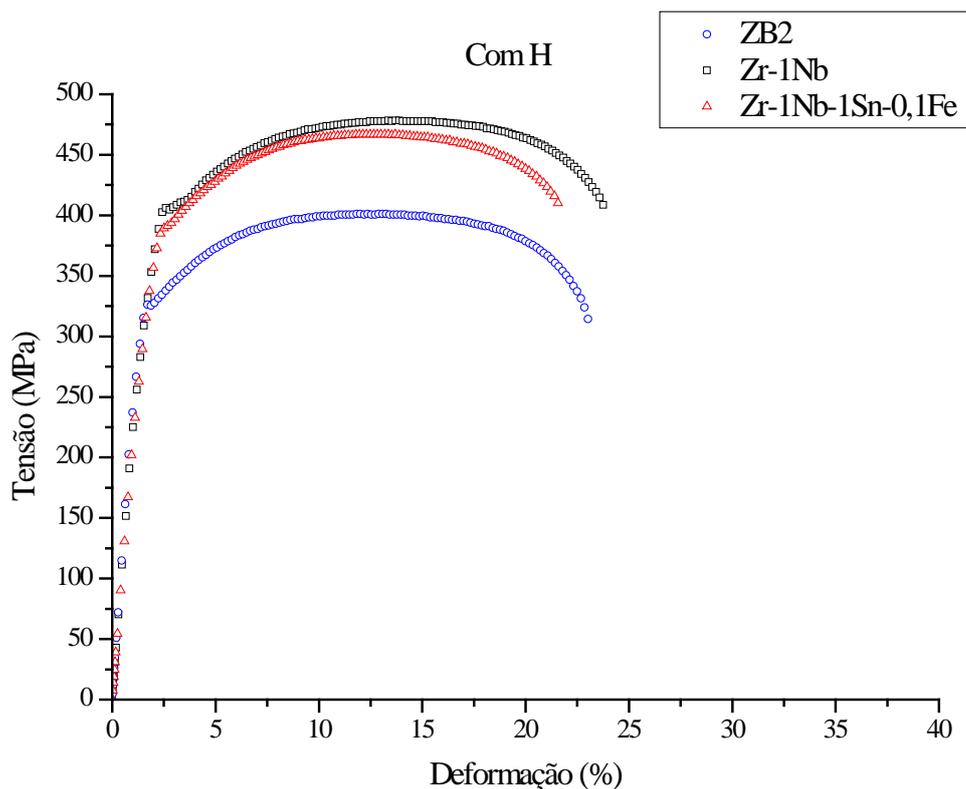


Figura 54 – Curvas de tração das amostras hidrogenadas.

Os resultados do ensaio de tração das ligas hidrogenadas mostram uma grande redução da ductilidade em todas as ligas avaliadas. Uma observação interessante é que, para todas as ligas, a deformação experimentada até à fratura foi similar, diferente do observado para os ensaios realizados sem prévia hidrogenação.

A liga ZB-2 apresentou perda de ductilidade de 36,2%, a Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe 4,7% e a Zr-1Nb 1,6%. Portanto pode-se concluir que o hidrogênio foi mais deletério à ductilidade da liga ZB-2. Isso pode ser explicado pela possível diferença de tamanho e distribuição dos precipitados nas outras ligas, o que poderia ser confirmado pela análise por MET das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. Para as três ligas, não houve alteração significativa das tensões limite de escoamento e de ruptura após a hidrogenação, o que não evidencia efeito endurecedor por solução sólida do hidrogênio. Por outro lado, essa pequena alteração nos valores das tensões sugerem que houve precipitação de hidretos devido ao efeito combinado do endurecimento por solução sólida e a perda de propriedades pela presença de hidretos, fato esse esperado devido a baixa solubilidade do hidrogênio no zircônio, menos de 1 ppm a temperatura ambiente.

Na Tabela 12 são apresentadas as propriedades em tração obtidas após hidrogenação por 48 horas das amostras.

Tabela 12 – Propriedades Mecânicas com hidrogênio			
Liga	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
ZB-2	328 ± 4	410 ± 12	22 ± 0
Zr-1Nb	403 ± 9	479 ± 2	25 ± 4
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	405 ± 23	479 ± 17	19 ± 0
Zr-1Nb [89]	357	480	46,5
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [89]	608	790	23,1

Comparando os resultados obtidos para as ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe àqueles reportados por Silva [89] para as mesmas ligas na forma de varetas combustível após hidrogenação gasosa a 350°C por 48 horas. As tensões limite de escoamento e de ruptura obtidas para a liga ZB-2 também foram menores, como pode ser visto na Figura 55.

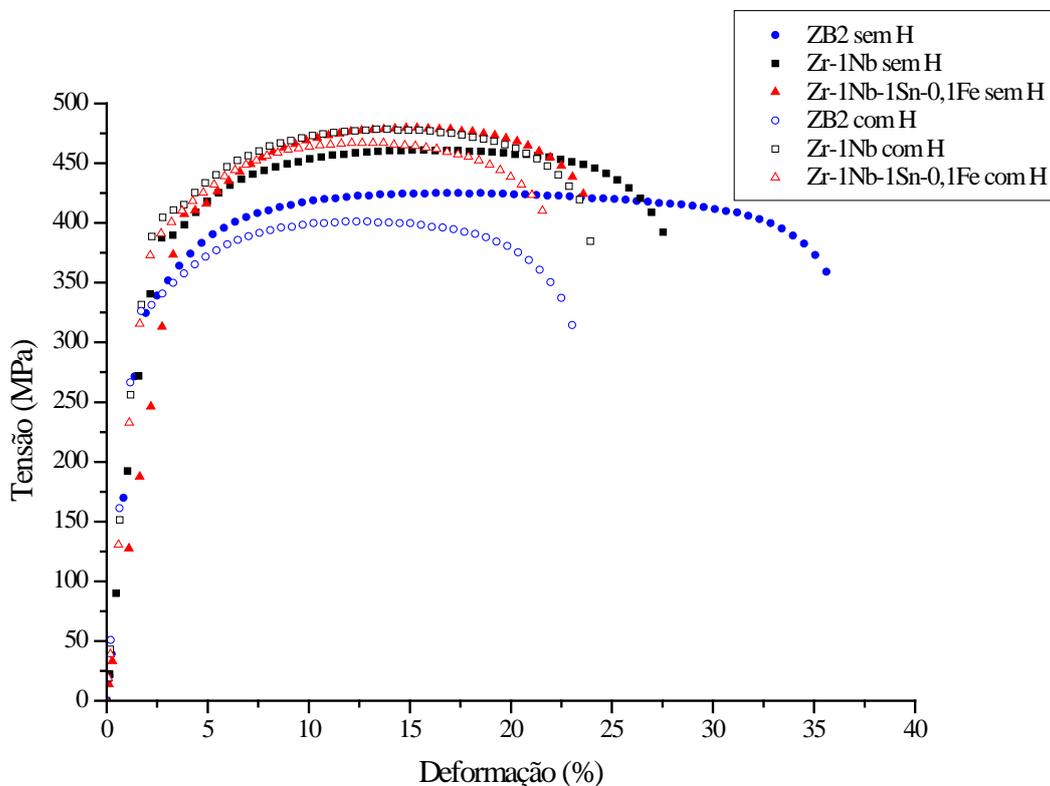


Figura 55 – Curvas de tração das amostras sem hidrogênio (com preenchimento) e com hidrogênio (sem preenchimento).

Comparando-se as propriedades com as obtidas por Silva [57], as tensões obtidas são próximas. Já para o alongamento, a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe apresentou valores próximos, mas a liga Zr-1Nb apresentou valores distintos, possivelmente pela diferença do processamento.

4.3.2 – Análise das Fractografias

As superfícies de fratura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 56 são apresentadas as fractografias das três ligas sem hidrogênio.

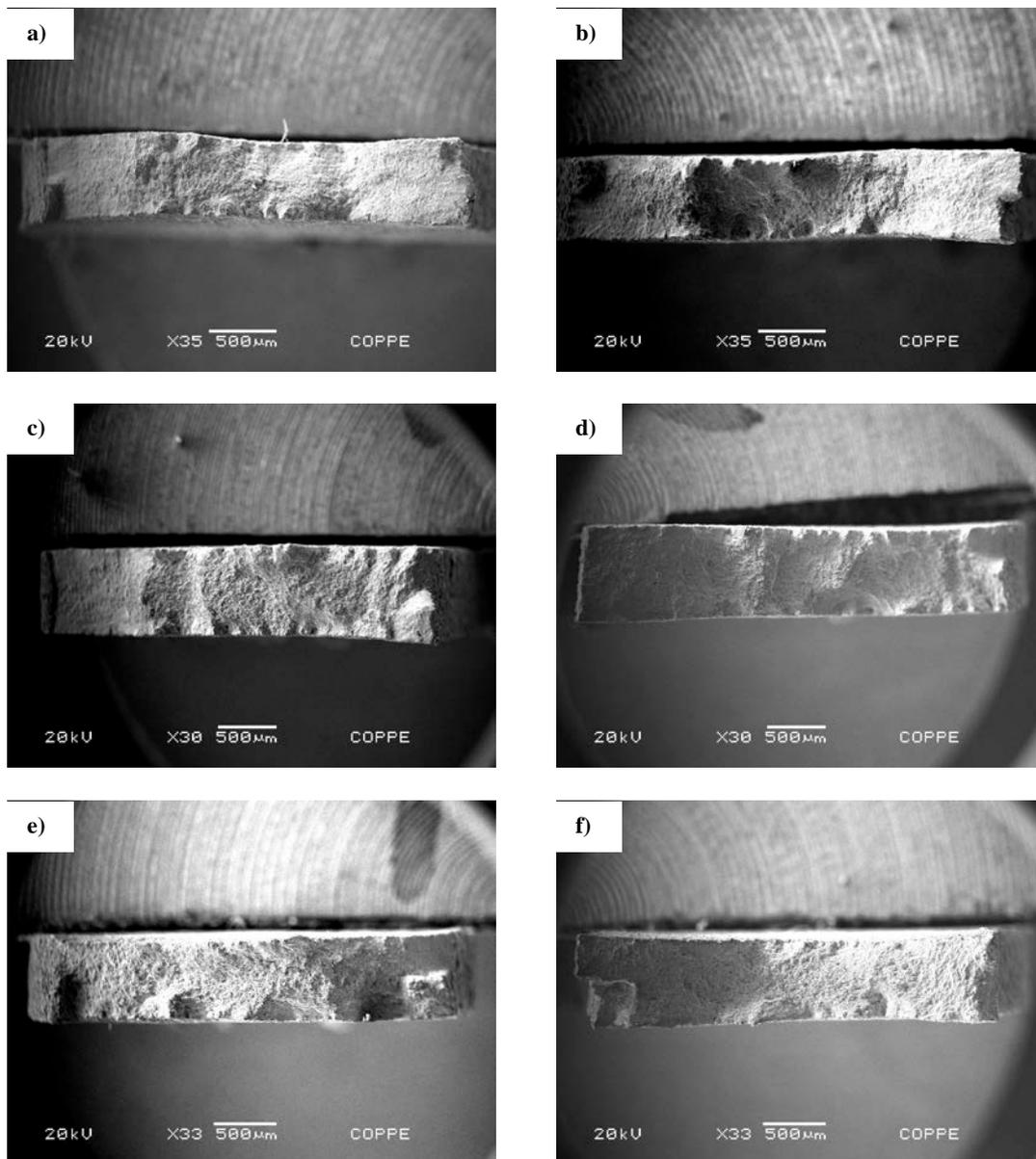


Figura 56 – Fractografias das superfícies de fratura: (a) e (b) liga Zr-1Nb; (c) e (d) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe; (e) e (f) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe-0,1Zr sem H.

Na Figura 57 são apresentadas as fractografias das três ligas sem hidrogênio obtidas com aumentos maiores.

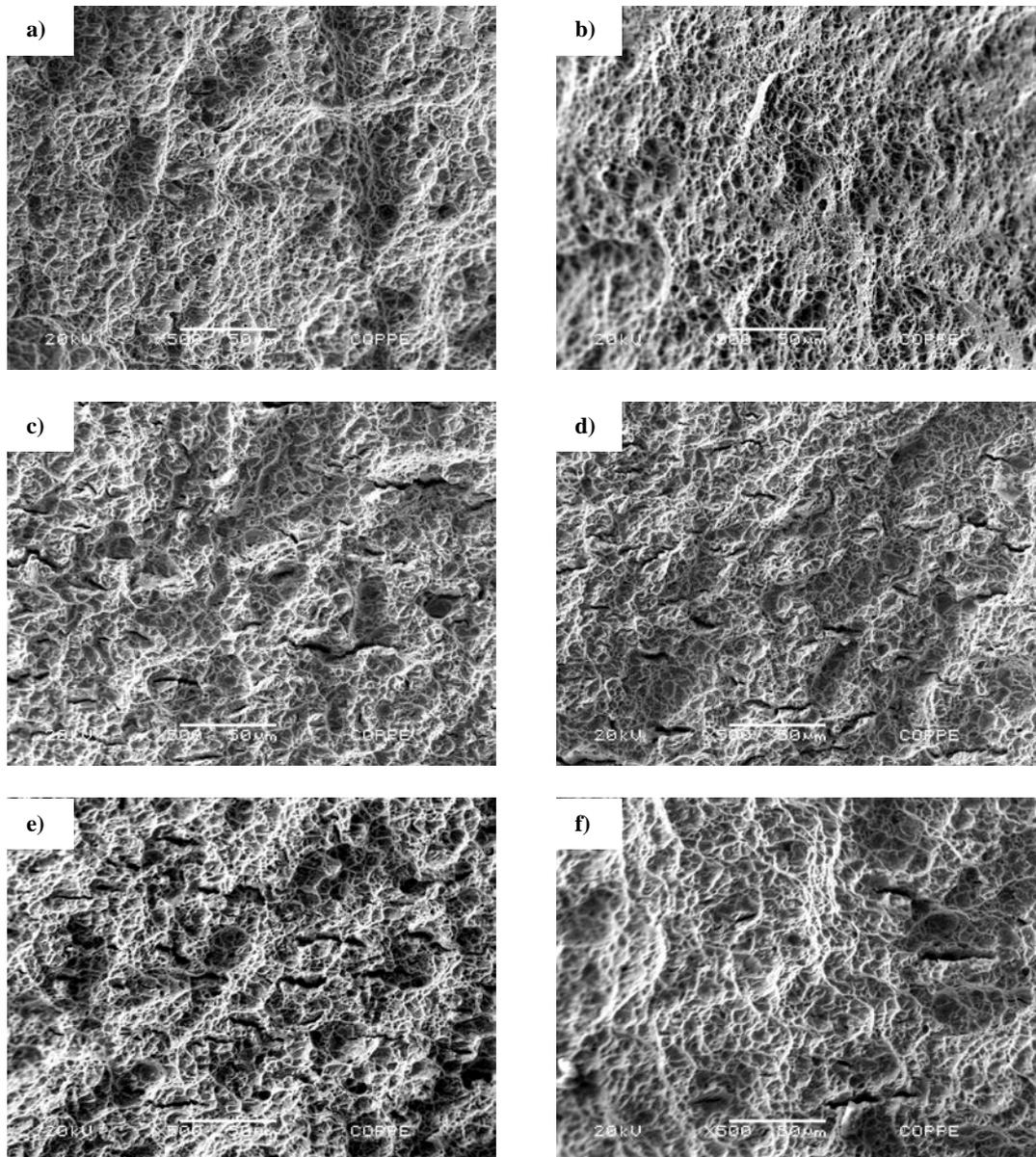


Figura 57 – Fractografias das superfícies de fratura, aumento de 500x: (a) e (b) liga Zr-1Nb; (c) e (d) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe; (e) e (f) liga ZB-2 sem H.

Nas ligas ZB-2 e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe é possível perceber a presença de trincas transversais à direção de laminação. Algumas delas chegam a apresentar 60 μm , aproximadamente. Já na liga Zr-1Nb, não foi observada a presença de trincas nem com aumentos maiores. Nas fractografias também pode se perceber a presença de *dimples* em todas as ligas analisadas, caracterizando uma fratura dúctil.

Na Figura 58 são apresentadas as superfícies de fratura das amostras ensaiadas após hidrogenação.

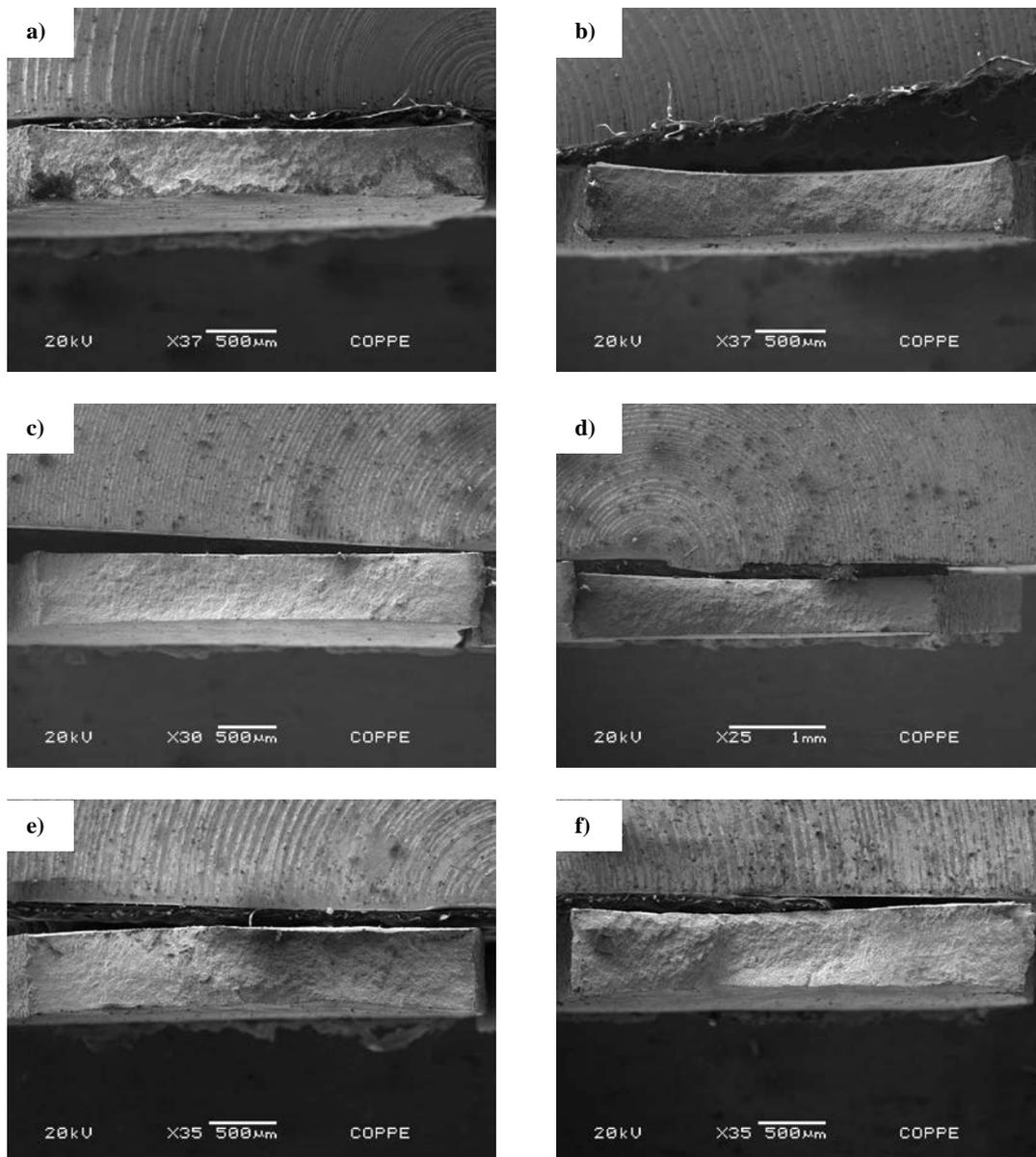


Figura 58 – Fractografias das superfícies de fratura após hidrogenação: (a) e (b) liga Zr-1Nb; (c) e (d) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe; (e) e (f) liga ZB-2.

Na Figura 59 são apresentadas as fractografias das três ligas com hidrogênio obtidas com aumentos maiores.

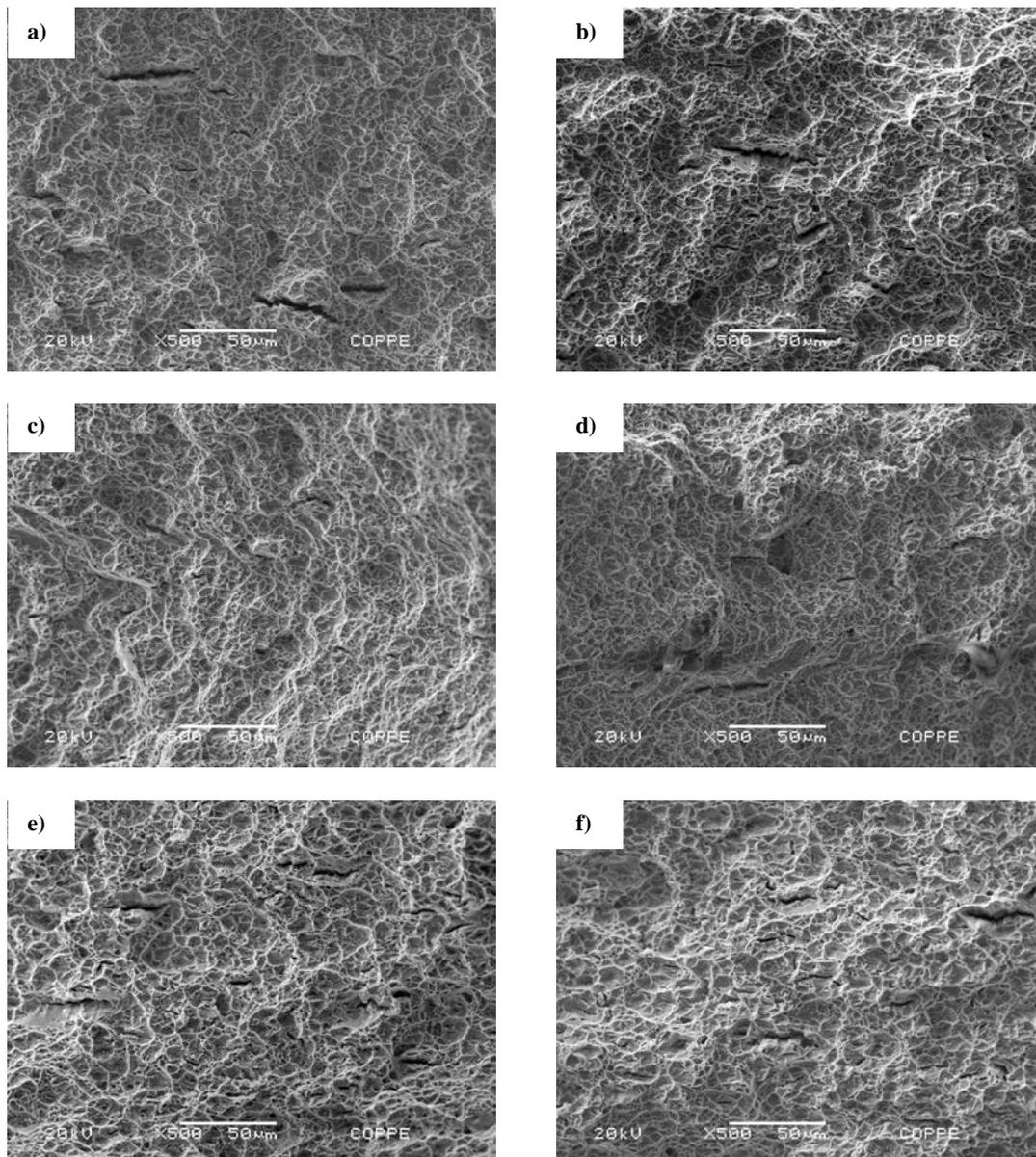


Figura 59 – Fractografias das superfícies de fratura após hidrogenação com aumento de 500x: (a) e (b) liga Zr-1Nb; (c) e (d) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe; (e) e (f) liga ZB-2.

A liga Zr-1Nb, que antes da hidrogenação não apresentava trincas, após a mesma apresenta trincas com tamanho semelhante às outras ligas, aproximadamente 60 μm . As ligas Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e ZB-2, não apresentaram mudança significativa na quantidade, tamanho e orientação das trincas. Também é possível ver a presença de *dimples* mesmo após a hidrogenação, concluindo que houve deformação plástica antes da fratura.

Comparando o que é possível observar das fractografias com os resultados de tração, percebe-se que, mesmo sem que houvesse mudança significativa das fractografias antes e após hidrogenação, a liga ZB-2 teve redução considerável de sua ductilidade. Já a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, não teve alteração significativa nem na fractografia obtida após a

hidrogenação nem nos valores de alongamento, justificando a manutenção de sua ductilidade. Já a liga Zr-1Nb, mesmo com o surgimento de trincas evidenciadas pela fractografias, apresentou uma perda de ductilidade pequena.

O fato das fractografias das ligas ZB-2 e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe não terem sofrido alteração considerável pode indicar que não ocorreu fragilização ou que a hidrogenação não foi suficiente. Silva [89] encontrou comportamento semelhante em suas fractografias para os tubos de Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe antes e após a hidrogenação. Apenas para tempos maiores de hidrogenação é que foi possível perceber maior efeito deletério.

Ribeiro [4] realizou ensaios de cinética de absorção de hidrogênio em três ligas a base de zircônio e nióbio. A maior cinética de absorção encontrada foi para a liga com adição de cobre que absorveu 1,02 %p em 50 horas, mas com 48 horas a amostra já havia absorvido o hidrogênio. Além disso, comparando-se com o diagrama de fases Zr-H, pode-se indicar que houve absorção de hidrogênio.

Os resultados dos ensaios de tração indicam a perda de ductilidade mesmo após 48 h de hidrogenação. Esse efeito torna-se cada vez mais marcante conforme o tempo de exposição ao hidrogênio aumenta [89], confirmando o efeito deletério do hidrogênio. Trabalhos anteriores [4, 89, 90] mostram a formação de hidretos nessas ligas, que servem como pontos de nucleação de trincas por serem fases frágeis, resultando na perda de ductilidade da liga.

4.4 – Ensaios de Polarização

Os ensaios de polarização em solução de 0,0005M LiOH das três ligas são apresentados na Figura 60 e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 13.

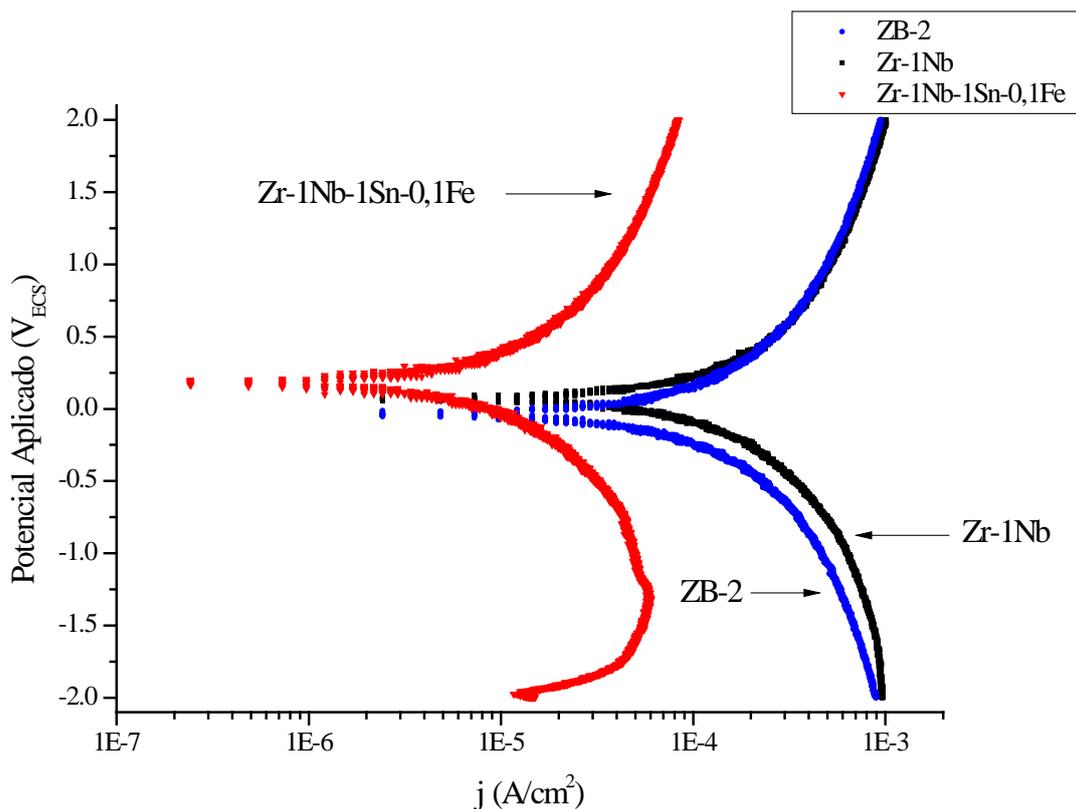


Figura 60 – Curvas de polarização das três ligas.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos do ensaio de polarização

Liga	E_{corr} (V_{ECS})	j_{corr} (A/cm^2)	R_p ($\Omega.cm^2$)	T_{cor} ($g/cm^2.s$)
ZB-2	-0,026	$9,480 \times 10^{-5}$	269,81	$2,24 \times 10^{-8}$
Zr-1Nb	0,088	$1,169 \times 10^{-4}$	328,73	$2,76 \times 10^{-8}$
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	0,18	$9,148 \times 10^{-6}$	373,63	$2,16 \times 10^{-9}$

Analisando-se os resultados da polarização é possível perceber que a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe é mais resistente à polarização, pois seu potencial de corrosão e sua resistência de polarização linear são maiores, sua densidade de corrente de corrosão e sua taxa de corrosão são menores. Já a liga Zr-1Nb apresenta maior E_{corr} , T_{corr} e R_p que a liga ZB-2. Porém, a ZB-2 apresenta j_{corr} ligeiramente menor que a Zr-1Nb.

Para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe percebe-se uma evolução do hidrogênio no ramo catódico ocorrendo em potenciais maiores do que as demais, indicando que, apesar dos seus excelentes resultados em relação à resistência à corrosão, a mesma é mais suscetível à interação com o hidrogênio. Martins [77] analisou o comportamento potenciodinâmico de ligas de zircônio, nióbio e molibdênio em solução de 0,1N LiOH. Comparando-se os

resultados, a liga Zr-1Nb apresenta valores de j_{corr} próximos, mas os outros valores de E_{corr} e R_p são bem distintos. Isso pode ser explicado pela diferença no eletrólito utilizado, que é muito mais básico que o utilizado no presente trabalho. As ligas ZB-2 e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe não apresentaram medidas semelhantes.

5 – CONCLUSÕES

A fusão das amostras ocorreu de maneira satisfatória. Apenas a liga ZB-2 teve problema durante a primeira fusão. Então foram realizadas três etapas de co-fusões para que a fusão transcorresse normalmente.

O processamento mecânico e o tratamento térmico realizado foram capazes de reproduzir as propriedades mecânicas das varetas combustível, permitindo então a comparação entre as três ligas e validando a rota alternativa sugerida como eficaz para o desenvolvimento de ligas inéditas para esta aplicação.

Em relação à microestrutura resultante do tratamento térmico, as análises por microscopia eletrônica de transmissão permitiram constatar que a microestrutura da liga ZB-2 apresenta grãos equiaxiais com tamanho médio de 800 nm, precipitados de Nb- β dispersos pela matriz com tamanho médio de 250 nm e precipitados de Nb- β com tamanho aproximado de 10 nm dispersos dentro do grão de Zr- α da liga ZB-2, o que é desejado para esta classe de ligas aplicadas em reatores PWR. Análises posteriores com outras sugestões de tempo e temperatura de tratamentos térmicos podem ser realizadas para permitir maior eficácia no endurecimento por precipitação, já que os elementos de liga propostos como adição permaneceram em solução sólida e podem ter inibido a precipitação do Nb- β .

As propriedades mecânicas das três ligas obtidas pelo mesmo processamento mostram que a ZB-2 possui maior ductilidade e menor resistência quando comparada às composições comerciais. Atribui-se essa característica às diferentes composições que geram microestruturas diferentes em função da ação dos elementos de liga propostos para a adição.

Embora, a liga ZB-2 apresente alguns valores inferiores de resistência à polarização, seus resultados foram próximos ao da liga Zr-1Nb, atualmente utilizada nos reatores de Angra, sendo, portanto, considerado satisfatório, no entanto, uma completa caracterização em relação à formação de óxidos e corrosão à quente devem ser feitas posteriormente para validar essas observações.

Além disso, é necessário realizar análises por MET das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe para melhor caracterização e comparação entre as ligas.

6 – TRABALHOS FUTUROS

- Análise de textura cristalográfica para as três ligas nas condições fundida, laminada a quente, laminado a frio e recozida.
- Estudo da oxidação através de ensaios de corrosão à quente, além do estudo da morfologia e tipo dos óxidos formados.
- Análise por MET das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe após tratamento térmico.
- Análise por MET das três ligas após hidrogenação para avaliar a precipitação de hidretos.
- Variar a temperatura de recozimento final para atingir melhores propriedades.
- Processamento termomecânico da liga ZB-2 a fim de se obter a vareta combustível para futura caracterização e avaliação.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética - EPE, **Plano Nacional de Energia 2030**, 2007, pp. 412.
- [2] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Eletronuclear, ELETROBRAS, **Panorama da Energia Nuclear no Mundo**, 2013, pp. 135.
- [3] **Nuclear Power in the World Today**, World Nuclear Association, 2003, Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>>, Acesso em Novembro de 2016.
- [4] RIBEIRO, R.M., *Interação Hidrogênio-Microestrutura em Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares*, 2014, Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [5] **Key World Energy Statistics**, International Energy Agency, 2014, pp. 82
- [6] **Nuclear Technology Review**, International Atomic Energy Agency, 2013, pp. 69
- [7] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética - EPE, **Balanco Energético Nacional**, 2016, pp. 296.
- [8] **Energia Nuclear**, Indústria Nucleares Brasil, Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/default.aspx>>, Acesso em Novembro de 2016.
- [9] **Central Nuclear de Angra dos Reis**, Eletronuclear, Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/AEmpresa/CentralNuclear.aspx>>, Acesso em Novembro de 2016.
- [10] **Fábrica de Combustíveis Nucleares**, Indústrias Nucleares do Brasil, Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao_id=102>, Acesso em Novembro de 2016.
- [11] SILVA, C.A.M.D., **Tecnologia dos Reatores Nucleares de Potência e de Pesquisa**, Departamento de Engenharia Nuclear/UFGM Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações, 2012, Disponível em: <http://www.cctn.nuclear.ufmg.br/wp-content/uploads/2012/06/Reator_Pesq_Potencia.pdf>.

- [12] AZAMBUJA, M.M., *Efeitos do Hidrogênio em ligas de Zircônio Utilizadas em Reatores Nucleares*, 2005, Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [13] **What is a nuclear reactor?**, Whatisnuclear.com, Disponível em: <<http://www.whatisnuclear.com/articles/nucreactor.html>>, Acesso em Novembro de 2016.
- [14] **Nuclear Fuel Fabrication**, World Nuclear Association, 2014, Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/fuel-fabrication.aspx>>, Acesso em Novembro de 2016.
- [15] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, SILVA, M.B.F.D., **Balço Mineral - Zircônio**, 2001, pp. 19.
- [16] ASTM, I., **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, Metals HandBook, 1990.
- [17] BANERJEE, S. e MUKHOPADHYAY, P., **Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys**, Pergamon Materials Series, 1ª Edição. Amsterdam, Elsevier, 2007.
- [18] VERLINDEN, B. *et al.*, **Thermo-mechanical processing of metallic materials**, Elsevier, 2007.
- [19] MURTY, K.L. e CHARIT, I., "Texture development and anisotropic deformation of zircaloy", **Progress in Nuclear Energy**, v. 48, n. 4, pp. 325-359, 2006.
- [20] LELIÈVRE, G., *Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium*, 1998, Tese de D.Sc. Information Scientifique et Technique du CNRS, Université Joseph Fourier, Grenoble, França, 1998.
- [21] SEN, D. *et al.*, "Investigation on precipitation in Zircaloy-2 fuel cladding tube", **Journal of alloys and compounds**, v. 308, n. 1, pp. 250-258, 2000.
- [22] YAO, M.Y. *et al.*, "A superior corrosion behavior of Zircaloy-4 in lithiated water at 360 °C/18.6 MPa by β -quenching", **Journal of Nuclear Materials**, v. 374, n. 1-2, pp. 197-203, 2008.
- [23] TEWARI, R. *et al.*, "Microstructural evolution in zirconium based alloys", **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, n. 1-2, pp. 153-171, 2008.

- [24] YAN, Y., BURTSEVA, T.A. e BILLONE, M.C., "High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110", **Journal of Nuclear Materials**, v. 393, n. 3, pp. 433-448, 2009.
- [25] NIKULINA, A. *et al.*, "Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores".In: **Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium**, 1996.
- [26] SABOL, G. *et al.*, "In-reactor corrosion performance of ZIRLO and Zircaloy-4", **ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION**, v. 1245, pp. 724-724, 1993.
- [27] LELIÈVRE, G. *et al.*, "Characterisation by neutron diffraction in high temperature pressurised water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of zircaloy-4", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, n. 1-2, pp. 288-294, 2002.
- [28] SEARS, V.F., "Neutron scattering lengths and cross sections", **Neutron news**, v. 3, n. 3, pp. 26-37, 1992.
- [29] ASTM, I., **Alloy Phase Diagram**, Metals HandBook, 1990.
- [30] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, RIBEIRO, J.A.S., **Balanco Mineral - Cobre**, 2001, pp. 52.
- [31] **Periodic Table**, Royal Society of Chemistry, 2016, Disponível em: <http://www.rsc.org/periodic-table/>, Acesso em Novembro de 2016.
- [32] BOUVIER, P., GODLEWSKI, J. e LUCAZEAU, G., "A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation", **Journal of Nuclear Materials**, v. 300, n. 2-3, pp. 118-126, 2002.
- [33] ZHILYAEV, A.P. e SZPUNAR, J.A., "Influence of stress developed due to oxide layer formation on the oxidation kinetics of Zr-2.5%Nb alloy", **Journal of Nuclear Materials**, v. 264, n. 3, pp. 327-332, 1999.
- [34] ASTM, I., **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**, Metals HandBook, 1990.
- [35] BHADESHIA, H.K.D.H. e HONEYCOMBE, S.R., **Steels: Microstructure and Properties**, 3ª Edição. Butterworth-Heinemann, 2006.

- [36] BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, SILVA, C.S.D., **Balanco Mineral - Nióbio**, 2001, pp. 17.
- [37] GABRIEL, C.W., *Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares*, 2011, Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.
- [38] COCHRANE, C. e DAYMOND, M.R., "Effect of interstitial oxygen and iron on deformation of Zr-2.5 wt% Nb", **Materials Science and Engineering: A**, v. 636, pp. 10-23, 2015.
- [39] CHEADLE, B., *Zr-Rich Zr-Nb alloys containing oxygen*, 1982, Tese de D.Sc. 1982.
- [40] FREITAS, B.C.D., *Correlação entre processamento termomecânico e textura cristalográfica da liga Zir-Brasil 1*, 2011, Dissertação de M.Sc. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- [41] TENCKHOFF, E., "Review of deformation mechanisms, texture, and mechanical anisotropy in zirconium and zirconium base alloys", **Journal of ASTM International**, v. 2, n. 4, pp. 26-49, 2005.
- [42] KRISHNA, K.V.M. *et al.*, "Microstructural and textural developments during Zircaloy-4 fuel tube fabrication", **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, n. 1-2, pp. 78-85, 2008.
- [43] BICKEL, G.A. e GRIFFITHS, M., "Manufacturing variability and deformation for Zr-2.5Nb pressure tubes", **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, n. 1-2, pp. 9-13, 2008.
- [44] SAIBABA, N., "Fabrication of seamless calandria tubes by cold pilgering route using 3-pass and 2-pass schedules", **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, n. 1-2, pp. 63-70, 2008.
- [45] NAM, C. *et al.*, "Effects of tube fabrication variables on the oxidation of experimental Zr-2.5Nb tubes", **Journal of Nuclear Materials**, v. 353, n. 1-2, pp. 135-145, 2006.
- [46] HIWARKAR, V.D. *et al.*, "Annealing of cold worked two-phase Zr-2.5 Nb—Associated microstructural developments", **Journal of Nuclear Materials**, v. 384, n. 1, pp. 30-37, 2009.
- [47] SRIVASTAVA, D., DEY, G. e BANERJEE, S., "Evolution of microstructure during fabrication of Zr-2.5 Wt pct Nb alloy pressure tubes", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26, n. 10, pp. 2707-2718, 1995.

- [48] TIAN, H. *et al.*, "Recrystallization behavior of cold-rolled Zr-1Nb alloy", **Journal of Nuclear Materials**, v. 456, pp. 321-328, 2015.
- [49] KONISHI, T., MATSUDA, K. e TERANISHI, H., "Effect of oxygen and fabrication variables on the mechanical properties of Zircaloy tubing", **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 11, n. 1, pp. 165-175, 1972.
- [50] CHEADLE, B., ALDRIDGE, S. e ELLS, C., "Development of texture and structure in Zr-2.5 wt% Nb extruded tubes", **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 11, n. 1, pp. 121-127, 1972.
- [51] BARRETT, C.S. e MASSALSKI, T.B., **Structure of Metals: Gystallographic Methods, Principles and Data**, Pergamon Press, 1980.
- [52] SMALLMAN, R.E. e NGAN, A.H.W., **Modern Physical Metallurgy**, Eighth. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2014.
- [53] WEERTMAN, J. e WEERTMAN, J., **Elementary Dislocation Theory**, Londres, Inglaterra, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [54] TENCKHOFF, E., **Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and zircaloy**, ASTM International, 1988.
- [55] KUMAR, M.K. *et al.*, "Explaining absence of texture development in cold rolled two-phase Zr-2.5 wt% Nb alloy", **Acta Materialia**, v. 51, n. 3, pp. 625-640, 2003.
- [56] CHEADLE, B.A., ELLS, C.E. e EVANS, W., "The development of texture in zirconium alloy tubes", **Journal of Nuclear Materials**, v. 23, n. 2, pp. 199-208, 1967.
- [57] NEOGY, S. *et al.*, "Microstructural study of hydride formation in Zr-1Nb alloy", **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, n. 2-3, pp. 195-203, 2003.
- [58] NEOGY, S. *et al.*, "Microstructural Evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe Alloys", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 3, pp. 485-498, 2007.
- [59] VIANA, C.S.D.C. **Texturas Cristalográficas: IME 2002**.
- [60] CHEADLE, B.A. e ELLS, C.E., "The effect of rolling temperature on the texture developed in rolled zirconium rich alloys", **Journal of Nuclear Materials**, v. 24, n. 2, pp. 240-244, 1967.

- [61] LIU, Y. *et al.*, "Evaluation of Microstructure and Texture Development in Zr 1.0Nb Sheet during Cold-Rolling", **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 42, n. 4, pp. 667-672, 2013.
- [62] CHUN, Y.B. *et al.*, "Effect of Mo addition on the crystal texture and deformation twin formation in Zr-based alloys", **Journal of Nuclear Materials**, v. 295, n. 1, pp. 31-41, 2001.
- [63] LE SAUX, M. *et al.*, "Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 °C and 480 °C under various stress states, including RIA loading conditions", **Engineering Failure Analysis**, v. 17, n. 3, pp. 683-700, 2010.
- [64] MIRANDA, P., "Efeitos do Hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos", **Gases em Metais e Ligas. Fundamentos e Aplicações na Engenharia**, pp. 291-353, 1994.
- [65] FUKAI, Y., **The metal-hydrogen system: basic bulk properties**, Springer Science & Business Media, 2006.
- [66] DAUNYS, M. *et al.*, "Hydrogen influence on mechanical and fracture mechanics characteristics of zirconium Zr–2.5Nb alloy at ambient and elevated temperatures", **Nuclear Engineering and Design**, v. 238, n. 10, pp. 2536-2545, 2008.
- [67] BERTOLINO, G., *Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno*, 2001, Tese de D.Sc. Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina, 2001.
- [68] CHU, H.C. *et al.*, "Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding", **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, n. 1, pp. 93-103, 2007.
- [69] MARSHALL, R.P., "Control of hydride orientation in zircaloy by fabrication practice", **Journal of Nuclear Materials**, v. 24, n. 1, pp. 49-59, 1967.
- [70] LOBO, R. e ANDRADE, A., **Novas ligas de zircônio para aplicação nuclear**, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, p 5516-5523.
- [71] ASTM, I., **Standard Specification for Hot-Rolled and Cold-Finished Zirconium and Zirconium Alloy Bars, Rod, and Wire for Nuclear Application**, B351, 2013, pp. 7.

- [72] ASTM, I., **Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless Tubes for Nuclear Reactor Fuel Cladding**, B811, 2013, pp. 16.
- [73] CHAKRAVARTTY, J.K. *et al.*, "Characterization of hot deformation behavior of Zr–1Nb–1Sn alloy", **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, n. 1, pp. 75-86, 2007.
- [74] CHUN, Y.B. *et al.*, "Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr–Nb–(Sn)–Mo experimental alloys", **Journal of Nuclear Materials**, v. 265, n. 1–2, pp. 28-37, 1999.
- [75] YANG, H.L. *et al.*, "Effect of molybdenum on microstructures in Zr-1.2Nb alloys after β -quenching and subsequently 873 K annealing", **Materials & Design**, v. 104, pp. 355-364, 2016.
- [76] RIBEIRO, R.M. *et al.*, "Effect of microstructure and addition of alloying elements on hydriding kinetics of Zr–Nb-based alloys", **International Journal of Hydrogen Energy**, 2015.
- [77] MARTINS, C.D., *Síntese e caracterização de ligas a base de Zr-Nb para uso em reatores nucleares*, 2013, Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.
- [78] DE VASCONCELOS VARELA, A., *Caracterização microestrutural de uma liga experimental Zr-Nb por microscopia eletrônica de transmissão para aplicações nucleares*, 2015, Monografia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- [79] VILLARS, P., **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**, Materials Park, OH, ASM International, 1997.
- [80] ROBERGE, P.R., **Handbook of Corrosion Engineering**, McGraw-Hill, 2000.
- [81] GENTIL, V., "Corrosão. 3ª edição", **Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois SA**, 1996.
- [82] STEPANOVA, E.N., GRABOVETSKAYA, G.P. e MISHIN, I.P., "Effect of hydrogen on the structural and phase state and the deformation behavior of the ultrafine-grained Zr–1Nb alloy", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, Supplement 1, pp. 271-274, 2015.

- [83] AHMMED, K.F., DAYMOND, M.R. e GHARGHOURI, M.A., "Microstructural evaluation and crystallographic texture modification of heat-treated zirconium Excel pressure tube material", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, pp. 1021-1033, 2016.
- [84] CHEN, L. *et al.*, "Effect of yttrium addition on microstructure and orientation of hydride precipitation in Zr-1Nb alloy", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, pp. 21116-21126, 2014.
- [85] PUSHILINA, N.S. *et al.*, "Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr-1Nb alloy", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, Supplement 1, pp. 476-479, 2015.
- [86] CHUN, Y.B. *et al.*, "Abnormal grain growth of Zr-1wt.%Nb alloy and the effect of Mo addition", **Scripta Materialia**, v. 40, n. 10, pp. 1165-1170, 1999.
- [87] BÉCHADE, J.L. *et al.*, "X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline", **Journal of Nuclear Materials**, v. 437, n. 1-3, pp. 365-372, 2013.
- [88] HOLT, R.A., CHRISTODOULOU, N. e CAUSEY, A.R., "Anisotropy of in-reactor deformation of Zr-2.5Nb pressure tubes", **Journal of Nuclear Materials**, v. 317, n. 2-3, pp. 256-260, 2003.
- [89] DA SILVA, K.R.F., *Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas de Zircônio Usadas em Reatores Nucleares: Estudo das Propriedades Mecânicas e Difusão*, 2009, Dissertação de M.Sc. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2009.
- [90] SILVA, R.V.D., "Efeito da Adição de Elementos de Liga na Absorção de Hidrogênio em Ligas a Base de Zircônio-Nióbio para Aplicação Nuclear".In: **71º Congresso Anual da ABM – Internacional**, 2016.