



ESTUDO DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE LIGA EXPERIMENTAL DE  
ZIRCÔNIO E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FORMAÇÃO DE  
HIDRETOS

Carla Brandão Woyames

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores Luiz Henrique de Almeida  
Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro  
Outubro de 2018

ESTUDO DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE LIGA EXPERIMENTAL DE  
ZIRCÔNIO E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FORMAÇÃO DE  
HIDRETOS

Carla Brandão Woyames

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

---

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

---

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

---

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup> Monique Osorio Talarico da Conceição, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
OUTUBRO DE 2018

Woyames, Carla Brandão

Estudo do Processamento Termomecânico de Liga Experimental de Zircônio e seu Efeito nas Propriedades Mecânicas e Formação de Hidretos/ Carla Brandão Woyames. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

VIII, 103 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Dilson Silva dos Santos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 100-103.

1. Liga de zircônio. 2. Processamento. 3. Nuclear. 4. Hidreto. I. Almeida, Luiz Henrique de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais, Paulo e Sonia  
ao meu filho, Eduardo.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus pelas oportunidades de aprendizado contínuo.

Aos meus pais, Sonia e Paulo, pelo apoio e amor a mim dedicados.

Ao meu filho, Eduardo, por ser minha força motriz para continuar evoluindo.

Aos professores e orientadores: Luiz Henrique de Almeida e Dilson Silva dos Santos, pela constante motivação ao aprendizado através dos desafios que chegam, pela amizade, pelas inúmeras contribuições à realização deste projeto.

Ao professor Leonardo Sales Araújo, pelas discussões sobre processamento e pela motivação e participação da banca.

À professora Rafaella Martins Ribeiro por colaborações acerca do zircônio.

Ao professor Sérgio Souto Maior Tavares e à professora Monique Osorio Talarico da Conceição, por participarem da banca avaliadora.

Aos alunos de iniciação científica que contribuíram para a realização desse projeto: Amanda Varela, Ughor Vassimon da Silva, Aymê Fernandes de Assis, Isabela Menezes Pinho.

Aos técnicos do PEMM/COPPE: Manoel Jorge Marim, Robson Araújo, Oswaldo Pires Filho, Nelson Souza Aguiar, Laércio Rosignole Guzela, Jackson Belmiro. Aos colegas da Propmec, em especial, ao Leandro Martins Ribeiro e Rafael Trindade, pelo preparo de amostras, realização de ensaios e amizade.

Ao Francisco de Assis, por todas as dicas e soluções acerca dos trâmites administrativos.

Ao técnico Bruno Galvão e professora Sinara Borborema Gabriel, pelo uso de equipamentos na UERJ/Resende.

Ao professor Luiz Paulo Brandão e ao doutorando Eustáquio Baeta, pelas análises de textura e uso de equipamentos do IME.

Ao professor André Luiz Pinto, in memoriam, (IME/CBPF) pelas discussões acerca das ligas de zircônio, pelos cursos e valiosos conhecimentos de microscopia eletrônica, que tanto contribuíram para minha formação como microscopista.

À professora Paula Mendes Jardim pela troca de conhecimentos e amizade.

Às amigas do Núcleo de Microscopia Eletrônica: Adriana Lusquiños e Sonia Lira, pela amizade e apoio constante às tarefas diárias para realização deste trabalho.

À ULB e ao pesquisador Jean Dille pela orientação durante o intercâmbio, uso dos equipamentos e troca de conhecimento. Ao Matheus Campolina Mendes por troca de conhecimento no intercâmbio, amizade e pelo uso de equipamentos no CEFET.

À CAPES, FINEP e INB pelo suporte financeiro.

Ao CENABIO pelo uso do MET.

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

ESTUDO DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE LIGA EXPERIMENTAL DE ZIRCÔNIO E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FORMAÇÃO DE HIDRETOS

Carla Brandão Woyames

Outubro/2018

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida  
Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ligas de zircônio são empregadas em componentes dos reatores nucleares, particularmente no elemento combustível, por suas excelentes propriedades de resistência à corrosão, resistência mecânica, condutividade térmica e baixa absorção de nêutrons. A interação com o hidrogênio durante a operação do reator leva à formação de hidretos, dependente da presença de descontinuidades cristalinas e da textura do material. Este trabalho teve como objetivo validar o processamento termomecânico de uma liga de zircônio experimental, produzida na COPPE, além de investigar seus efeitos sobre a microestrutura, sobre a textura e sobre a precipitação de hidretos no material. A liga foi processada por duas rotas termomecânicas, levando a uma condição encruada e outra recristalizada. As amostras foram hidrogenadas e caracterizadas por ensaios de tração, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e ensaio de permeação de hidrogênio. Os resultados mostraram ser viável o processamento adotado para a produção de chapas finas, gerando textura com presença de componentes  $(0001)\langle uvtw \rangle$  e boa orientação de hidretos após hidrogenação. A condição recristalizada demonstrou ser mais promissora quanto às propriedades mecânicas do que a condição deformada.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THERMOMECHANICAL PROCESSING OF AN EXPERIMENTAL  
ZIRCONIUM ALLOY AND ITS EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES AND  
HYDRIDES FORMATION

Carla Brandão Woyames

October/2018

Advisors: Luiz Henrique de Almeida  
Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Science Engineering

Zirconium alloys are used in components of nuclear reactors, particularly in the fuel element, for their excellent properties of corrosion resistance, mechanical resistance, thermal conductivity and low neutron absorption. The interaction with hydrogen during the operation of the reactor leads to the formation of hydrides, dependent on the presence of crystalline discontinuities and on the texture of the material. This work aimed to validate the thermomechanical processing of an experimental zirconium alloy produced at COPPE, as well as to investigate its effects on the microstructure, on texture and on the precipitation of hydrides in the material. The alloy was processed by two thermomechanical routes, leading to a recrystallized and a recrystallized condition. The samples were hydrogenated and characterized by tensile tests, scanning and transmission electron microscopy and hydrogen permeation assay. The results showed the adopted processing viable for the production of thin plates, generating texture with presence of (0001) components and good orientation of hydrides after hydrogenation. The recrystallized condition has been shown to be more promising concerning the mechanical properties than the corrugated condition.

## SUMÁRIO

1 – Introdução .....	1
2 – Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 – A Energia Nuclear no Brasil .....	3
2.2 – Reatores Nucleares.....	6
2.3 – Histórico das Ligas de Zircônio.....	7
2.4 – O Equilíbrio de Fases .....	9
2.5 – Os Elementos de Liga .....	10
2.5.1 – O Nióbio .....	11
2.5.2 – O Estanho.....	12
2.5.3 – O Molibdênio .....	12
2.6 – A Degradação das Ligas de Zr e a Formação de Hidretos.....	14
2.7- Textura Cristalográfica em Materiais Hexagonais.....	15
2.8 – A Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas de Zr ..	16
2.9 – Rota de Processamento Termomecânico.....	18
2.10 – Microestrutura em Função dos Tratamentos Térmicos .....	20
3 – Materiais e Métodos.....	24
3.1 – Fusão e Processamento Termomecânico .....	26
3.1.2 – Fusão e Refusão por VAR (Vaccum Arc Refusion).....	26
3.1.3 – Forjamento .....	27
3.1.4 – Laminação a Quente.....	28
3.1.5 – Tratamento Térmico de Alívio de Tensões .....	30
3.1.6 – Laminação a Frio.....	30
3.1.7 – Tratamentos Térmicos.....	30
3.1.8 – Temperatura de Recristalização por Ensaio de DSC ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ).....	31
3.2.1 – Hidrogenação por Carregamento Gasoso: .....	32
3.2.2 – Quantificação de Hidretos .....	32
3.2.3 – Microscopia Ótica .....	33
3.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.2.5 – Ensaio de Tração.....	34
3.2.6 – Medidas de Microdureza .....	35
3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	35
3.2.8 – Medidas de Textura por Difração de Raios X (DRX).....	36
3.2.9 – Ensaio de Permeação Gasosa de Hidrogênio.....	37
4 – Resultados e Discussão.....	38
4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.2 – Ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	50
4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	51
4.4 – Ensaio de Tração .....	59
4.4.1 - Efeito do Tratamento Térmico no Ensaio de Tração.....	61
4.4.2 - Efeito da Textura no Ensaio de Tração .....	63
4.4.3 - Efeito do Hidrogênio Ensaio de Tração .....	68
4.5 – Microdureza.....	77
4.6 – Medidas de Textura por Difração de Raios X (DRX) .....	80
4.7 – Hidrogenação por Carregamento Gasoso.....	87
4.8 – Quantificação de Hidretos.....	92
4.9 – Ensaio de Permeação Gasosa de Hidrogênio .....	93
5 – Conclusões .....	99
6 – Referências Bibliográficas .....	100



## 1 – Introdução

As ligas de zircônio são empregadas principalmente em componentes de reatores nucleares, tais como: tubos que revestem o combustível nuclear (dióxido de urânio), pinos que fecham as extremidades desses tubos e grades espaçadoras, que mantêm rígida a estrutura do elemento combustível, além de placas para reatores mais compactos, como os projetados para submarinos de propulsão nuclear. Essas ligas, especialmente as mais modernas, à base de nióbio, apresentam melhores propriedades de resistência à corrosão e possuem excelentes propriedades mecânicas, o que justifica sua aplicação nos reatores, uma vez que é exigido alto nível de segurança nas usinas. Sua baixa taxa de absorção de nêutrons favorece o rendimento da produção de energia nuclear.

Nos reatores PWR utilizados no Brasil, esses componentes ficam imersos em água pressurizada a 320°C. Nessa condição, essas ligas absorvem hidrogênio, o que leva à precipitação de hidretos frágeis. Com isso, propicia a propagação de trincas, a redução das propriedades mecânicas do material e, conseqüentemente, de sua vida útil.

A interação entre o hidrogênio e certas discontinuidades da rede cristalina, tais como discordâncias, pode aumentar a quantidade de hidrogênio em solução sólida, uma vez que estas são aprisionadoras de hidrogênio. Por outro lado, ao se ultrapassar o limite de solubilidade, são formados hidretos, que podem ser associados à presença de partículas de segunda fase. Uma vez que esses hidretos precipitam de acordo com alguns planos de hábito da matriz Zr- $\alpha$ , a textura proveniente do processamento também influencia a sua orientação e distribuição. Nesse sentido, é essencial utilizar um processamento termomecânico que gere textura adequada e conseqüentemente, orientação de hidretos menos deletéria às propriedades mecânicas do material.

A caracterização da textura, da morfologia e composição desta liga é importante para relacionar as influências das características microestruturais sobre a precipitação de hidretos. Cabe destacar que essa dependência não é sistematicamente reportada pela literatura, especialmente no que diz respeito ao processamento de chapas finas.

Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo validar uma rota de processamento de uma liga experimental de zircônio com adição de Nb, desenvolvida no âmbito do Projeto Zir-Brasil, para obtenção de uma chapa fina. Adicionalmente,

caracterizar sua microestrutura, textura e avaliar sua influência nas propriedades mecânicas do material e formação de hidretos.

A liga foi fundida por VAR (Vacuum Arc Remelting) partindo da esponja de zircônio. Posteriormente o material seguiu as seguintes etapas de processamento termomecânico: forjamento, laminação a quente, laminação a frio. Após o processamento, foram realizados dois tratamentos térmicos independentes: o primeiro a 400 °C por 24h e o segundo a 580 °C por 4h, que resultaram nas condições microestruturais encruada e recristalizada, respectivamente.

Como parte da caracterização proposta, as amostras foram hidrogenadas por carregamento gasoso, a fim de simular as condições de operação nos reatores e investigá-las quanto à precipitação de hidretos.

As medidas de macrotextura realizadas por difração de raios-X indicaram maior intensidade de textura para a condição encruada. Esta condição também apresentou maior intensidade de textura em relação ao polo basal (0001) $\langle$ uvw $\rangle$ . Apesar de intensidades de textura diferentes para as duas condições, ambas apresentaram, em sua maioria, hidretos aproximadamente paralelos ao plano da chapa, tanto na seção longitudinal quanto na seção transversal. Este fato indica que o processamento foi eficaz quando aos requisitos de textura e induziram à orientação menos deletéria quando da precipitação de hidretos.

Foram coletados dados no ensaio de tração e foram avaliadas as propriedades mecânicas antes e depois da hidrogenação. O efeito do hidrogênio na perda de ductilidade no ensaio de tração foi mais acentuado para a condição encruada do que para a condição recristalizada.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para visualização inicial da microestrutura, observação da orientação de hidretos e sua quantificação através da fração volumétrica na espessura da chapa, por ser a região mais suscetível à fragilização. Seria esperada menor precipitação de hidretos para a condição encruada, devido à maior densidade de discordâncias, que é capaz de manter o hidrogênio solubilizado na matriz. No entanto, a quantidade de hidretos não variou significativamente entre a condição encruada e a recristalizada. Ou seja, a perda de ductilidade mais marcante na condição encruada foi atribuída ao maior conteúdo de hidrogênio solubilizado e não à quantidade de hidrogênio que precipitou, em forma de hidretos.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para maior detalhamento microestrutural em aumentos maiores, no modo transmissão (TEM).

No ensaio de permeação de hidrogênio, a amostra encruada apresentou distribuição homogênea de hidretos, indicando que o hidrogênio se difundiu através de toda a espessura. Por outro lado, a condição recristalizada formou uma compacta camada de hidretos no lado da entrada do fluxo de hidrogênio, mas também houve formação de hidretos individuais no lado oposto, indicando que houve difusão através de toda a espessura. Visto que as amostras ensaiadas tinham a mesma composição, a formação da camada compacta de hidretos na amostra em condição recristalizada indica uma relação com a condição microestrutural.

A amostra na condição recristalizada demonstrou ser mais promissora quanto às propriedades mecânicas para aplicação nuclear do que condição encruada.

## **2 – Revisão Bibliográfica**

### **2.1 – A Energia Nuclear no Brasil**

É crescente a substituição de combustíveis fósseis por outras formas de produção de energia que emitam pouco, ou nenhum gás de efeito estufa. Há também a preocupação em diversificar as fontes de geração de energia elétrica, a fim de evitar restrições de abastecimento, como por exemplo, em épocas de estiagem ou escassez de determinado combustível. Além disso, para manter maior autonomia em relação a outros países, é preciso dominar as tecnologias de produção de energia. Desde a década de 50, têm sido feitos investimentos na área nuclear no Brasil, para o aprimoramento do processo produtivo, desde a importação de equipamentos, fabricação do combustível nuclear, até a distribuição de energia elétrica gerada nas usinas [1].

O plano de utilização de energia nuclear iniciou-se nos anos 70, com a construção da usina Angra I, que entrou em operação nos anos 80. A partir de um acordo de cooperação internacional, firmado com a Alemanha em 1975, e da necessidade de ampliar a capacidade de produção de energia elétrica, deu-se a construção da usina Angra II, na década de 80, que só entrou em operação em 2000.

Foram criados órgãos para dar suporte a esta área [2]:

- CNEN: para assessorar o governo na área nuclear propondo políticas e práticas, acordos internacionais, apoiar a medicina nuclear e a produção de

radiofármacos, regular e controlar radioproteção e segurança, gerenciar rejeitos, controlar instituições de pesquisa (IEN, IPEN, CDTN);

- INB: para controlar o enriquecimento de urânio e produção de pastilhas de  $UO_2$  (combustível nuclear) e montagem do elemento combustível.
- NUCLEP: para fabricar equipamentos de grande porte para as centrais nucleares brasileiras.
- Eletronuclear: para geração de energia elétrica.

Atualmente, a produção e o uso da energia nuclear no Brasil são favoráveis e economicamente viáveis, já que há várias reservas geológicas de urânio no país, além do país possuir a tecnologia de enriquecimento de urânio e de já ter usinas instaladas.

A Figura 1 mostra a distribuição de reservas geológicas de urânio pelo Brasil.

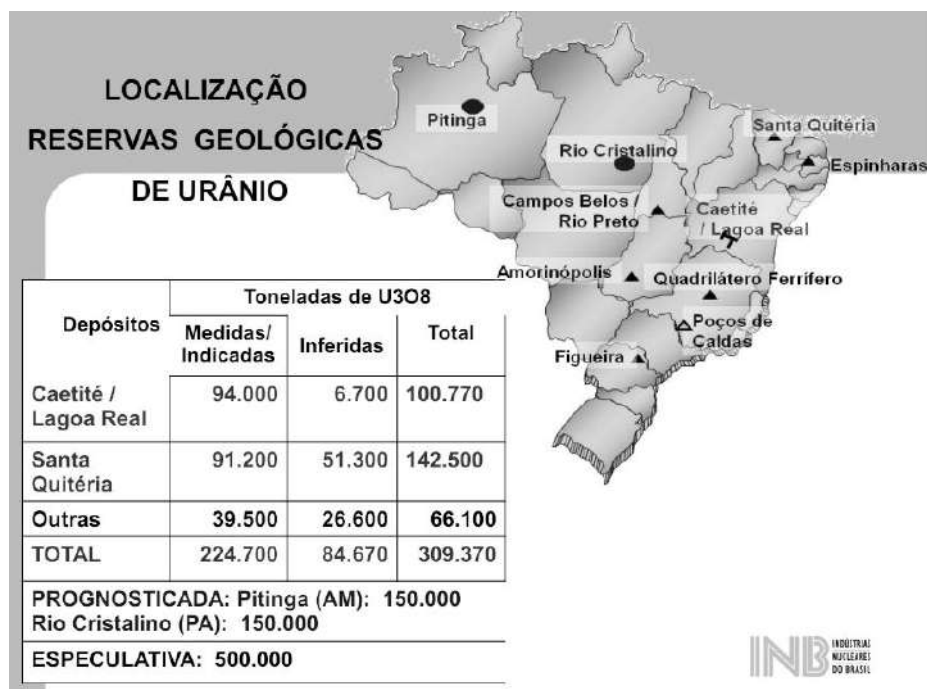


Figura 1: Distribuição de reservas geológicas de urânio no Brasil (2010) [3].

O Brasil possui capacidade de produção de insumos, como  $U_3O_8$  e  $UF_6$ , para gerar dióxido de urânio enriquecido ( $UO_2$  160t/ano) e pastilhas de combustível nuclear (120t/ano). Há previsão de expansão dessa capacidade [3].

Até o momento, há duas usinas de energia nuclear, instaladas e em operação, no estado do Rio de Janeiro, Angra I (potência de 600 MW) e Angra II (potência de 1300 MW). Estas utilizam reatores do tipo PWR (*pressurized water reactor*). A terceira usina, Angra III, com projeto similar a de Angra II, está em construção, com previsão

de entrar em operação nos próximos anos. Angra III, com capacidade de gerar 12 milhões de megawatts-hora por ano, o equivalente à energia para abastecer Brasília e Belo Horizonte por um ano [2].



Figura 2: Usinas nucleares em Angra dos Reis – RJ, mostrando Angra I e II, em operação e, Angra III, em construção [2].

O Plano Nacional de Energia (PNE) tem como meta a produção de 4 GW nucleares adicionais até 2030.

Além disso, há um projeto na área de defesa que tem como meta a construção do primeiro submarino brasileiro de propulsão nuclear. Apesar de ser submarino de ataque, este é movido a energia nuclear, mas não utiliza armas nucleares. Será capaz de transportar tripulação de cerca de 70 pessoas, de desenvolver velocidade de 44 Km/h, de alcançar profundidade de até 350 m. A energia nuclear, a partir de um reator PWR compacto, irá proporcionar uma autonomia de vários dias, podendo permanecer submerso. Ao contrário, o submarino convencional precisa vir à superfície com frequência para abastecer ou recarregar baterias. Há perspectiva de finalização desse submarino até 2029.

Apesar dos investimentos feitos na área, ainda há um longo caminho a ser percorrido, que contempla o desenvolvimento de novos materiais nacionais, o aprimoramento de técnicas que permitam segurança na operação, alto desempenho, e redução de impactos ambientais.

## 2.2 – Reatores Nucleares

No Brasil, os reatores nucleares existentes nas usinas de Angra I e Angra II são do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), assim como o reator para o submarino de propulsão nuclear, só que numa versão mais compacta.

Nesses reatores, o urânio enriquecido (com 3,2 % de urânio-235), em forma de pastilhas de 1 cm de diâmetro, é colocado no interior de tubos de ligas de zircônio de 4 m de comprimento [4], conforme mostrado na figura 3. Os tubos contendo urânio são montados em uma estrutura denominada elemento combustível, que mantém rígida toda a estrutura através de grades espaçadoras, conforme a figura 4. Vários elementos combustíveis são acondicionados dentro de um vaso de pressão. No processo de fissão nuclear é liberada energia térmica, sendo necessário refrigerar o sistema através de circulação de água. Na estrutura do elemento combustível, há tubos por onde podem passar as chamadas barras de controle, feitas de materiais absorvedores de nêutrons (usualmente, cádmio, boro ou háfnio), utilizadas para controlar a reação em cadeia ocorrida durante a fissão nuclear. Quando o reator está em operação, as barras de controle ficam fora da estrutura do elemento combustível e quando são introduzidas, interrompem a reação de fissão. O sistema gera vapor num circuito secundário, que movimenta uma turbina, e há geração de energia elétrica, que é distribuída através de torres de transmissão [4].

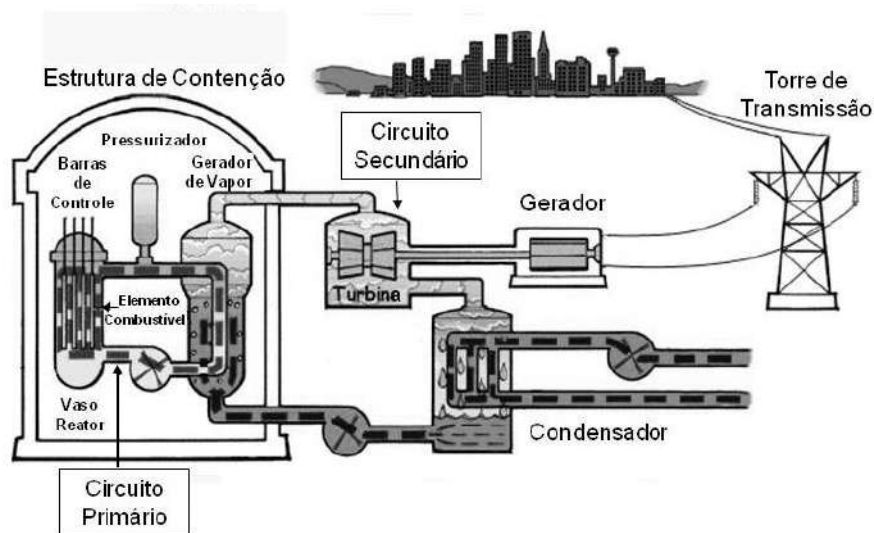


Figura 3: Reator térmico PWR em uma usina de energia nuclear [4].

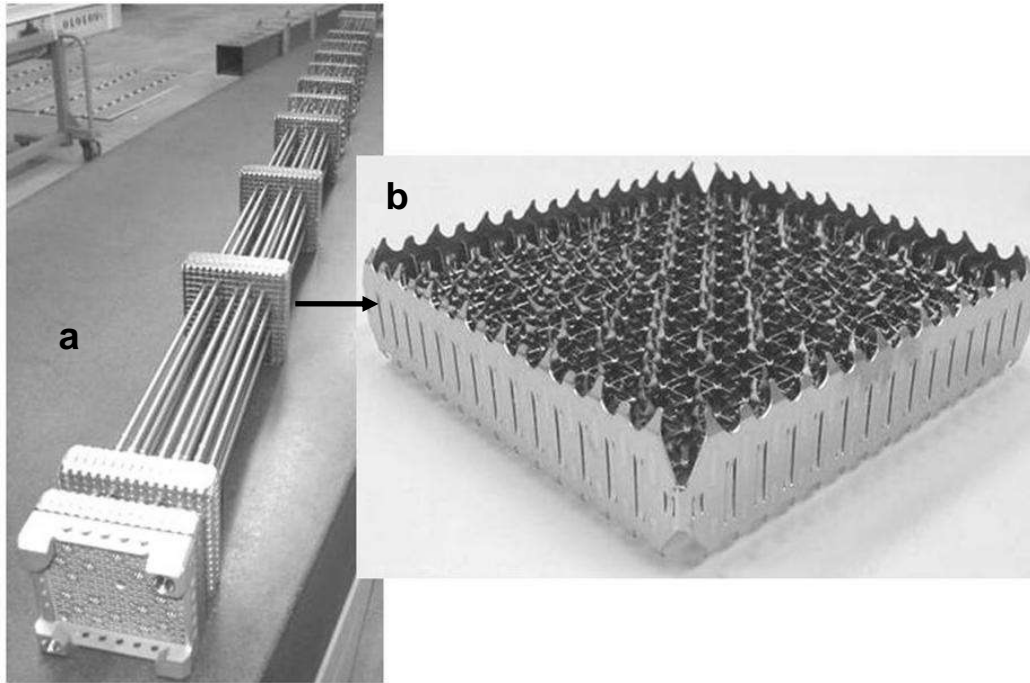


Figura 4: (a) Elemento combustível e (b) grade espaçadora [5].

### 2.3 – Histórico das Ligas de Zircônio

O zircônio é um metal de transição de cor acinzentada, de símbolo químico Zr, número atômico 40 e massa atômica 91 u.m.a. (unidades de massa atômica). Pertence ao grupo 4B, na classificação periódica dos elementos, e seus estados de oxidação mais comuns são 2+,3+ e 4+. Possui estrutura cristalina hexagonal, em temperatura ambiente.

O Zr não é encontrado na forma metálica na natureza. O mineral de maior importância comercial é a zirconita ( $ZrSiO_4$ ) e geralmente está associado ao háfnio, na proporção de 50:1. O Zr tem baixa capacidade de absorção de nêutrons, enquanto o háfnio é forte absorvedor. Por isso, para aplicação nuclear, é mandatória a separação do háfnio, que é difícil e de alto custo.

O processo Kroll é utilizado para a produção do zircônio metálico, onde é realizada a redução do tetracloreto de zircônio por cálcio ou magnésio e a separação, por destilação, da esponja de zircônio [6].

Austrália, África do Sul, Estados Unidos, Ucrânia, Índia, Brasil e China detém as reservas de zircônio mais importantes no quadro mundial [6].

As ligas de zircônio têm aplicações principalmente como constituintes dos reatores nucleares. Sobretudo, na forma de tubos encapsuladores das pastilhas de combustível nuclear, além de pinos e grades espaçadoras no elemento combustível. Estas ligas reúnem ótimas propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e baixa absorção de nêutrons, o que contribui para maior aproveitamento da energia gerada nos reatores.

Na década de 50, nos EUA, foram desenvolvidas as ligas de zircônio conhecidas comercialmente como zircalloys, contendo Sn, Fe, e Cr como elementos de liga. Foram também utilizadas no Canadá em reatores CANDU. Muitos reatores ainda se encontram em operação com ligas zircaloy-2 e zircaloy-4 [7].

Posteriormente, a Rússia desenvolveu ligas Zr-Nb, a fim de melhorar as propriedades mecânicas em operação. São exemplos, as ligas E635 e E110, utilizadas em reatores do tipo RBMK (*Reaktor Bolshoy Moshchnosty Kanalnyy* - reator canalizado de alta potência) e WWER (*Water-Water Energy Reactor*).

Mais tarde, foram desenvolvidas as ligas Zr-2,5% Nb, com propriedades superiores as zircalloys quanto à resistência à corrosão, sob a irradiação nos reatores do tipo PHWR (*Power Heavy Water Reactor*), refrigerados com água pesada, utilizadas no Canadá.

Nos anos 90, foram desenvolvidas as chamadas ligas de nova geração, com menor teor de Nb, como Zirlo e M5, de melhor desempenho quanto à resistência à corrosão e boa resposta à fluência. Foram projetadas para reatores de água leve PWR (*Power Water Reactor*) e BWR (*Boiling Water Reactor*), da Europa, dos Estados Unidos e do Brasil. Zirlo já vem sendo utilizada na usina Angra I e há projeto de utilização da liga M5 em Angra II, ambas em reatores PWR.

A adição de molibdênio parece promissora, devido ao seu efeito endurecedor e controlador do crescimento de grão nas ligas de Zr. Segundo Sattari et al. [8], ligas Zr-Sn-Nb-Mo possuem maior resistência mecânica e resistência à fluência do que outras ligas de Zr.

No Brasil, as ligas de aplicação nuclear são importadas. O projeto Zir-Brasil desenvolveu uma liga proprietária da INB na área nuclear, a fim de testar e melhorar suas propriedades, para tornar economicamente viável sua produção no país, em maior escala.

As composições das principais ligas de zircônio são descritas na tabela 1.



Tabela 1 – Composição de ligas de zircônio (% em massa) [adaptado de 7,8 e 9].

Liga	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O	N
Zircaloy-1	-	2,5	-	-	-	-	-
Zircaloy-2	-	1,2-1,7	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	0,08-0,15	0,008 máx.
Zircaloy-4	-	1,20-1,70	0,1	0,07-0,13	0,007 máx.	0,08-0,15	0,008 máx.
Zr-2,5 Nb	2,5	-	-	-	-	-	-
E110	0,95-1,05	-	0,006-0,012	-	-	0,10 máx.	-
E635	0,95-1,05	1,10-1,30	0,30-0,40	-	-	0,05-0,12	-
M5	0,80-1,20	-	0,015-0,06	-	-	0,09-0,13	-
Zirlo	0,9-1,13	0,90-1,2	0,1	-	-	0,09-0,15	-

## 2.4 – O Equilíbrio de Fases

Em temperaturas abaixo de 400 °C, o Zr- $\alpha$  apresenta estrutura hexagonal compacta (hc) e o nióbio, cúbica de corpo centrado (ccc). Nessas temperaturas, a solubilidade do Nb- $\beta$  em Zr- $\alpha$  é baixa, atingindo um máximo em torno de 0,6% atômico. Conforme descrito por CHARIT *et al.* [7], ligas com baixo teor de Nb (até cerca de 1%) podem ser consideradas quase monofásicas, pois é muito baixo o teor de segundas fases.

Acima de 862 °C  $\pm$  5, o Zr passa a Zr- $\beta$ , de estrutura ccc, conforme pode ser visto no diagrama de equilíbrio Zr-Nb, na figura 5.

Em temperatura em torno de 610°C, ocorre transformação monotectóide, (Z- $\alpha$  + Nb- $\beta$   $\rightarrow$  Z- $\alpha$  + Zr- $\beta$ ). Acima desta temperatura, é favorecida a formação de Z- $\alpha$  e Zr- $\beta$ , enquanto que, abaixo desta, é favorecida a formação de Z- $\alpha$  e Nb- $\beta$  [10 - 11].

A adição de elementos de liga pode influenciar nas temperaturas de transformação alotrópica. As quantidades das fases presentes podem variar com a composição da liga em questão e com a presença de  $\beta$ -estabilizadores, que favorecem a precipitação de Nb- $\beta$ , conforme descrito por DOUGLAS [10] e mostrado figura 5. Nesse sentido, esta temperatura de 610°C é importante para selecionar parâmetros para os tratamentos térmicos, de acordo com as características desejadas para a liga, em relação à estabilização e precipitação da fase Nb- $\beta$ .

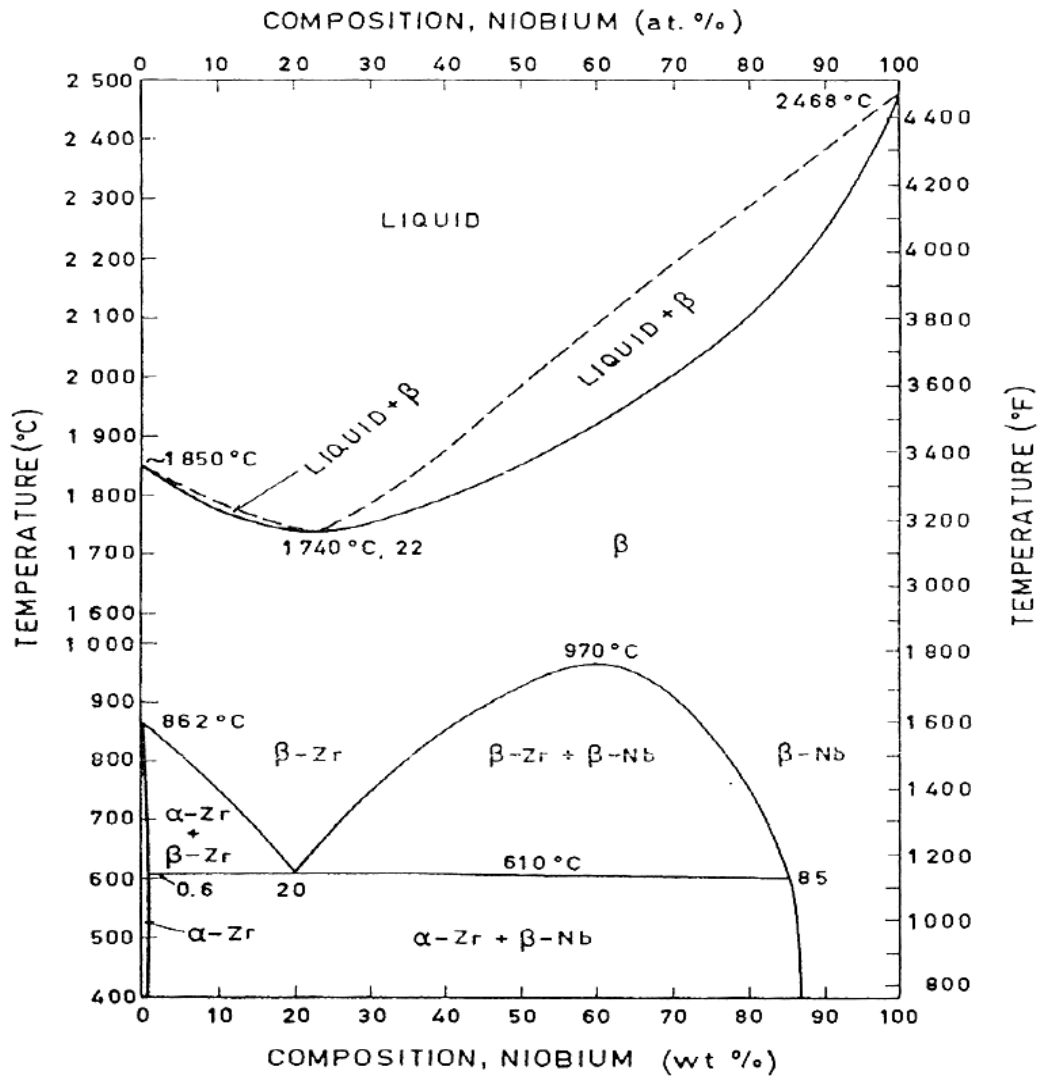


Figura 5: Diagrama de equilíbrio Zr-Nb proposto por Douglas [10].

## 2.5 – Os Elementos de Liga

Há a necessidade da adição alguns elementos à liga de Zr para tornar a fase  $\beta$  estável à temperatura ambiente, a fim de melhorar suas propriedades de resistência à corrosão, prioritariamente em forma de Nb- $\beta$ .

Para as ligas de Zr com percentual de Nb entre 1 e 2,5%, a fase  $\beta$  é estável em altas temperaturas, acima de 863 °C. Alguns elementos são  $\beta$ -estabilizadores, e atuam baixando a temperatura de transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . São exemplos desses elementos: Nb, Mo, H, Fe, Cr, Ni, Cu, Ta, V, Th, U, W, Mn, Co e Ag.

Os principais elementos contidos na liga experimental de zircônio têm seu papel destacado a seguir.

### 2.5.1 – O Nióbio

Em temperatura ambiente, a solubilidade sólida do Nb- $\beta$  em Zr- $\alpha$  é muito baixa e, a 610 °C, alcança um valor máximo de 0,6% atômico [10]. As ligas Zr-Nb apresentam microestrutura bifásica ( $\alpha+\beta$ ). No entanto, em altas temperaturas há miscibilidade total entre Zr- $\beta$  e Nb- $\beta$ .

O Nb estabiliza a fase  $\beta$  em temperaturas abaixo daquelas previstas no diagrama de equilíbrio.

As ligas com 1% de Nb apresentam a fase  $\beta$  usualmente em forma de precipitados finos e esféricos. No entanto, sua morfologia pode variar conforme as condições de processamento. Enquanto as ligas com teor de 2,5% de Nb apresentam, normalmente, a fase  $\beta$  em forma de fibras alongadas em contornos de grãos de Zr- $\alpha$ .

O diagrama de equilíbrio prevê a formação de uma mistura eutetóide de Zr- $\alpha$  e Nb- $\beta$ , o Nb- $\beta$ , o que não é mencionado normalmente na literatura sobre essas ligas, pois é provável que só ocorra a partir de resfriamento muito lento.

Figura 6 mostra a microestrutura bifásica da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, com precipitados de fase  $\beta$ , no interior e nos contornos dos grãos  $\alpha$  da matriz Zr- $\alpha$  [11]. Ocorre precipitação de intermetálicos quando há mais elementos de liga presentes.

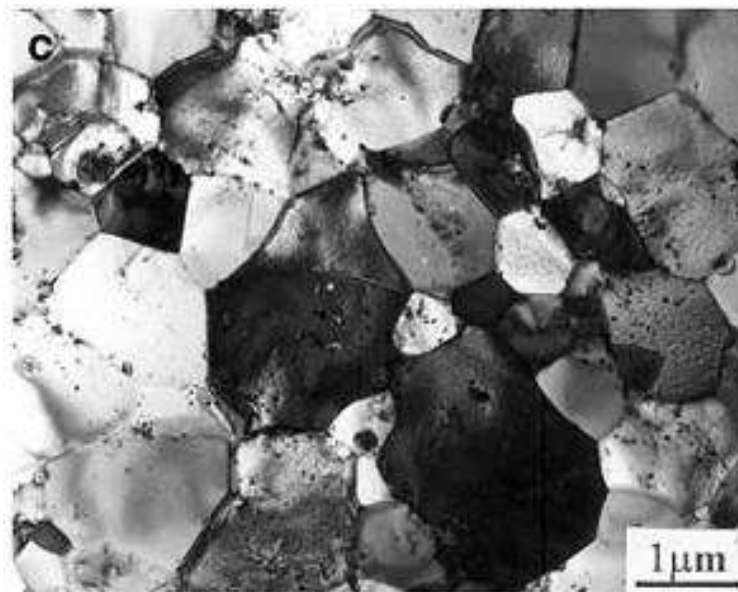
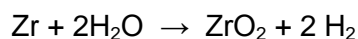


Figura 6: Observação por MET da liga Zr-1Sn-1Nb-0,2Fe, evidenciando microestrutura com grãos  $\alpha$  recrystalizados a 580 °C por 4h, contendo precipitados de fase  $\beta$  [11].

O Nb, além de  $\beta$ -estabilizador, também é conhecido como elemento controlador da resistência à corrosão. A precipitação da fase Nb- $\beta$  resulta da redução da concentração de Nb na matriz Zr- $\alpha$ . JEONG *et al.* [12] observaram que quando havia menor conteúdo de Nb dissolvido na matriz, ocorria o aumento da resistência à corrosão para ligas Zr-xNb (x = 0,3 a 5%).

Nas condições de operação dos reatores PWR, os componentes de zircônio ficam imersos em água pressurizada, numa temperatura de 320 °C. Isto favorece o processo de corrosão, com formação de óxido de zircônio e liberação de hidrogênio, segundo a equação química:



O Nb, quando dissolvido na matriz na concentração de equilíbrio, contribui para a estabilização do óxido tetragonal e, portanto, para o aumento na resistência à corrosão. Segundo ensaios de corrosão realizados em ligas binárias de Zr com teores de 0,3; 0,8 e 3,0% de Nb, recozidas a 570 °C e a 640 °C, a estabilização do óxido ZrO<sub>2</sub> tetragonal, de microestrutura colunar, é benéfica e tem um caráter protetor contra a oxidação das ligas de Zr. Ao contrário, a formação do ZrO<sub>2</sub> monoclinico, de microestrutura equiaxial é deletéria em relação à resistência à corrosão [12,13].

### 2.5.2 – O Estanho

O Sn auxilia na estabilização do óxido de zircônio tetragonal, que tem caráter protetor. Por isso, retarda o processo corrosivo e a interação metal-hidrogênio. O Sn é adicionado às ligas de Zr, apesar de ser  $\alpha$ -estabilizador, por exercer influência na cinética da reação de corrosão. [9].

### 2.5.3 – O Molibdênio

O Mo tem efeito sobre o refinamento da microestrutura e previne o crescimento de grão excessivo nessas ligas. CHUN *et al.* [14] Compararam o crescimento de grão das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-0,7Mo, que foram submetidas às mesmas condições de processamento: fusão, forjamento a 1100°C com redução de 60%, tratadas termicamente a 1000°C por 20 min, submetidas à têmpera em água, laminação a quente a 800°C para produção de chapas com 50% de redução na espessura, laminação a frio com 25% de redução na espessura. Após tratamento térmico a 700°C

por 20h, foi observado crescimento de grão muito maior na liga Zr-1Nb do que na liga contendo Mo, como pode ser visto na Figura 7.

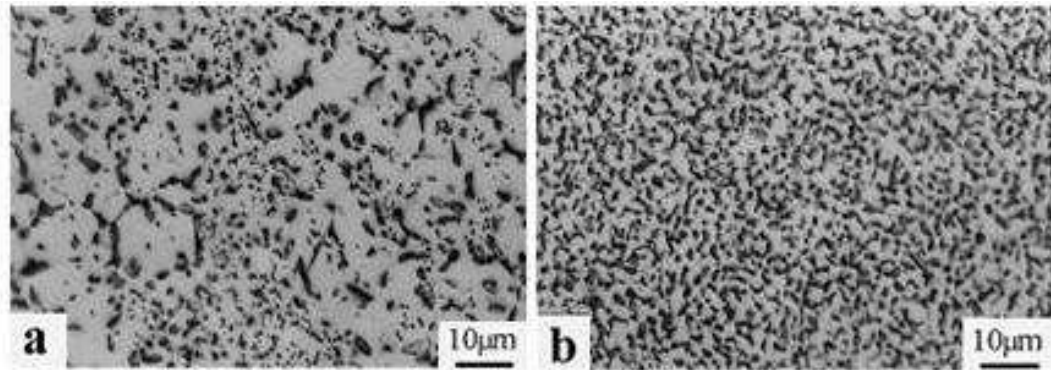


Figura 7: Microscopia ótica de ligas tratadas termicamente a 700°C por 20h, mostrando refinamento da microestrutura nas ligas (a) Zr-1Nb e (b) Zr-1Nb-0,7Mo [adaptado de 14].

As variações de tamanho de grão nessas duas ligas estão descritas através do gráfico da Figura 8.

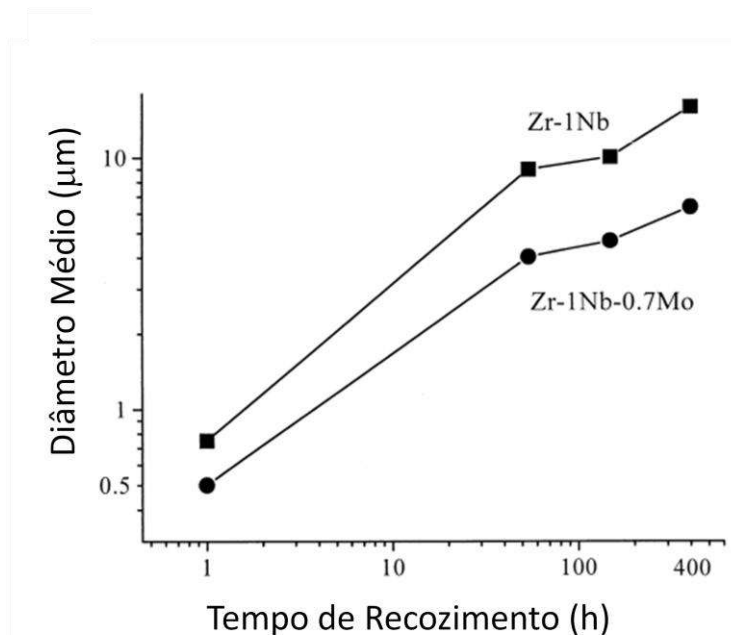


Figura 8: Variações no tamanho de grão de ligas experimentais em função do tempo de recozimento a 700°C [adaptado de 14].

Neste caso específico de processamento, a fase  $\beta$  tendia a ocupar contornos de ripas, restringindo o crescimento dos grãos  $\alpha$ . O crescimento de grão mais

controlado para a liga Zr-1Nb-0,7Mo, é atribuída à adição de Mo, que por ser  $\beta$  estabilizador, tanto aumenta a quantidade de fase  $\beta$  quanto a estabiliza.

O Mo também é adicionado a ligas de zircônio devido à sua característica de endurecedor por solução sólida e, de endurecedor por precipitação mais eficiente do que o Nb, devido à menor solubilidade do Mo em Zr- $\alpha$  [8].

## **2.6 – A Degradação das Ligas de Zr e a Formação de Hidretos**

Nos reatores PWR, durante o serviço, há interação entre a superfície das ligas de Zr e a água de refrigeração. Isto conduz à oxidação do metal, sobretudo numa condição de água pressurizada a 320 °C. O hidrogênio liberado pela água é adsorvido na superfície e se difunde através da camada de óxido formada e, gradualmente, através do metal-base. Quando a concentração de hidrogênio excede o limite de solubilidade sólida, ocorre precipitação de hidretos, o que resulta na diminuição da ductilidade.

O fino filme de óxido formado na superfície das ligas pode atuar como barreira contra a entrada de hidrogênio e contra posterior degradação. Portanto, a resistência à corrosão e o tempo de vida dos componentes de Zr são intimamente influenciados pela estrutura e pelas propriedades do óxido formado. Normalmente, o filme de óxido ZrO<sub>2</sub> é fortemente texturizado e consiste de duas partes: a camada interna densa perto da interface óxido/metal e a camada externa porosa e quebradiça [16,17]. Quando ocorre crescimento do filme de óxido, há aumento da tensão interna induzida pela expansão de volume devido à transformação de sua estrutura cristalina, que passa de tetragonal para monoclinica. Deste fato, pode resultar a fratura do óxido, o que permite a entrada de hidrogênio, levando à formação de hidretos, à fragilização do material e à redução da resistência à corrosão.

Os mecanismos de formação de hidretos de zircônio e a sua morfologia são motivo permanente de estudo devido ao seu comportamento frágil e à complexidade de fatores que influenciam sua precipitação. A formação de hidretos é inerente ao processo de produção de energia em reatores do tipo PWR, sendo um fator limitante da vida útil dos componentes de Zr.

## 2.7- Textura Cristalográfica em Materiais Hexagonais

A deformação plástica em materiais hexagonais compactos (HCP), como o Zr e Ti, ocorre através de 3 sistemas de deslizamento:

- Basal  $\{0\ 0\ 0\ 1\} \langle 1\ 1\text{-}2\ 0 \rangle$
- Prismático  $\{1\ 0\text{-}1\ 0\} \langle 1\ 1\text{-}2\ 0 \rangle$
- Piramidal  $\{1\ 1\text{-}2\ 2\}$ ,  $\langle 1\ 1\text{-}2\text{-}3 \rangle$  e  $\{1\ 0\text{-}1\ 1\} \langle 1\ 1\text{-}2\ 0 \rangle$

Os modos de deslizamento são dependentes da relação de parâmetros de rede  $c/a$  na estrutura cristalina HCP, conforme é mostrado na Figura 9 [33].

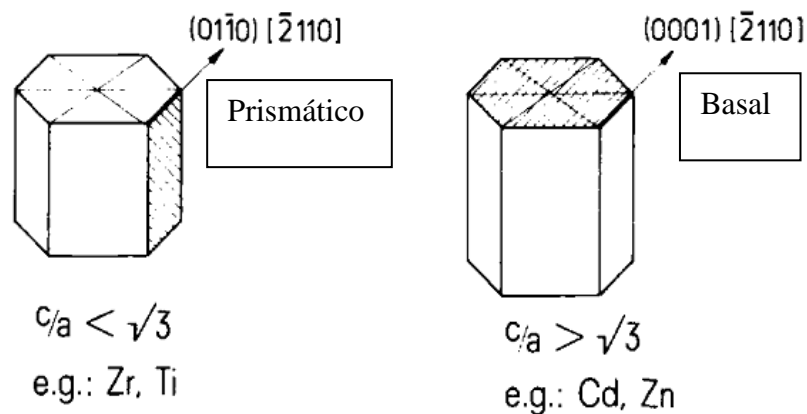


Figura 9: relação  $c/a$  da estrutura cristalina HCP e modos de deslizamento mais favoráveis [modificado de 33].

A deformação plástica ocorre principalmente através de uma combinação de modos de deslizamentos basal e prismático. No caso de bloqueio de alguns planos, para acomodar maiores deformações, pode ocorrer modo de deslizamento piramidal e ativação do modo de deslizamento por maclagem  $\{1\ 0\text{-}1\ 2\} \langle 1\ 0\text{-}1\ 0 \rangle$ , conforme descrito por TENKHOFF [33].

Nas estruturas cristalinas hexagonais, os sistemas de deslizamento são mais limitados e também apresentam menos planos de simetria do que os materiais cúbicos, por exemplo. Dessa forma, a deformação de materiais hexagonais produz anisotropia em suas propriedades e o processamento tem grande relevância no comportamento mecânico desses metais e suas ligas.

## 2.8 – A Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas de Zr

A presença de partículas de segunda fase pode influenciar na difusão do hidrogênio através das ligas de Zr. LELIÈVRE *et al.* [18] analisaram as ligas Zircaloy 2 e Zircaloy 4, onde os hidretos foram frequentemente encontrados nas vizinhanças de precipitados, sob a interface óxido/metal. Seus resultados indicam o aumento da difusão de hidrogênio onde os precipitados realizam curtos-circuitos através da camada de zircônio, mas apenas quando estes são precipitados metálicos e ainda em contato com o metal, isto é, nas fases iniciais da oxidação. Nos caminhos de difusão em curtos circuitos, associados a descontinuidades ou defeitos, a migração de átomos ocorre em velocidade muito maior do que nos outros domínios homogêneos da liga, conforme descrito por PHILIBERT [37].

A solubilidade do hidrogênio nas ligas de zircônio é baixa em temperatura ambiente. Porém acima de 300°C, a interação do hidrogênio com discordâncias pode aumentar a solubilidade do hidrogênio nessas ligas, retardando a precipitação de hidretos. Os estudos de COX *et al.* [19] concluíram que as discordâncias são fortes aprisionadores de hidrogênio ligas de zircônio. Este fato indica que, quanto mais deformada a liga, maior a densidade de discordâncias e pode haver um aumento na absorção de hidrogênio. Quando o limite de solubilidade para dada temperatura é ultrapassado, ocorre a precipitação de hidretos.

A fragilização por hidrogênio em ligas de zircônio ocorre por influência da quantidade de hidretos formados, da sua orientação e de sua distribuição no material. No caso de tubos, a perda de resistência é mais marcante quando os hidretos precipitam na direção radial, pois propagam trincas que cortam a espessura do tubo, levando-o mais facilmente à fratura do que quando precipitam de forma circunferencial, conforme é relatado pela literatura [20, 21]. No caso de chapas, a perda de resistência também ocorre na direção transversal, quando há trincas passantes na espessura, que representa a sua menor dimensão.

No caso de tubos produzidos por passo peregrino, ocorre a rotação de um eixo no centro do tubo, o que confere determinada orientação preferencial de grãos no trabalho a frio. Dessa forma, quando há precipitação de hidretos, estes apresentam maior tendência à precipitação circunferencial, menos deletéria às propriedades mecânicas. No caso de chapas finas, a precipitação de hidretos perpendiculares ao plano da chapa parece ser mais deletéria, pois trincas propagadas nessa direção tendem a cortar a espessura mais rapidamente, fragilizando o material.



Três tipos de hidretos têm sido relatados na literatura, para o sistema binário Zr-H. O hidreto- $\delta$  ( $ZrH_2$ ), de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC); o hidreto- $\epsilon$  ( $ZrH_2$ ), de estrutura tetragonal de face centrada (TFC, com  $c/a < 1$ ) e o hidreto- $\gamma$  (Zr-H, com  $c/a > 1$ ), de estrutura tetragonal de face centrada (TFC). O hidreto- $\delta$  é a fase de equilíbrio e é favorecida por resfriamentos lentos. A fase  $\gamma$  é metastável e sua formação é favorecida por resfriamento rápido, como na têmpera (taxa de resfriamento  $\sim 10^4$  K/s), a partir de temperatura onde hidrogênio esteja em solução sólida na matriz, onde a difusão não seja significativa. ROOT *et al.* [22] relataram a transformação do hidreto- $\gamma$  em hidreto- $\delta$  quando o material foi envelhecido em temperaturas em torno de 300°C, por longos intervalos de tempo, cerca de um ano.

A literatura reporta mais frequentemente que a orientação dos hidretos é dependente do seu relacionamento cristalográfico com a matriz  $\alpha$ . NEOGY *et al.* [23] estudaram a morfologia de hidretos e seu plano de hábito em ligas Zr-Nb. Observaram a formação de hidretos- $\gamma$ , para amostras submetidas ao resfriamento rápido e a relação de orientação entre estes e a matriz Zr- $\alpha$  era  $(0001)_\alpha // (001)_\gamma$  e  $[1-2\ 1\ 0]_\alpha // [1-1\ 0]_\gamma$ . Para hidretos- $\delta$  a relação de orientação era  $(0001)_\alpha // (-1\ 1-1)_\delta$  e  $[1\ 1-2\ 0]_\alpha // [110]_\delta$ .

No entanto, alguns autores [22] observaram hidretos  $\gamma$  associados a  $\beta$ . SRIVASTAVA *et al.* [24] descreveram um relacionamento cristalográfico entre hidretos- $\gamma$  com as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Consideraram relacionamento entre a fase  $\alpha$  e o hidreto  $\gamma$ :  $[0\ 0\ 0\ 1]_\alpha // [111]_{\text{Hidreto-}\gamma}$ ;  $[1\ 10]_\alpha // [1\ 0\ -1]_{\text{Hidreto-}\gamma}$ . Entre a fase  $\beta$  e o hidreto  $\gamma$ :  $[0\ 0\ -1]_\beta // [101]_{\text{Hidreto-}\gamma}$ ;  $[-1\ 10]_\beta // [-1\ 2\ -1]_{\text{Hidreto-}\gamma}$ . Propuseram um modelo que considerava que quando o plano  $(0001)_{Zr-\alpha}$  estava paralelo ao  $(111)_{\text{Hidreto } \gamma}$ , o plano  $(110)_\beta$  estaria desviado a 10° do paralelismo com  $(111)_\gamma$ , devido a ocorrência de cisalhamento.

Foram observados hidretos associados à fase  $\beta$  rica em Nb em nas ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, o que pode indicar a precipitação de hidretos a partir de regiões ricas em Nb [20].

Os hidretos geralmente apresentam morfologia acicular ou em forma de placa, conforme pode ser observado na Figura 10.

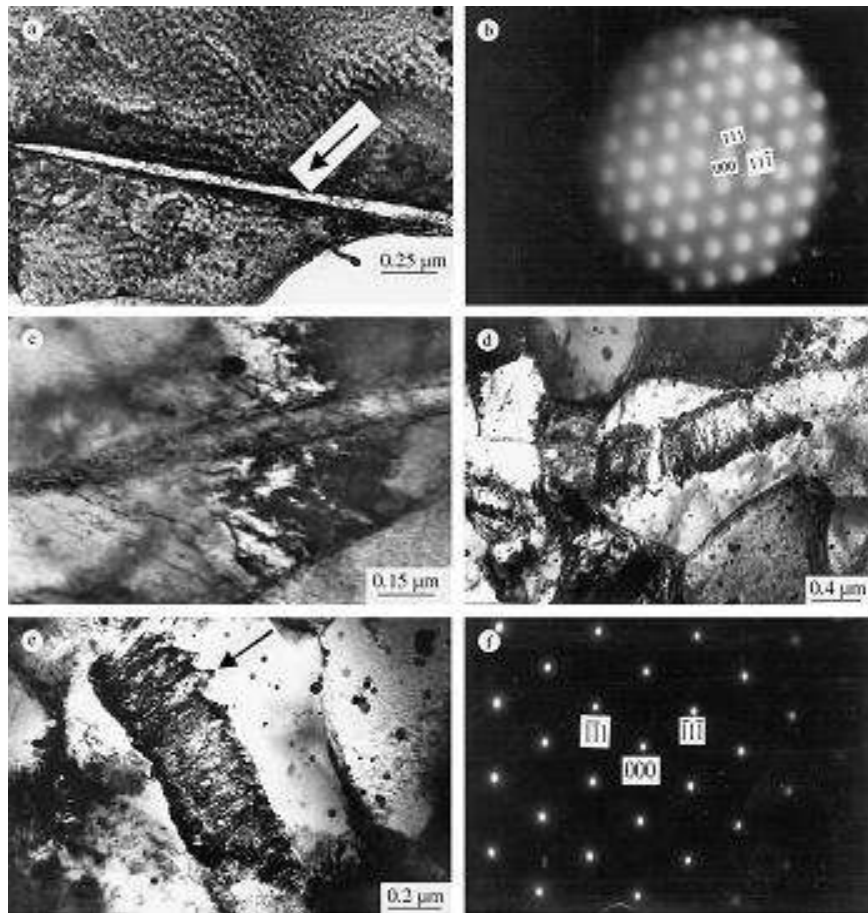


Figura 10: Micrografias por MET, mostrando (a) forma acicular do hidreto- $\delta$  na liga Zr-1Nb, (b) padrão de difração de elétrons do hidreto- $\delta$  no eixo de zona  $[1 -1 0]$  e (c) presença de discordâncias ao redor do hidreto, (d) e (e) morfologia zig-zag do hidreto- $\delta$  e (f) padrão de difração de elétrons no eixo de zona  $[011]$ , obtida para hidreto- $\delta$  na liga Zr-1Nb [adaptado de 24]

## 2.9 – Rota de Processamento Termomecânico

Segundo a literatura, a produção de componentes de zircônio é baseada na típica rota de processamento para tubos [25- 29]:

- Forjamento do lingote
- $\beta$ - Quenching
- Trabalho a quente
- Alívio de tensões
- Trabalho a frio por passo peregrino
- Tratamento térmico em autoclave

No entanto, pouco é publicado a respeito da manufatura dos outros componentes, como pinos e chapas para preparo de grades espaçadoras. Faz-se

necessária, portanto, a adaptação dos parâmetros utilizados em tubos para a produção de chapas finas.

O forjamento a quente é usualmente realizado para a quebra da estrutura bruta de fusão. Neste processo, o material é levado ao forno para que se atinja a temperatura de trabalho a quente e posteriormente, é submetido a forças compressivas. O forjamento pode ser realizado por golpes rápidos por martelo de forja ou de forma lenta através de prensa hidráulica. Pode ser realizado na forma de forjamento livre ou conformado em uma matriz. Uma das variáveis mais importantes é a velocidade de movimento do sistema deformante, pois influencia na taxa de deformação.

A etapa de  $\beta$ -quenching é realizada para randomização da textura, onde é realizado aquecimento em temperatura de campo  $\beta$ , para homogeneizar a composição, seguido de rápido resfriamento, onde geralmente se formam estruturas martensíticas com morfologia de ripas.

Como os tubos fabricados demandam uma grande quantidade de deformação, inicialmente, esta deformação é realizada por trabalho a quente, tipicamente por extrusão, acima de  $0,5 T_f$ , onde  $T_f$  é a temperatura liquidus do material [27]. A extrusão é um processo de deformação plástica, onde são aplicadas pressões elevadas sobre um bloco metálico, que é forçado a escoar através do orifício de uma matriz.

SAXENA *et al.* [26] descreveram parâmetros de trabalho a quente por extrusão, variando a temperatura e a taxa de deformação. Depois de montadas curvas Tensão x Deformação e observadas as microestruturas resultantes, foi possível construir mapas de deformação. Estes mapas permitiram a obtenção de parâmetros de temperatura e taxa de deformação, de modo a combinarem bom rendimento de recristalização com a microestrutura desejada. Pois, é necessário evitar regiões de instabilidade e baixa eficiência, que levem à formação de bandas de cisalhamento e a interações soluto-discordâncias, que gerem propriedades mecânicas restritas [27].

Os mapas de deformação foram utilizados para adaptar o processo de trabalho a quente, que no atual estudo foi realizado por meio de laminação a quente, de modo a utilizar regiões com maior eficiência de dissipação de potência, pois estão relacionadas a maiores rendimentos de recristalização e melhores propriedades mecânicas [25-28].

A laminação consiste num processo de deformação plástica, onde o material é deformado ao passar por rolos de laminação, como mostrado na figura 10.1. Este processo é largamente empregado devido à sua alta produtividade e por possibilitar precisão no controle do material das dimensões do material acabado, além de ser

adequado à produção de chapas finas. Em larga escala, também podem ser feitos arranjos de laminadores em série.

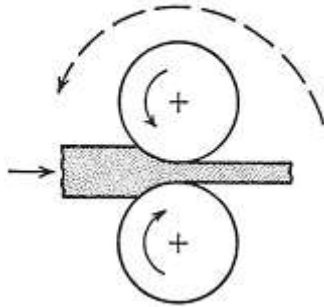


Figura 10.1: Desenho esquemático de laminador duplo.

Na laminação a quente, a deformação é realizada acima da temperatura de recristalização do material e sofre recristalização dinâmica ao mesmo tempo em que é deformado.

O trabalho a frio, em tubos, é realizado geralmente por passo peregrino, a fim de alcançar a geometria, as dimensões desejadas, além de conferir textura ao material. No presente estudo foi realizado o trabalho a frio foi realizado por laminação a frio, a fim de obter uma chapa fina.

Conforme descrito por SILVA [31], foi desenvolvido um trabalho em conjunto com o atual estudo, onde foram calculados os principais parâmetros envolvidos nos processos de laminação adotados, como: a velocidade do laminador, a taxa de deformação, espessura inicial e espessura final do material, tempo por volta no laminador.

## 2.10 – Microestrutura em Função dos Tratamentos Térmicos

As ligas de metais hexagonais, como o zircônio, apresentam forte anisotropia quando são deformados e, conseqüentemente, os tratamentos termomecânicos têm forte influência em suas propriedades.

É necessário realizar processamentos termomecânicos, os que favoreçam a precipitação total da fase  $\beta$  sob forma de Nb- $\beta$ .

A literatura [23] relata que amostras contendo precipitação de Nb- $\beta$  tiveram maior resistência à corrosão do que as que continham precipitação de Zr- $\beta$ . Ao aquecer a liga até região de fase  $\beta$  para total solubilização de precipitados, seguido de resfriamento, e a realização de recozimento abaixo de 610°C, temperatura de

transformação monotectóide, favorece a formação de Nb- $\beta$ . Ao contrário, se o recozimento for realizado acima desta temperatura, a fase Zr- $\beta$  é favorecida, ou pode também ocorrer do Nb permanecer em solução sólida supersaturada, o que acelera a corrosão.

NEOGY *et al.* [11] estudaram a microestrutura de duas ligas de Zr (a binária Zr-1Nb e a quaternária Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) em função dos tratamentos térmicos aplicados, e suas imagens por MET são mostradas na Figura 11 e na Figura 12. As microestruturas das duas ligas são similares. É possível notar que a precipitação da fase  $\beta$  aumentou com o tempo de recozimento, considerando a mesma temperatura de 580°C; Figura 11-c comparando com 11-d. A temperatura de recozimento de 630°C favoreceu a precipitação de fase  $\beta$ , mas na forma de Zr- $\beta$  (desfavorável para resistência à corrosão), além de promover considerável crescimento de grão, o que levaria a uma provável redução nas propriedades mecânicas (Figura 10-e e f).

Os autores [11] também enfatizam que para ligas com 1% de Nb, devem-se aplicar tratamentos térmicos de modo a favorecer a formação de Nb- $\beta$  para maior resistência à corrosão. Assim sendo, conforme a Figura 10-d e a Figura 11-c, o recozimento realizado a 580°C por 4h leva a uma condição microestrutural mais favorável para as propriedades de resistência à corrosão e para propriedades mecânicas, e serviu como base para esta pesquisa.

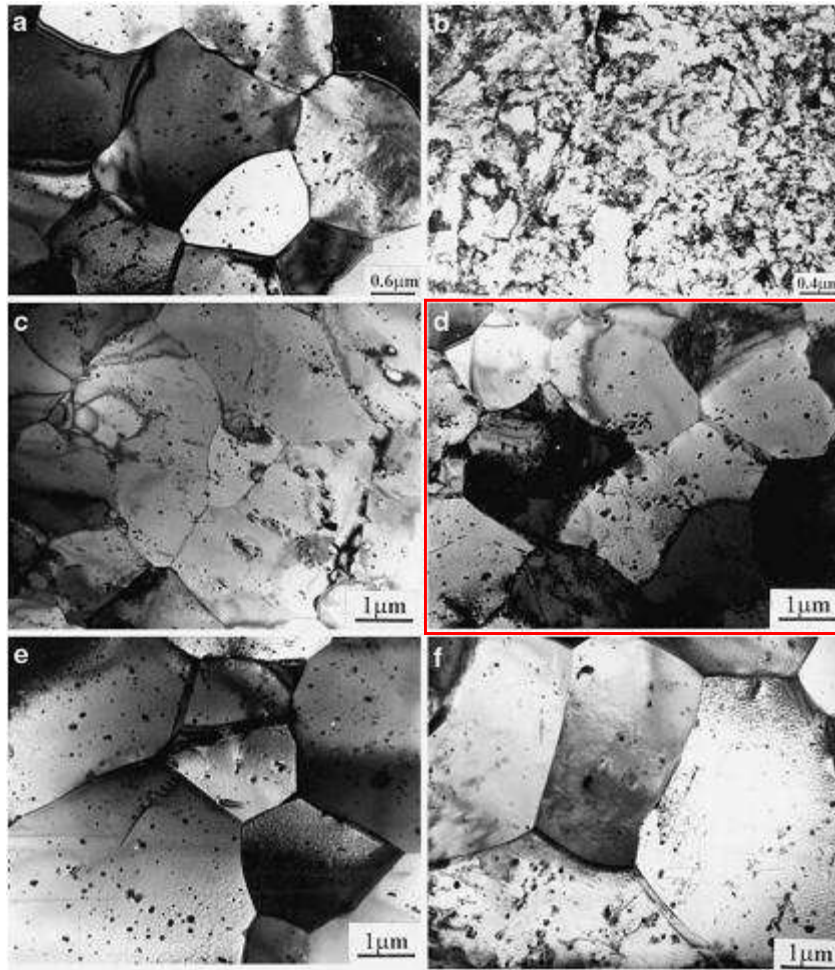


Figura 11: MET em campo claro da liga binária Zr-1Nb (a) como extrudada, (b) trabalhada a frio, (c) recozida a 580°C/1h, (d) recozida a 580°C/4h, (e) recozida a 630°C/1h, (f) recozida a 630°C/4h [11].

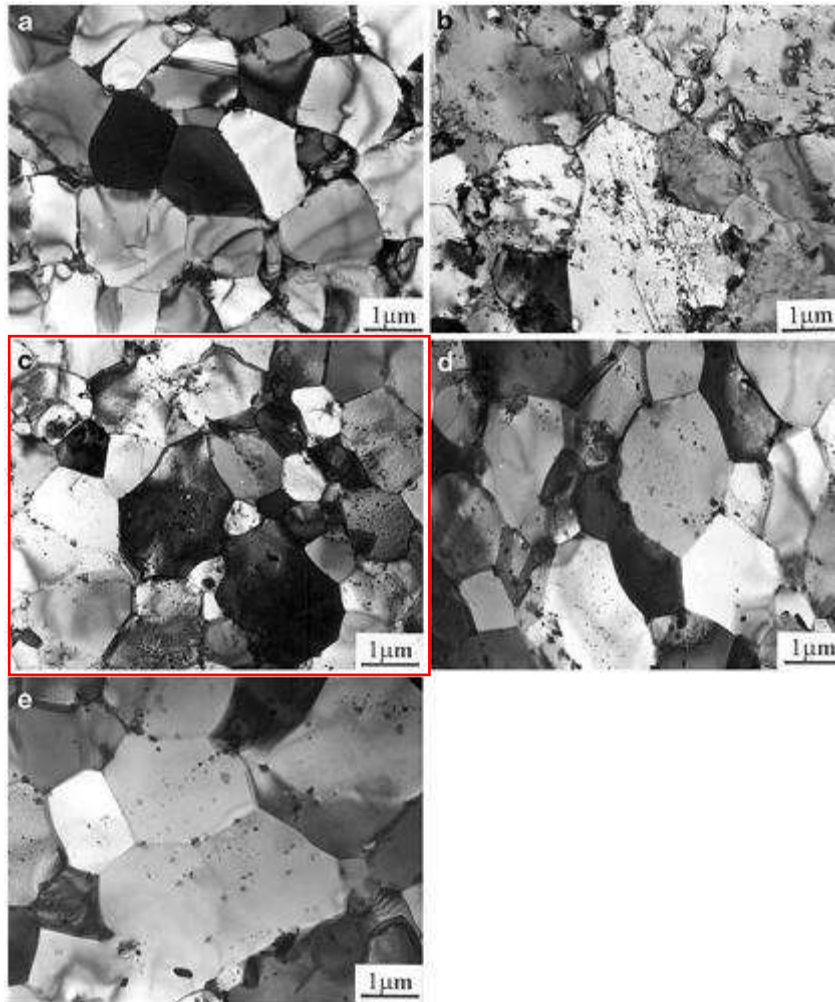


Figura 12: MET em campo claro da liga quaternária Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (a) como extrudada, (b) recozida a 580°C/1h, (c) recozida a 580°C/4h, (d) recozida a 630°C/1h, (e) recozida a 630°C/4h [adaptado de 11].

### 3 – Materiais e Métodos

Para produzir a liga utilizada neste trabalho, foi instalado no Laboratório Multiusuário de Fusão, o forno de refusão a arco em vácuo (VAR), adquirido através dos Projetos INB/FINEP nº 01050924/00 e 01070548/00.

O fluxograma da Figura 13 apresenta as etapas da rota experimental.

O processamento termomecânico foi realizado tendo a esponja de zircônio como material de partida, que foi agrupado em forma de briquetes a fim de compor os eletrodos para fusão por VAR (*Vacuum Arc Remelting*). Posteriormente foram realizados: forjamento, laminação a quente e laminação a frio. Após o processamento, foram aplicados dois tratamentos térmicos independentes: o primeiro foi um alívio de tensões, a 400°C por 24h e o segundo, foi um recozimento, a 580°C por 4h, que resultaram nas condições microestruturais deformada e recristalizada, respectivamente.

Como parte da caracterização proposta, as amostras foram hidrogenadas por carregamento gasoso, a fim de simular as condições de operação nos reatores e investigá-las quanto à precipitação de hidretos.

A liga foi caracterizada a partir da etapa de forjamento, incluindo a laminação a quente, a laminação a frio e tratamentos térmicos finais, onde a textura foi medida. Foram avaliadas as propriedades mecânicas do material, de acordo com a direção de laminação, através do ensaio de tração. Estas propriedades e a microestrutura desenvolvida foram avaliadas na condição original e também após hidrogenação por carregamento gasoso. Adicionalmente, foram realizados ensaio de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), uma quantificação comparativa de hidretos e ensaio de permeação gasosa de hidrogênio.

A seguir estão descritas as etapas de execução da pesquisa.



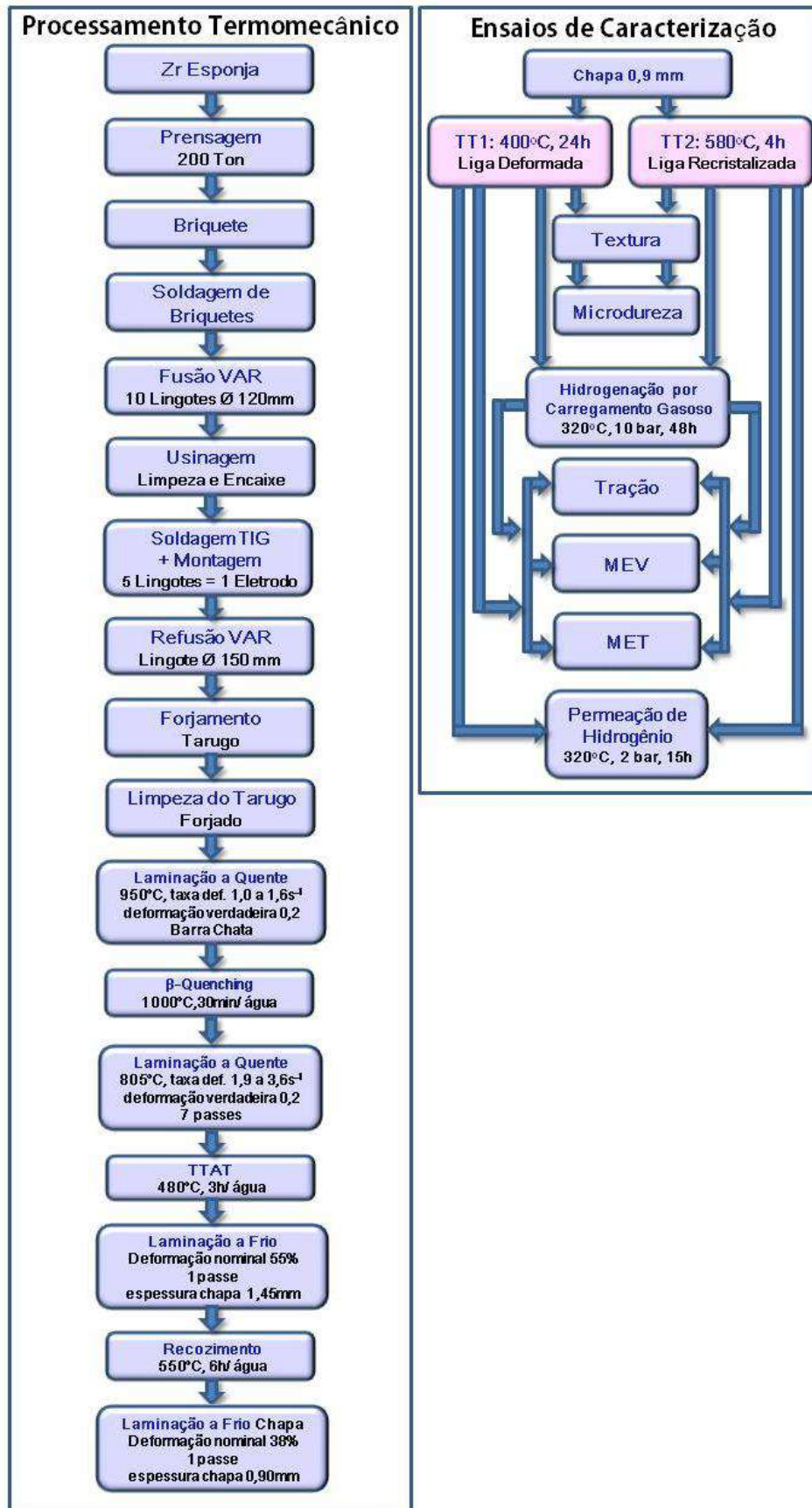


Figura 13: Fluxograma da rota experimental.

### **3.1 – Fusão e Processamento Termomecânico**

Para a fabricação da liga de zircônio do presente trabalho, foi realizada a etapa de fusão e um conjunto de tratamentos termomecânicos, como mostrado na Figura 13. Partiu-se do zircônio em forma de esponja, que foi prensado a 200 Ton, na forma de briquetes, com dimensões aproximadas de Ø60 mm x 80 mm. Este procedimento foi realizado na empresa Ancona Ferramentaria de Precisão.

Posteriormente, na empresa INB, os briquetes foram agrupados em conjuntos de 6 unidades e soldados com feixe de elétrons. Esses conjuntos foram unidos em pares, utilizando soldagem TIG autógena, a fim de compor os eletrodos para a etapa de fusão.

#### **3.1.2 – Fusão e Refusão por VAR (Vaccum Arc Refusion)**

A fusão da liga foi realizada pelo processo **VAR**, no Laboratório Multiusuário de Fusão, no PEMM/COPPE, no âmbito dos projetos FINEP nº 01050924/00 e 01070548/00.

Este processo realiza a refusão contínua de um eletrodo consumível, utilizando um arco elétrico como fonte de calor, em uma câmara de vácuo. Uma diferença de potencial é aplicada para gerar o arco entre o eletrodo e a placa de base de um molde de cobre. O calor intenso gerado pelo arco elétrico funde a ponta do eletrodo e um novo lingote é formado progressivamente no molde resfriado à água, conforme representado no esquema da Figura 14. Os lingotes resultantes contêm baixo nível de segregação, excelente microestrutura bruta de solidificação e baixos teores de gases dissolvidos. É indicado para fusão de materiais reativos, como no caso do zircônio e titânio.

Foram montados 10 eletrodos, que foram fundidos em cadinho de 120 mm de diâmetro que geraram, portanto, um total de 10 lingotes. Foi feita a usinagem dos lingotes para sua limpeza e desbaste. Desta forma, foi possível a fabricação de 2 novos eletrodos, cada um utilizando 5 lingotes de 120 mm de diâmetro, usando soldagem TIG autógena.

A refusão desse material foi realizada cadinhos de 150 mm de diâmetro, gerando 2 lingotes. Essa etapa de refusão serviu também para a homogeneização da composição química dos mesmos. Os dois lingotes gerados foram usinados para retirada da oxidação superficial.

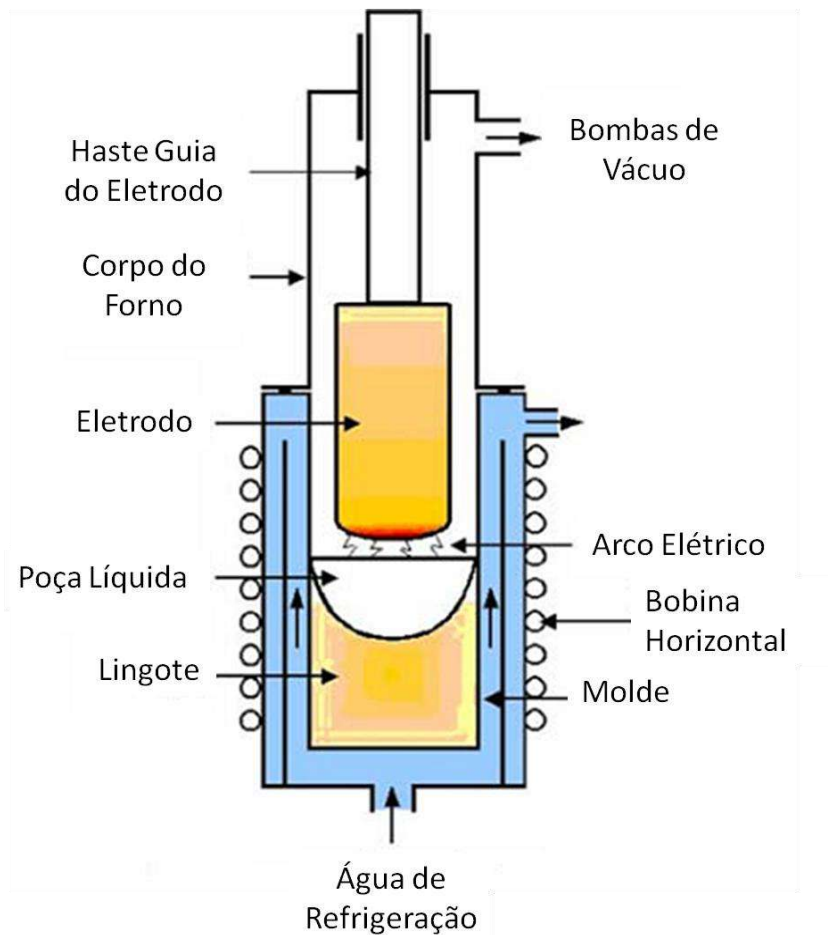


Figura 14: Esquema do forno VAR [adaptado de 32].

### 3.1.3 – Forjamento

A etapa de **forjamento** foi realizada na empresa Villares Metals S.A., em Sumaré - SP. Para isso, foi acoplada uma barra de aço 1020, de seção quadrada, em cada um dos 2 lingotes para prendê-los adequadamente na prensa de forjamento. Os lingotes foram forjados à temperatura entre 800°C e 900°C. Após forjamento dos lingotes, estes passaram a ser denominados “tarugos”, que foram usinados para retirada da camada de óxido e da extremidade da garra de aço. Um dos tarugos foi radiografado e inspecionado para verificar a sua integridade. A Figura 15 mostra (a) os lingotes antes do forjamento e (b) tarugos após forjamento. O tarugo, de dimensões 98 mm de comprimento x 55 mm de largura x 47 mm de espessura, foi submetido ao corte por eletroerosão e usinagem para melhor acabamento da superfície.

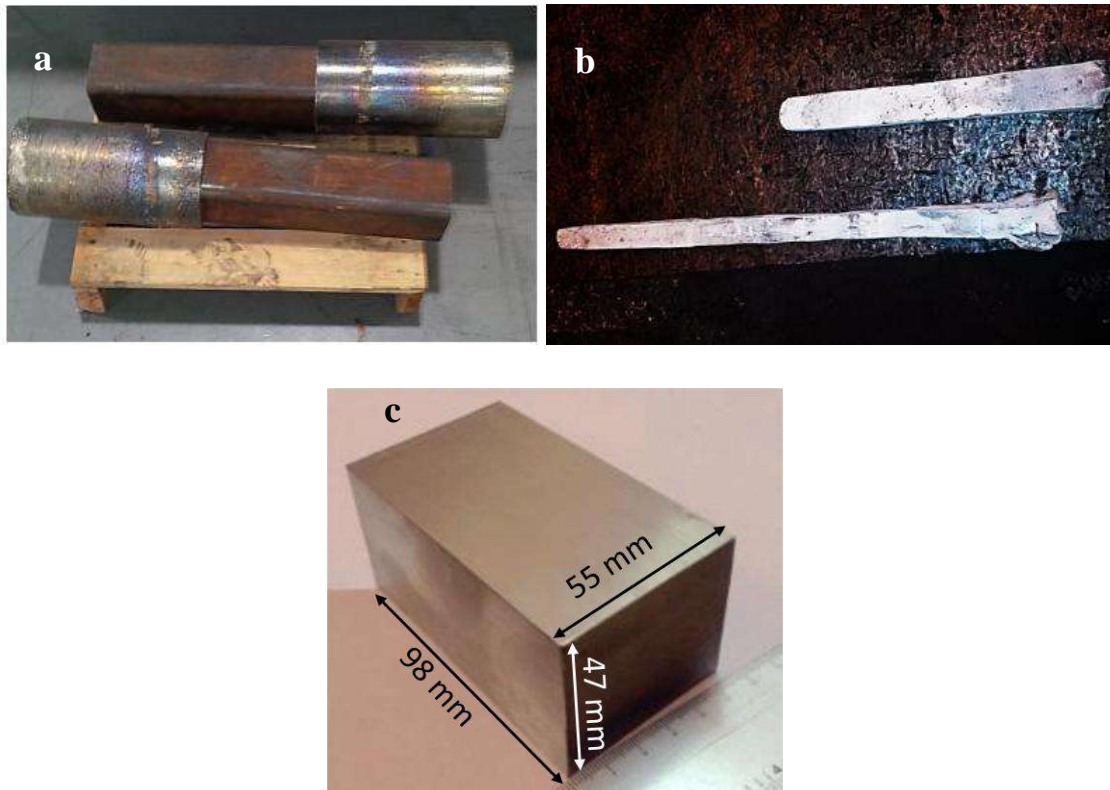


Figura 15: Liga Zir-Brasil (a) lingotes antes do forjamento, (b) tarugos após forjamento e (c) tarugo após usinagem.

### 3.1.4 – Laminação a Quente

A laminação a quente foi realizada em duas etapas com um procedimento de  $\beta$ -quenching entre estas. Foram utilizados o forno Carbolite CWF 1300 e o laminador FENN 150, no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do PEMM.

A primeira laminação a quente teve a finalidade de produzir uma barra chata, para facilitar a conformação nas etapas seguintes.

O processo de laminação a quente ocorre acima da temperatura de recristalização do material. Com base na literatura [26], foram definidas taxa de deformação entre  $1,0$  e  $1,6 \text{ s}^{-1}$ , deformação verdadeira de  $0,2$  e temperatura de  $950^\circ\text{C}$ , em região de campo  $\beta$ , visando homogeneização da composição.

Entre a primeira e a segunda etapas de laminação a quente, foi realizado o tratamento  $\beta$ -quenching a  $1000^\circ\text{C}$  por 30 minutos, com posterior imersão em água, visando a obtenção de textura randômica. O objetivo era que textura final produzida no material fosse apenas resultante das etapas de trabalho a frio, realizado posteriormente, e não proveniente das etapas iniciais.

A segunda etapa de laminação a quente foi realizada a 805°C, em campo  $\alpha + \beta$ . Foram considerados os seguintes parâmetros a fim de realizar o trabalho a quente, fora da área de instabilidade, nos mapas de deformação para ligas Zr-2,5Nb [26 e 31]: a temperatura de 805°C, em campo  $\alpha + \beta$ ; deformação verdadeira de 0,2 e taxa de deformação entre 1,9 e 3,6 s<sup>-1</sup>.

SAXENA et al. [26] estudaram a deformação de ligas Zr em diversas temperaturas, construindo mapas que relacionavam maior eficiência de dissipação de potência com o rendimento da recristalização, conforme mostrado na figura 15.1. Os parâmetros de processamento nas etapas de laminação a quente do atual estudo foram baseados nesses mapas.

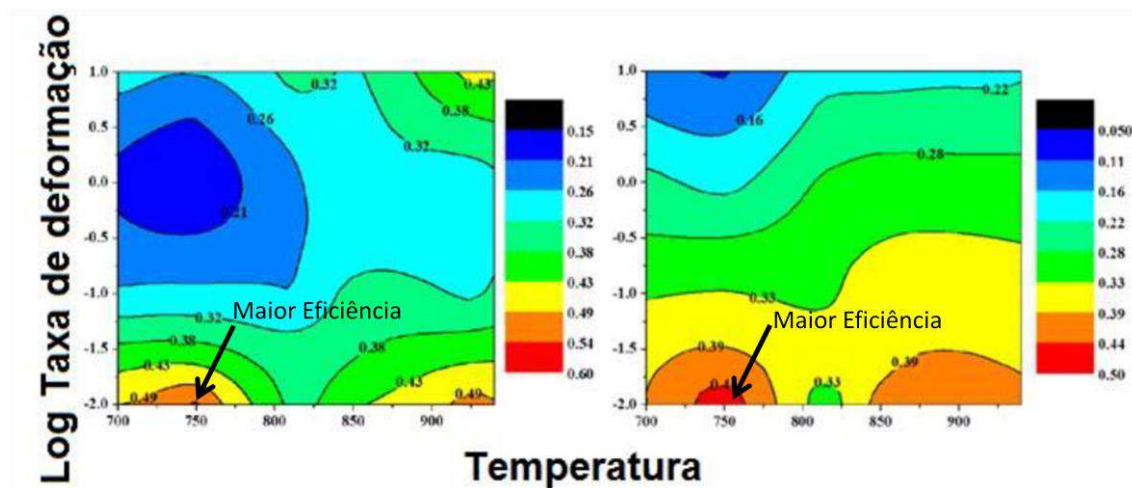


Figura 15.1: Mapas de processamento, indicando regiões de maior eficiência de dissipação de potência para deformação de verdadeiras de 0,2 (esquerda) e 0,5 (direita), utilizados como base para laminação a quente [modificado de 26].

A tabela 2 mostra os dados obtidos durante a segunda laminação a quente, para auxiliar na escolha dos parâmetros de laminação. Foram realizados 7 passes de laminação até obtenção da espessura desejada.

Tabela 2: Dados utilizados na 2ª etapa de laminação a quente.

Dimensões	Inicial	1º passe	2º passe	3º passe	4º passe	5º passe	6º passe	7º passe
Espessura Planejada (mm)	17	12,9	9,8	7,4	5,5	4,0	-	-
Espessura Medida (mm)	17	14,0	12,0	10,2	9,0	7,0	5,3	3,3
Deformação Verdadeira	-	0,19	0,15	0,16	0,13	0,25	0,28	0,47

### **3.1.5 – Tratamento Térmico de Alívio de Tensões**

Para aliviar tensões residuais decorrentes das etapas anteriores, foi realizado tratamento térmico a 480°C por 3h e resfriamento em água, conforme procedimento adotado na literatura para a liga Zr-2,5Nb [27].

### **3.1.6 – Laminação a Frio**

A laminação a frio foi realizada com o propósito de reduzir a espessura da chapa até cerca de 1mm e gerar textura compatível com a aplicação comercial dessas ligas na área nuclear, uma vez que esta textura pode influenciar a microestrutura e a formação de hidretos no material.

Foram testadas e definidas as condições de laminação a frio no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do PEMM. A laminação a frio foi realizada em duas etapas, com deformações nominais de 55% e 38%, respectivamente. A espessura inicial era de 3,3 mm, tendo alcançado 0,9 mm ao final do processo. A peça passou pelo laminador até atingir a espessura desejada. Cada etapa foi realizada com um passe no laminador. Foi feito um tratamento térmico de recozimento a 550 °C por 6h entre as duas etapas de laminação a frio.

### **3.1.7 – Tratamentos Térmicos**

Os dois tratamentos térmicos finais foram realizados a fim de regenerar a ductilidade do material, devido ao severo encruamento decorrente do trabalho a frio.

A chapa laminada a frio foi dividida em 2 partes, que foram submetidas a tratamentos térmicos diferentes, denominados TT1 e TT2. Ambos em temperaturas de região de campo  $\alpha+\beta$ , realizados em tubos de quartzo para evitar oxidação dos materiais. Dentro destes tubos, foram colocados os corpos de prova, devidamente separados por um suporte espaçador de cromel-alumel, a fim de promover melhor distribuição de calor durante o tratamento térmico. Em cada extremidade do tubo, foram introduzidos cavacos de Zr, para evitar oxidação das amostras durante o processo de fechamento para o encapsulamento. Após serem feitos dois ciclos de vácuo e purga com argônio, os tubos de quartzo foram fechados com maçarico.

O primeiro tratamento térmico, TT1, foi realizado a 400°C por 24h, com resfriamento ao ar e visava o alívio de tensões, com intuito de gerar uma condição microestrutural ainda deformada.

O segundo tratamento térmico, TT2, foi realizado a 580°C por 4h, com resfriamento ao ar e visava obtenção de uma condição microestrutural recristalizada. Conforme descrito por NEOGY *et al.* [11], o tratamento térmico nessa condição favoreceria a precipitação da fase  $\beta$ . A precipitação total dessa fase, sob forma de Nb- $\beta$ , tende a ocorrer com a temperatura ligeiramente abaixo de 610°C, contribuindo para a resistência à corrosão.

Os tratamentos foram realizados no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do PEMM/COPPE.

### **3.1.8 – Temperatura de Recristalização por Ensaio de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)**

Depois de realizados os tratamentos térmicos nas duas amostras, foi feita a comparação de suas microestruturas, através da observação em microscópio ótico e de eletrônico de varredura. Porém, não estava evidente se a condição TT1\_ 580 °C, 4h havia de fato sofrido recristalização, uma vez que sua microestrutura não apresentou grãos perfeitamente equiaxiais, como seria esperado para esta amostra. Por este motivo, foi realizado o ensaio de DSC, a fim de determinar a temperatura de recristalização, a partir do material na condição laminada a frio. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10 °C/min e a temperatura máxima de ensaio de 800 °C.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas, no PEMM/COPPE.

## **3.2 – Ensaio de Caracterização**

Foram avaliadas as microestruturas e as propriedades mecânicas em amostras na forma livre de hidrogênio e após hidrogenação por carregamento gasoso. A textura do material foi medida. O ensaio de permeação de hidrogênio verificou a penetração do hidrogênio e formação de hidretos através da espessura da chapa.

Todos os ensaios de caracterização realizados estão descritos a seguir.

### **3.2.1 – Hidrogenação por Carregamento Gasoso:**

A hidrogenação por carregamento gasoso em autoclave teve o intuito de simular a absorção de hidrogênio em reatores PWR, adotados no Brasil. As condições utilizadas foram: 320°C, 10 bar por 48h, suficientes para formação de hidretos, baseadas na literatura [7].

As amostras lixadas imediatamente antes da hidrogenação, a fim de evitar passivação do material, que poderia impedir ou reduzir a absorção de hidrogênio pela liga.

Foram feitos processos de purga com argônio, introdução de hidrogênio e testes de vazamento na autoclave contendo os corpos de prova. Em seguida, esta foi introduzida no forno tubular Carbolite, para que a hidrogenação ocorresse na temperatura programada. Foi realizado resfriamento lento, deixando-se a amostra esfriar dentro do equipamento até que atinja temperatura ambiente, onde é esperada a precipitação do hidreto de equilíbrio.

### **3.2.2 – Quantificação de Hidretos**

A quantificação de hidretos foi realizada para efeito comparativo, através da fração volumétrica obtida em amostras nas condições TT1\_400 °C, 24h\_deformada e TT2\_580 °C, 4h\_recrystalizada, ambas após hidrogenação a 320 °C, 10bar por 48h.

Foram utilizadas imagens de MEV /SE registradas na espessura da chapa.

Para cada condição de tratamento térmico, foram utilizadas 5 imagens em aumentos de 1kx na longitudinal e 5 imagens em aumentos de 1kx na transversal, para compensar possíveis diferenças de tamanho e morfologia desses hidretos.

Uma matriz 10 x 10, em forma de grade, com linhas horizontais e verticais, que formavam 100 pontos, foi utilizada para quantificar os hidretos. A matriz foi sobreposta a cada imagem analisada. Foi contabilizado cada hidreto que interceptava 1 ponto da grade (cruzamento entre 2 linhas da grade).

A fração volumétrica de hidretos foi calculada em percentual de hidretos, onde mostra foi obtido o nº pontos interceptados de hidretos por 100 pontos, conforme exemplo da Figura 16, que mostra percentual de hidretos =13% (13 pontos interceptados na região analisada, indicados por setas).



$$\% \text{ de Hidretos} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de pontos interceptados}}{100 \text{ pontos}}$$

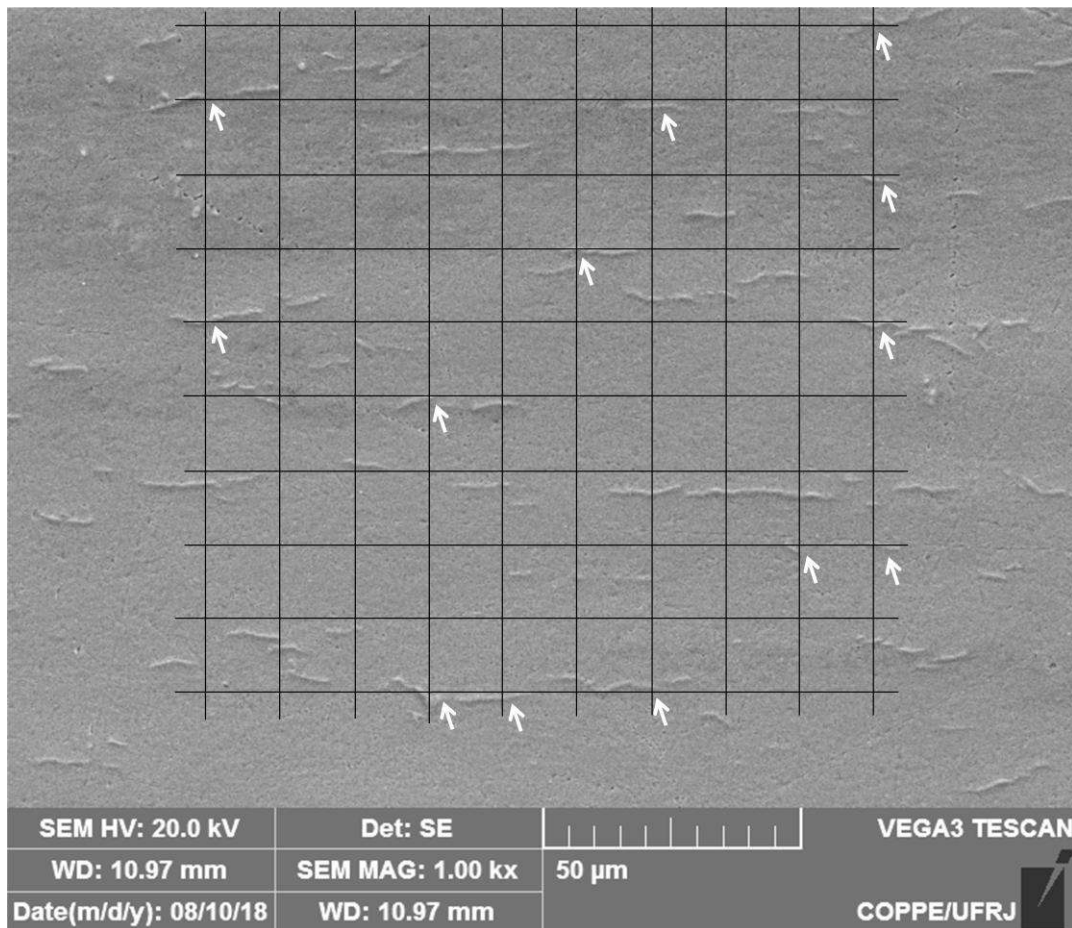


Figura 16: Exemplo de imagem utilizada na metodologia adotada para quantificação de hidretos por cálculo da fração volumétrica, onde os pontos interceptados estão indicados por setas.

### 3.2.3 – Microscopia Ótica

A **microscopia ótica** foi utilizada na caracterização da morfologia da liga, principalmente em etapas de processamento onde se fez necessária uma avaliação em menores aumentos, devido ao maior tamanho de grão. Nas outras etapas, foi utilizada somente como técnica auxiliar na observação das amostras e revelação das microestruturas, uma vez que geralmente a visualização por microscopia eletrônica é mais eficaz. A preparação metalográfica foi a mesma utilizada para Microscopia Eletrônica de Varredura, como será descrito em seguida.

### **3.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterização metalográfica e fractografia do material nas condições dos 2 tratamentos térmicos finais e após hidrogenação, para obter detalhamento da morfologia nas microestruturas, por elétrons secundários.

As análises de MEV foram realizadas a 15-20 kV, nos equipamentos: Jeol JSM 6460-LV e TESCAN Vega 3, no Núcleo de Microscopia da COPPE.

A preparação metalográfica foi realizada utilizando a sequência convencional de lixas de SiC: 320, 400, 600 e 1200 mesh, seguida de polimento com alumina de 3µm e 1µm. Foi necessário aliar o polimento mecânico ao ataque químico, usando solução de “polimento-ataque” composta por 20 mL alumina de 1µm + 80 mL água + 10g ácido oxálico, no polimento final. O ácido oxálico promove a remoção da camada passivadora de óxido que se forma na superfície das ligas de zircônio. Porém, para algumas etapas do processamento, além do procedimento anterior, foi ainda necessário o uso do ataque químico, descrito a seguir, para revelar a microestrutura do material.

#### **- Ataque para revelar microestrutura:**

Foi utilizado ataque químico por imersão em solução contendo: 250 mL de água destilada, 20 mL de HNO<sub>3</sub> P.A. e 2 mL de HF a 48%, com tempo de ataque em torno de 2 minutos e 30s, com eventual agitação da amostra.

### **3.2.5 – Ensaio de Tração**

Os ensaios de tração foram realizados para medir as propriedades mecânicas antes e após hidrogenação do material. Os corpos de prova foram cortados por eletroerosão, em 3 direções distintas (na direção da laminação, a 90° da direção de laminação e a 45° da direção da laminação), a partir da chapa laminada a frio, para estudo da anisotropia do material. Em seguida, foram tratados termicamente, como descrito no TT1 e TT2. Parte dos corpos de prova foi submetida à hidrogenação por carregamento gasoso, para avaliação da influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas da liga. Foram utilizados corpos de prova de tamanho reduzido, com dimensões mostradas na Figura 17. O ensaio foi realizado com deslocamento constante do travessão e com velocidade do travessão de 1mm/min e taxa de deformação de  $6,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Foi utilizado o equipamento EMIC DL10.000, localizado no laboratório PROPMEC/PEMM - COPPE.

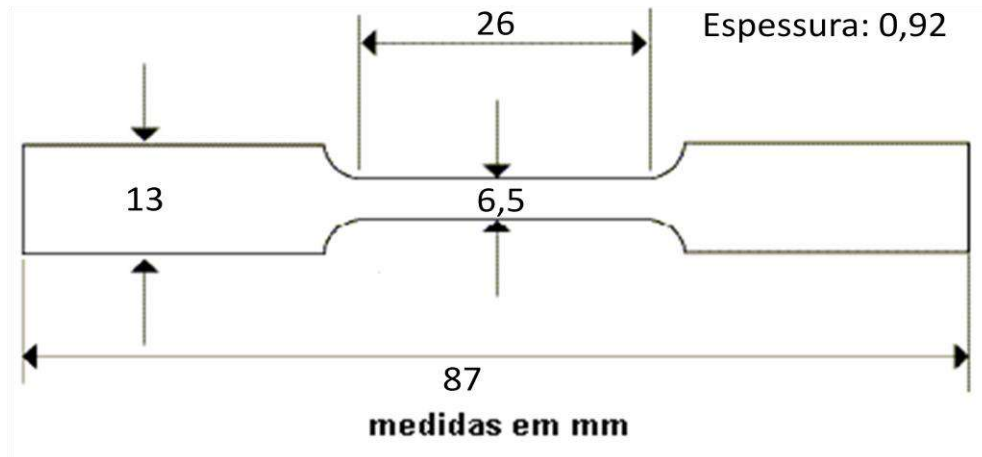


Figura 17: Dimensões do corpo de prova de tamanho reduzido usado para ensaio de tração.

Para obtenção do módulo de Young experimental foi utilizada a técnica de Frequência de Ressonância e Amortecimento (Resonant Frequency and Damping), utilizando a norma ASTM E1876.

Este ensaio foi realizado no equipamento Sonelastic, na UERJ/Resende.

### 3.2.6 – Medidas de Microdureza

O ensaio de microdureza Vickers seguiu as diretrizes da norma ASTM E384 e foi utilizada uma carga de 25g, no equipamento IDENTEC Zwick/Roell, no Laboratório de Microscopia Óptica do PEMM/COPPE. Foram realizadas 5 medidas de microdureza em cada amostra.

### 3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para estudo morfológico, através de imagens de campo claro.

As amostras para MET foram cortadas por eletroerosão, em forma de discos de 3mm de diâmetro, a partir de uma chapa laminada. Os discos foram lixados mecanicamente na sequência convencional de lixas SiC 350 até 2400, a fim de

seguirem para o polimento eletrolítico. Esta etapa foi realizada no dispositivo de duplo jateamento Struers Tenupol 5, com solução com 9% de ácido perclórico e 91% de ácido acético, com temperatura ambiente entre 15 °C e 20 °C e tensão de 20,5V. Este preparo visava fazer um orifício no centro do disco, para que ao redor deste, houvesse área fina o suficiente para observação da microestrutura da liga por MET.

Foi avaliada a distribuição das fases e a influência da microestrutura na precipitação de hidretos.

As análises foram realizadas em 200 kV, num equipamento FEI Titan G2 80-200, com corretor de aberração esférica (Cs corrector) aliado ao EDS Bruker com tecnologia ChemSTEM, localizado no Núcleo de Microscopia da COPPE e no FEI TECNAI G20, localizado no CENABIO/UFRJ.

### **3.2.8 – Medidas de Textura por Difração de Raios X (DRX)**

Esta técnica foi empregada para medir a macrotextura da liga estudada, utilizando um difratômetro de raios X acoplado a um goniômetro de textura. Foram cortadas amostras retangulares de aproximadamente 15 mm x 15 mm e embutidas em resina para metalografia convencional com lixas SiC de 320 a 1200 mesh, seguidas de polimento com alumina + ácido oxálico. Foi realizado ataque químico, como descrito para MEV, para minimizar tensões residuais resultantes do polimento mecânico. Foi identificada a direção da laminação em cada amostra. As amostras foram analisadas após os 2 tratamentos térmicos finais.

Utilizou-se a função distribuição de orientações cristalinas (FDOC), que trata os dados gerados por DRX, através das figuras de polo, obtendo-se assim, as orientações cristalográficas preferenciais (macrotextura) das amostras.

A representação por índices de Miller consiste em definir uma direção cristalográfica normal a um plano e uma direção cristalográfica de referência contida no plano, em relação a um sistema de referência da amostra. Para o caso de chapas e placas, o sistema de coordenadas é definido pelas direções: normal ao plano da chapa, direção de laminação e direção transversal. Os índices de Miller fixam a orientação, definindo a direção cristalográfica normal ao plano da chapa e a direção cristalográfica paralela à direção de laminação. No caso de um material de estrutura hexagonal, a textura pode ser expressa por componentes que são representadas por  $\{hkil\}$  para plano e  $\langle uvtw \rangle$  para direção.

Na notação de Roe, a orientação de um cristal é definida pelos ângulos de Euler:  $\psi$ ,  $\theta$  e  $\Phi$ , que representam três rotações consecutivas em eixos cristalinos.

A representação da textura por figuras de polo descrevem, através de uma projeção estereográfica, os planos cristalográficos no espaço, que obedecem à condição de difração. Foram utilizadas figuras de polo diretas, onde o referencial é o cristal, que expressam a variação de densidade do polo para um plano cristalográfico particular. As figuras de polo não são completas quanto à representação de componentes de textura. Faz-se necessário o uso de funções para relacionar os sistemas de orientação da amostra, dos cristais e dos planos cristalinos que satisfazem a condição de difração, ou seja, para relacionar os ângulos de Euler com os índices de Miller. Para uma melhor avaliação das orientações dos planos cristalinos são utilizadas as Funções de Distribuição de Orientações (FDO), que expressam a probabilidade de encontrar determinadas orientações  $\{hkil\}\langle uvw \rangle$  em um dado material. Esta probabilidade é igual à unidade em uma amostra sem textura, ou seja, onde os planos cristalinos estão randomicamente distribuídos [33].

As análises foram realizadas no Instituto Militar de Engenharia. Foram feitas 5 medidas no material através do difratômetro Panalytical MRD, com radiação de Co e medindo as seguintes figuras de polo:  $\{0002\}$ ,  $\{1012\}$ ,  $\{1120\}$ ,  $\{2130\}$ ,  $\{2131\}$ . Foi utilizado o *software* POPLA para calcular as funções de distribuição de orientação (FDO) e planilha do Excel para indexação das FDOC.

### 3.2.9 – Ensaio de Permeação Gasosa de Hidrogênio

O ensaio de permeação gasosa de hidrogênio geralmente tem como objetivo aplicar um fluxo gasoso em um dos lados de um disco metálico, através de sua espessura, e medir o fluxo no lado oposto. Porém, durante a difusão do hidrogênio, parte deste é transformada em hidretos, constituindo uma camada, chamada frente de hidretos, que pode reduzir o fluxo gasoso a zero, conforme relatado na literatura [35]. Portanto, no atual estudo, a proposta deste ensaio não foi medir o fluxo de saída de hidrogênio, mas sim mensurar o quanto a frente de hidretos avançou através da espessura do disco metálico. Neste caso, foi retirado o fluxímetro. Foram utilizados discos, cortados por eletroerosão, com 12,8 mm de diâmetro, recobertos por *sputtering* com um filme de paládio, para favorecer a dissociação das moléculas de hidrogênio sobre a superfície. Foi utilizada pressão de 2 bar, por 15h, em temperatura de 320 °C, baseada na temperatura dos reatores PWR [7]. Neste ensaio, realizado no equipamento de PCT a entrada do fluxo de hidrogênio ocorre só de um lado apenas e,

através de pequena área (fluxo mais localizado). Portanto, foi adotada pressão de 2 bar, por se considerar suficiente para permear a amostra, ou seja, era mais baixa do que a usada na hidrogenação por carregamento gasoso (10 bar), onde o hidrogênio ficava em contato com toda amostra na autoclave.

#### **4 – Resultados e Discussão**

A seguir são apresentados os resultados de MEV ao longo das etapas de processamento realizados para a liga Zir-Brasil 1. A microscopia ótica foi utilizada como referência e as amostras que apresentavam microestruturas muito finas e deformadas eram de difícil visualização. Assim sendo, não foram feitos registros de imagem em algumas etapas. Por esta razão, serão mostradas apenas as micrografias por MEV e MET realizadas para essas etapas.

Depois do material processado, foram realizados os ensaios de caracterização nas condições: como processado e após hidrogenação.

##### **4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 18 apresenta a microestrutura típica do processo de forjamento, demonstrando que foi quebrada a estrutura bruta de fusão.

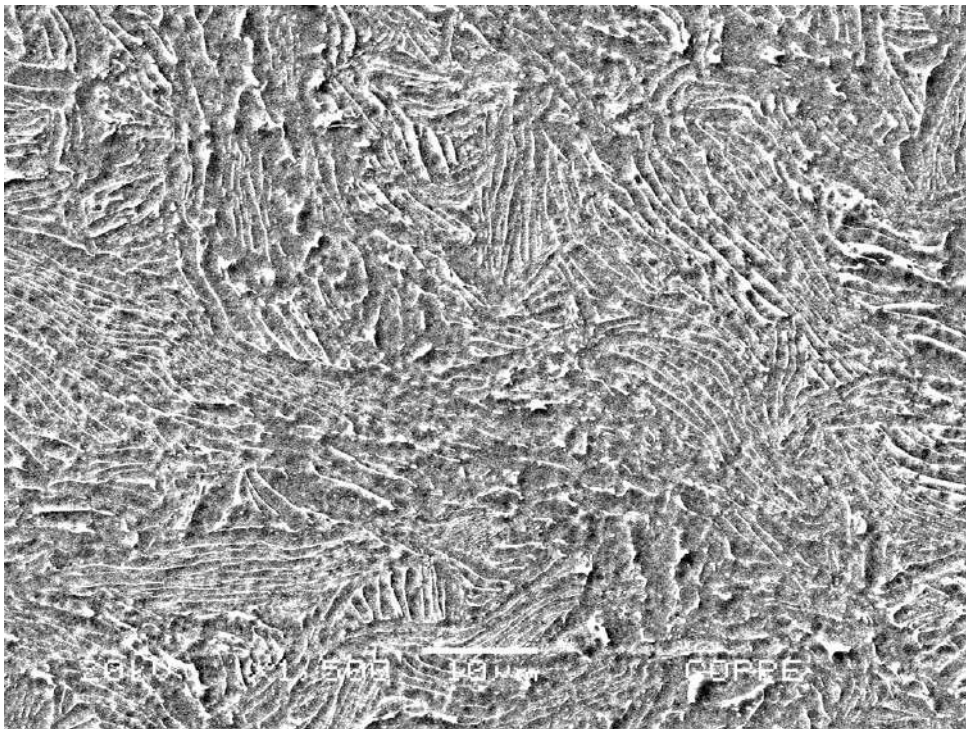


Figura 18: MEV por elétrons secundários da microestrutura do material forjado.

Devido à quantidade limitada de material durante o processamento, na laminação a quente, só foram registradas imagens a partir etapa de  $\beta$ -quenching.

A partir da etapa de  $\beta$ -quenching, pode ser observada a formação de grãos grosseiros, com estruturas martensíticas em forma de ripas no interior do grão, conforme mostrado na Figura 19.

Durante a 2ª laminação a quente, a microestrutura foi sofrendo progressivo refinamento devido ao trabalho a quente, como visto na Figura 20, após o 1º passe, em comparação com as microestruturas, após o 7º passe, mostradas na Figura 21, em seção longitudinal e na Figura 22, em seção transversal.

Na 2ª laminação a quente, de acordo com os parâmetros de laminação escolhidos – temperatura alta, 805 °C,  $\dot{\epsilon} = 2,5 \text{ s}^{-1}$  – o rendimento da recristalização é relativamente baixo, entre 21% e 26% de dissipação de potência, o que justifica, na seção longitudinal, a presença de grãos alongados devido à deformação residual ainda presente e alguns grãos equiaxiais devido à recristalização dinâmica ocorrida, conforme mostrado na Figura 21.

Para minimizar as tensões residuais provenientes da laminação a quente, foi realizado um tratamento térmico de alívio de tensões TTAT\_480 °C, 3h, a fim de facilitar a etapa posterior de trabalho a frio. A microestrutura pode ser observada na Figura 23.

Durante a laminação a frio, o alto encruamento do material dificultava a visualização da microestrutura. Além disso seria necessário dispor de um segmento da amostra para análise de MEV, que não foi cortada devido à restrição na quantidade. Dessa forma, não foram feitos registros fotográficos nessas etapas. Levando em consideração este maior encruamento, entre a 1ª e a 2ª etapas de laminação a frio, foi realizado um tratamento térmico de recozimento a 550 °C por 6h. A Figura 24, mostra a microestrutura após o recozimento.

Depois das etapas de laminação a frio, foram realizados inicialmente 3 tratamentos térmicos finais diferentes: TT1\_400 °C, 24h, TT2\_580 °C, 4h e TT3\_300 °C, 120h. O primeiro e o terceiro tratamentos térmicos TT1 e TT3, apresentaram características microestruturais deformadas e semelhantes, como pode ser observado na Figura 27 e na Figura 28. O segundo tratamento térmico apresentou microestrutura recristalizada, conforme a Figura 26.

Os principais objetivos deste estudo são comparar o efeito das microestruturas avaliar as propriedades mecânicas resultantes assim como o efeito do hidrogênio. Após comparação visual entre as microestruturas dos 3 tratamentos térmicos, foi descartado o terceiro tratamento TT3\_300 °C, 120h devido à sua semelhança com o TT1. Foram mantidos TT1\_400 °C, 24h e TT2\_580 °C, 4h. Estas duas condições foram hidrogenadas e suas propriedades mecânicas foram avaliadas antes e após hidrogenação.



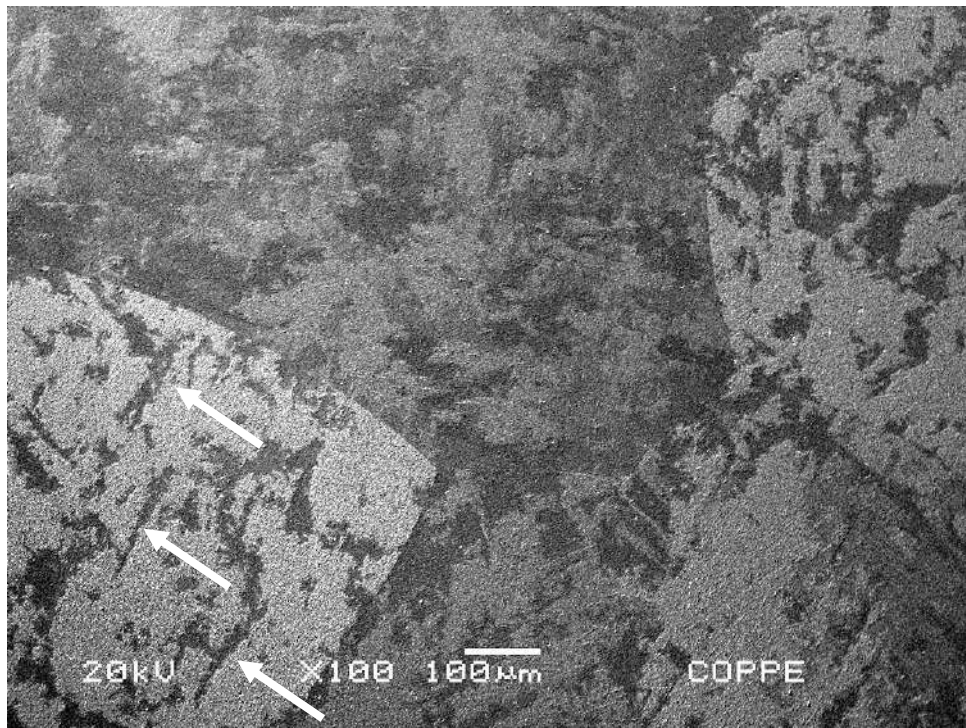
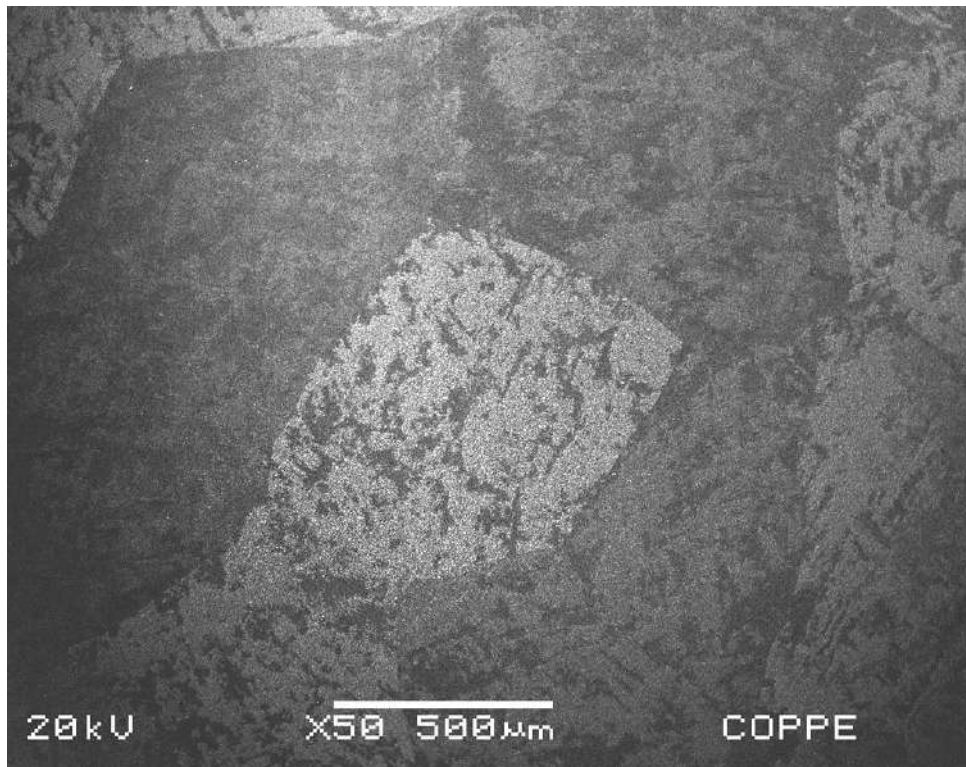


Figura 19: MEV por elétrons secundários na liga de Zir-Brasil1, mostrando a microestrutura após o tratamento de  $\beta$ -quenching, mostrando grãos grosseiros com estruturas martensíticas em forma de ripas, no interior do grão.

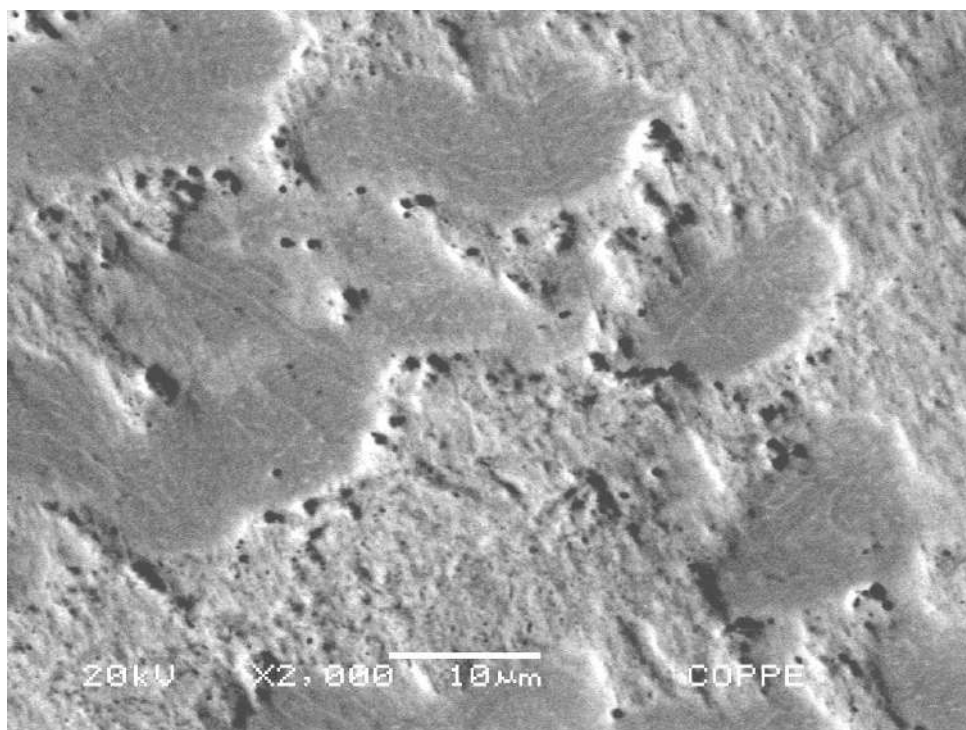
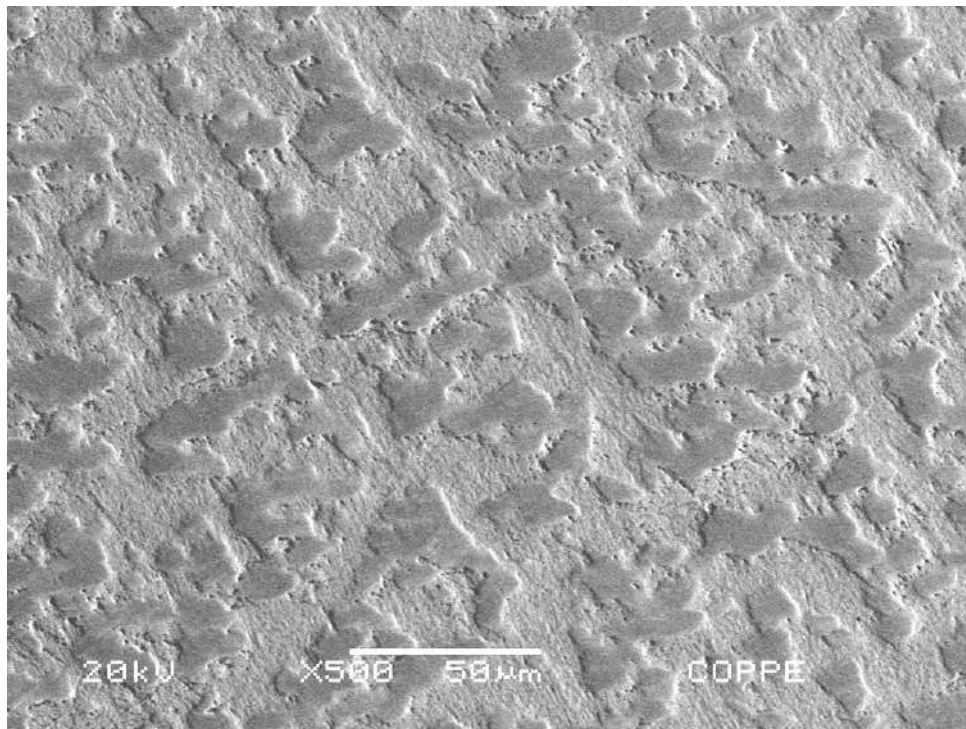


Figura 20: MEV (BES) na liga de Zir-Brasil1, mostrando a microestrutura do 1º passe da 2ª laminação a quente na seção longitudinal, em aumentos de (a) 500x e (b) 2kx.

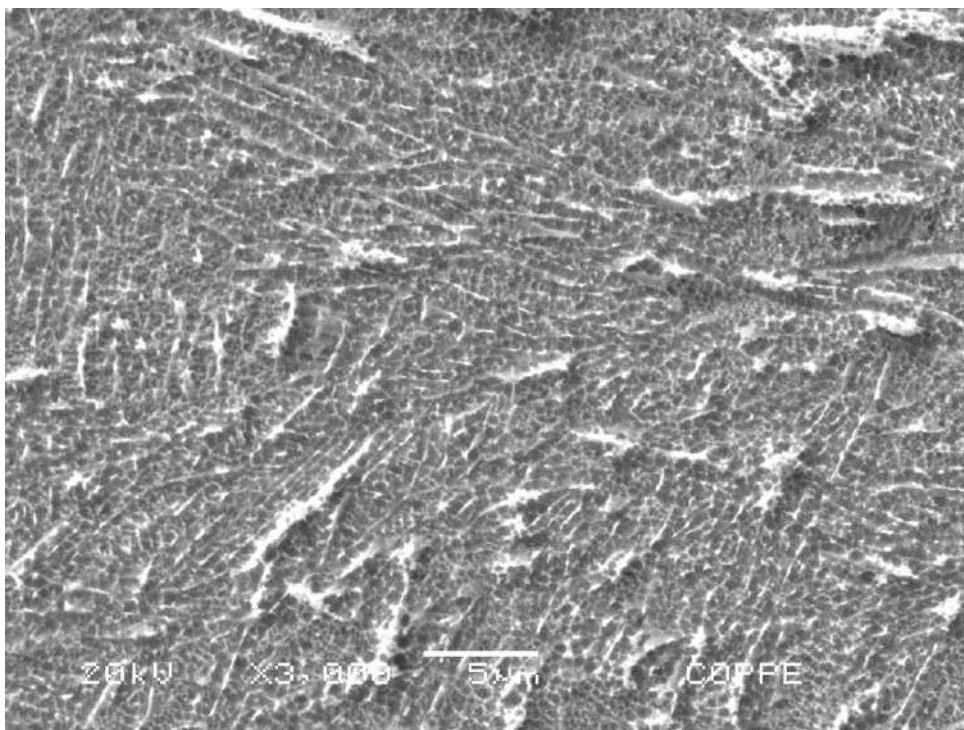
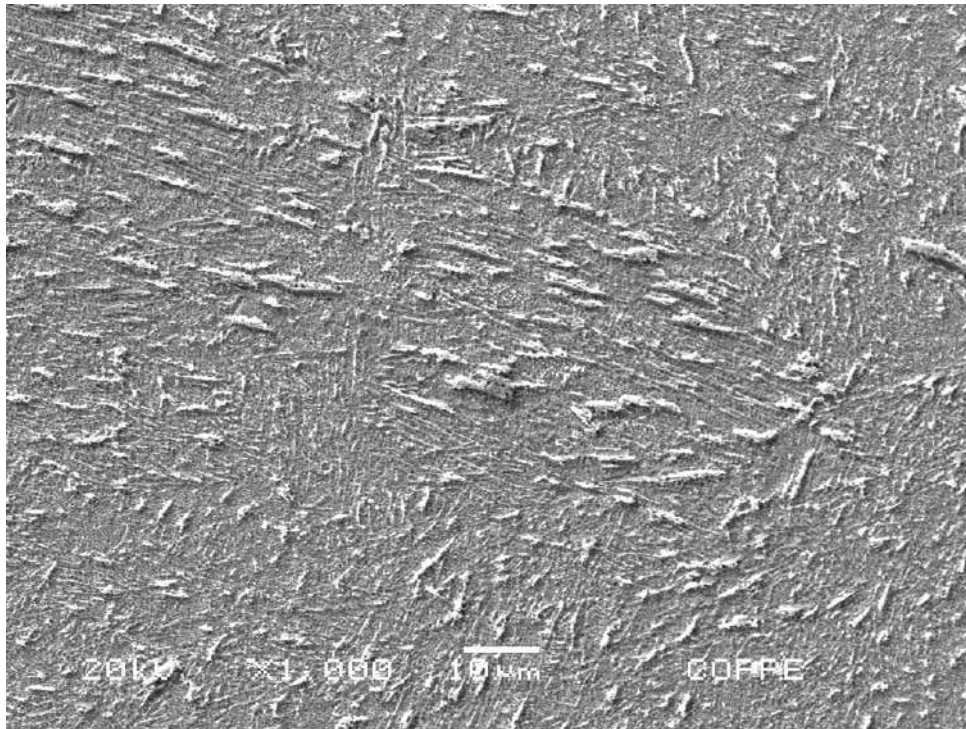


Figura 21: MEV por elétrons secundários na liga de Zir-Brasil1, mostrando a microestrutura após o 7º passe da 2ª laminação a quente, em seção longitudinal.

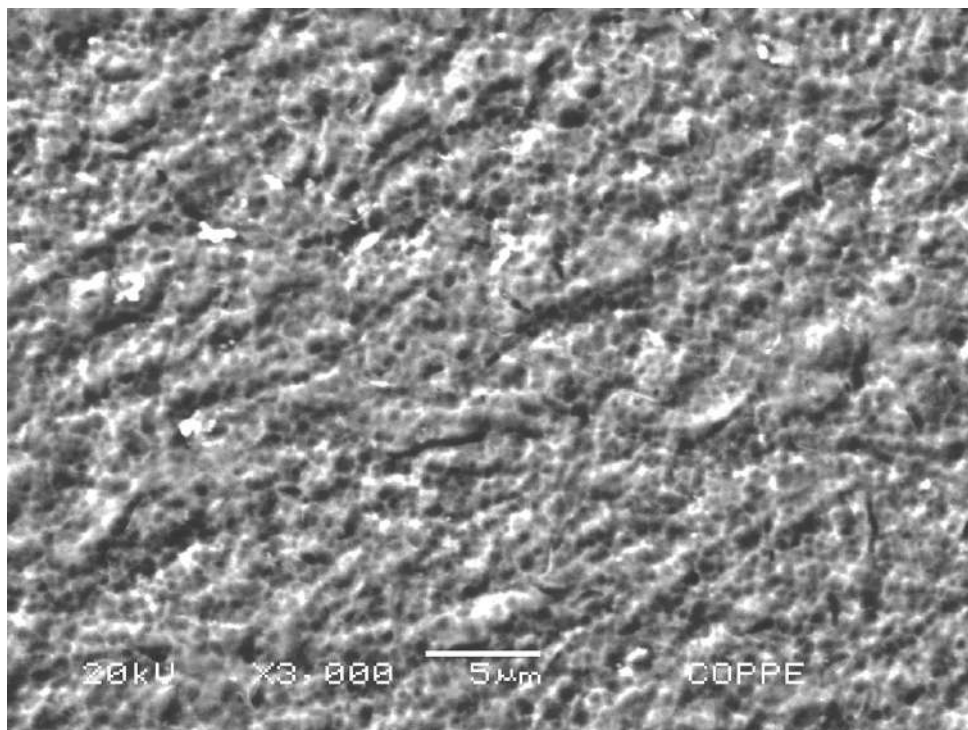
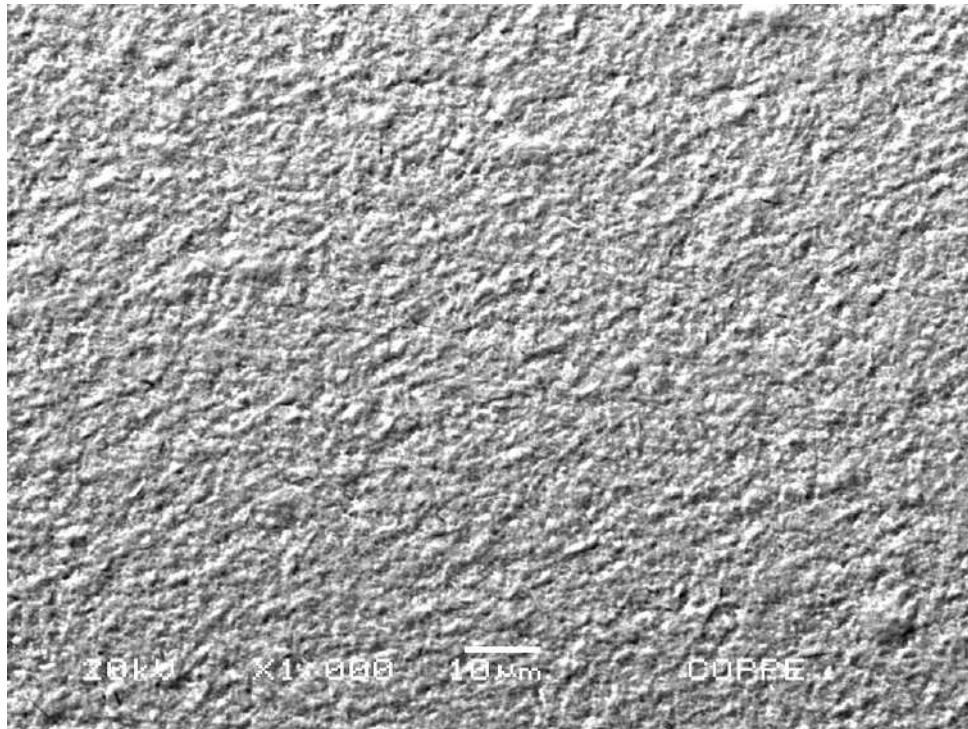


Figura 22: MEV por elétrons secundários na liga de Zir-Brasil1, mostrando a microestrutura após o 7º passe da 2ª laminação a quente, em seção transversal.



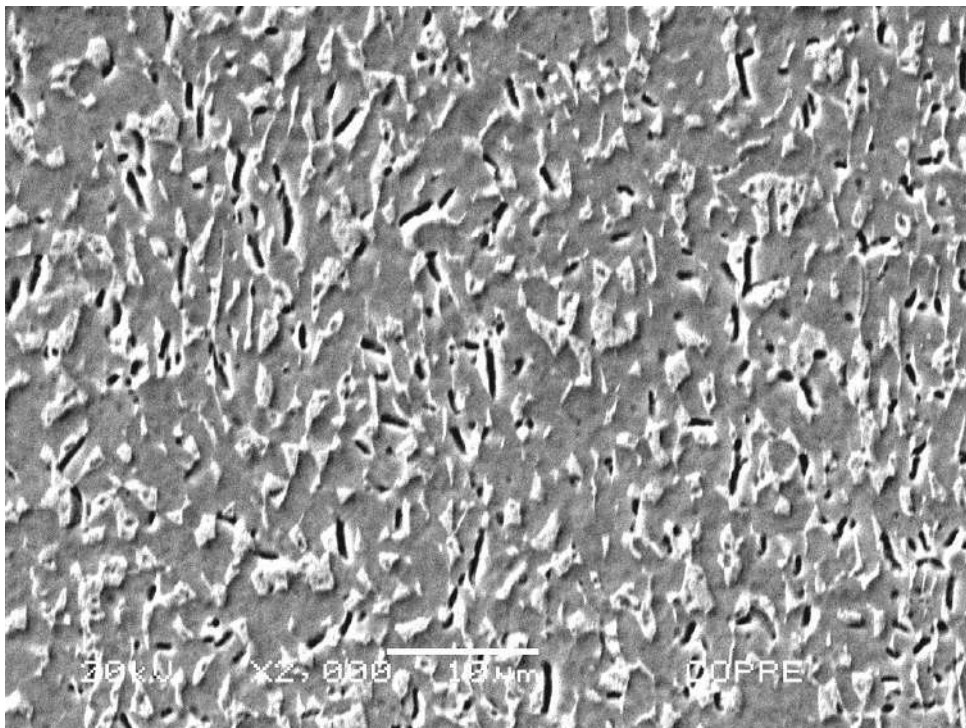
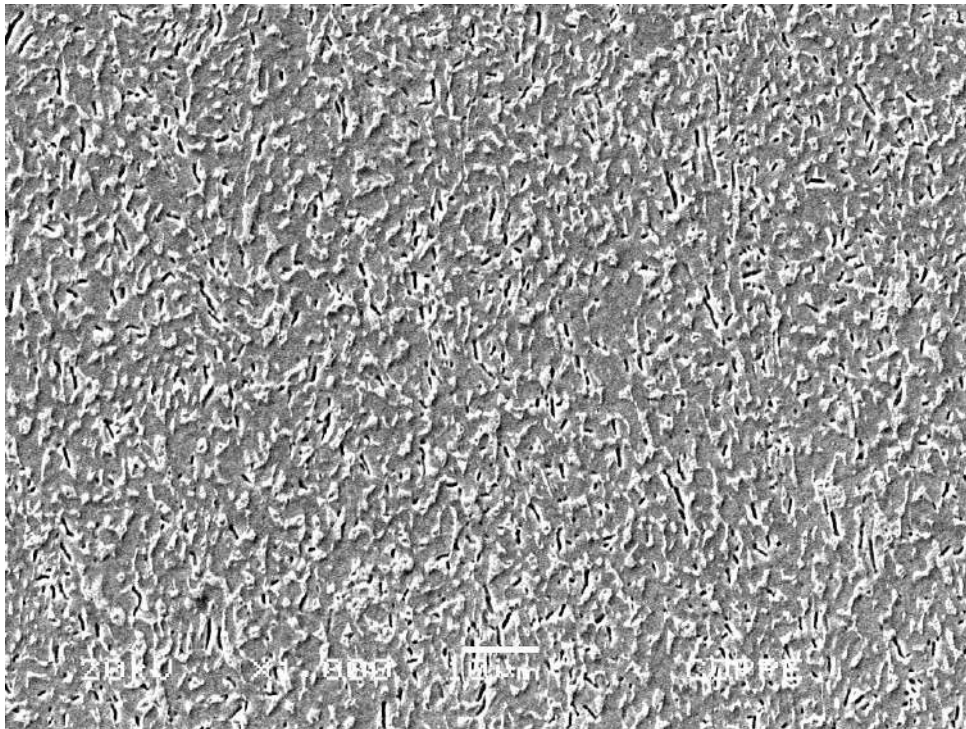


Figura 23: MEV por elétrons secundários na liga de Zir-Brasil1, mostrando microestrutura após tratamento térmico de alívio de tensões TTAT\_480°C, 3h, realizado após a 2ª laminação a quente.

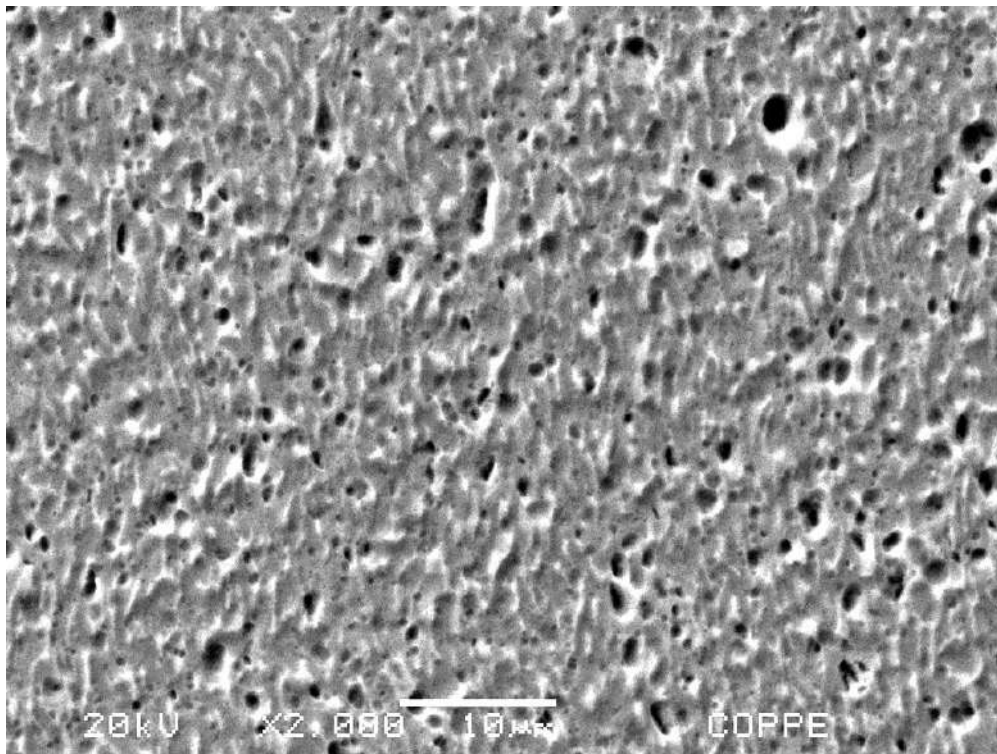
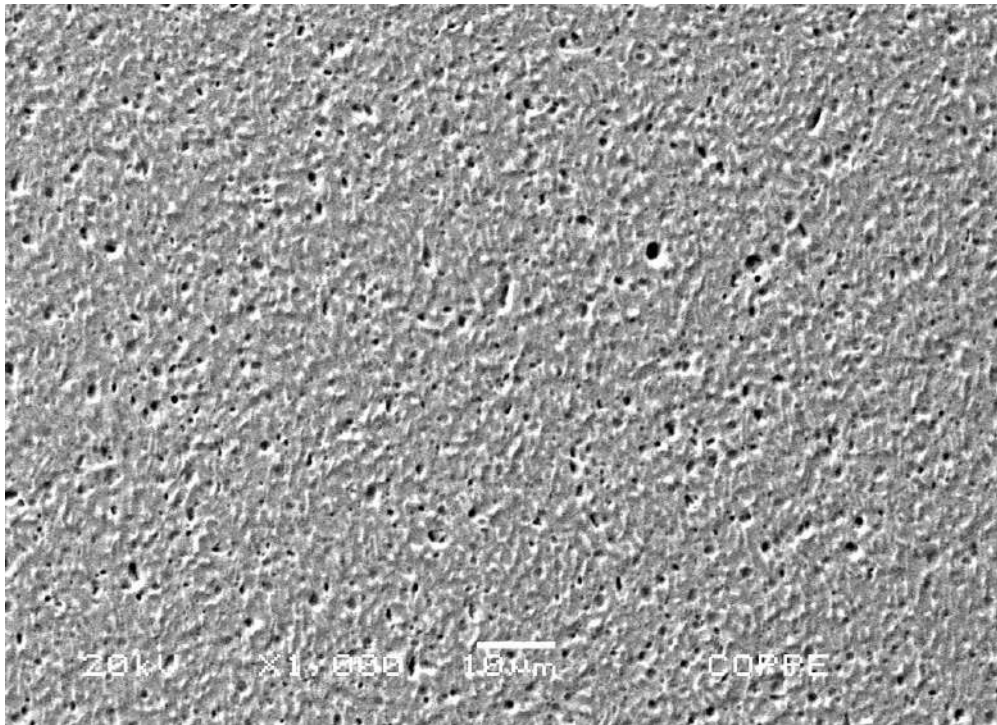


Figura 24: MEV por elétrons secundários na liga de Zir-Brasil1, mostrando microestrutura após tratamento térmico de recozimento a 550 °C por 6h, em seção longitudinal, realizado entre a 1ª e a 2ª etapa de laminação a frio.

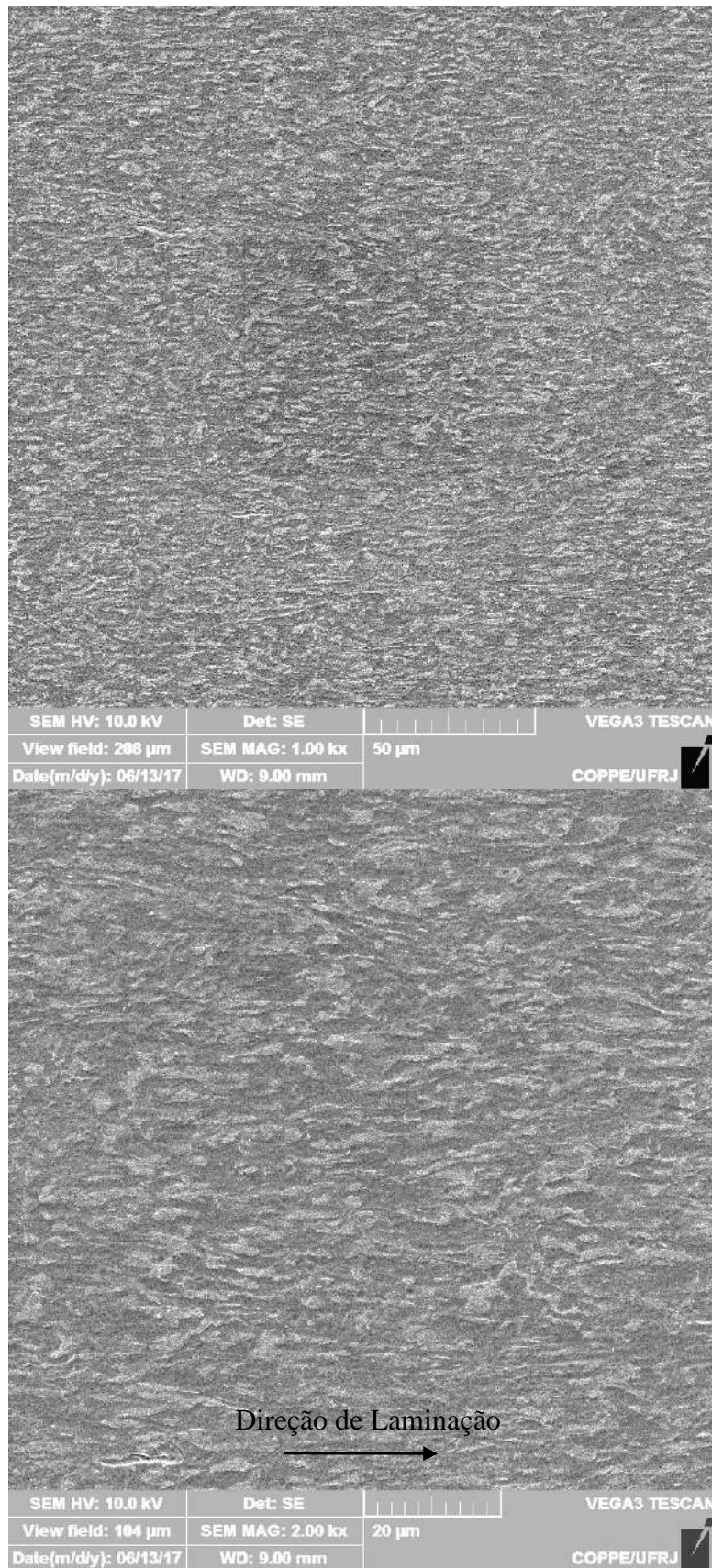


Figura 25: MEV em modo de elétrons secundários da liga de Zir-Brasil1 na condição TT1\_400 °C, 24h mostrando microestrutura deformada.

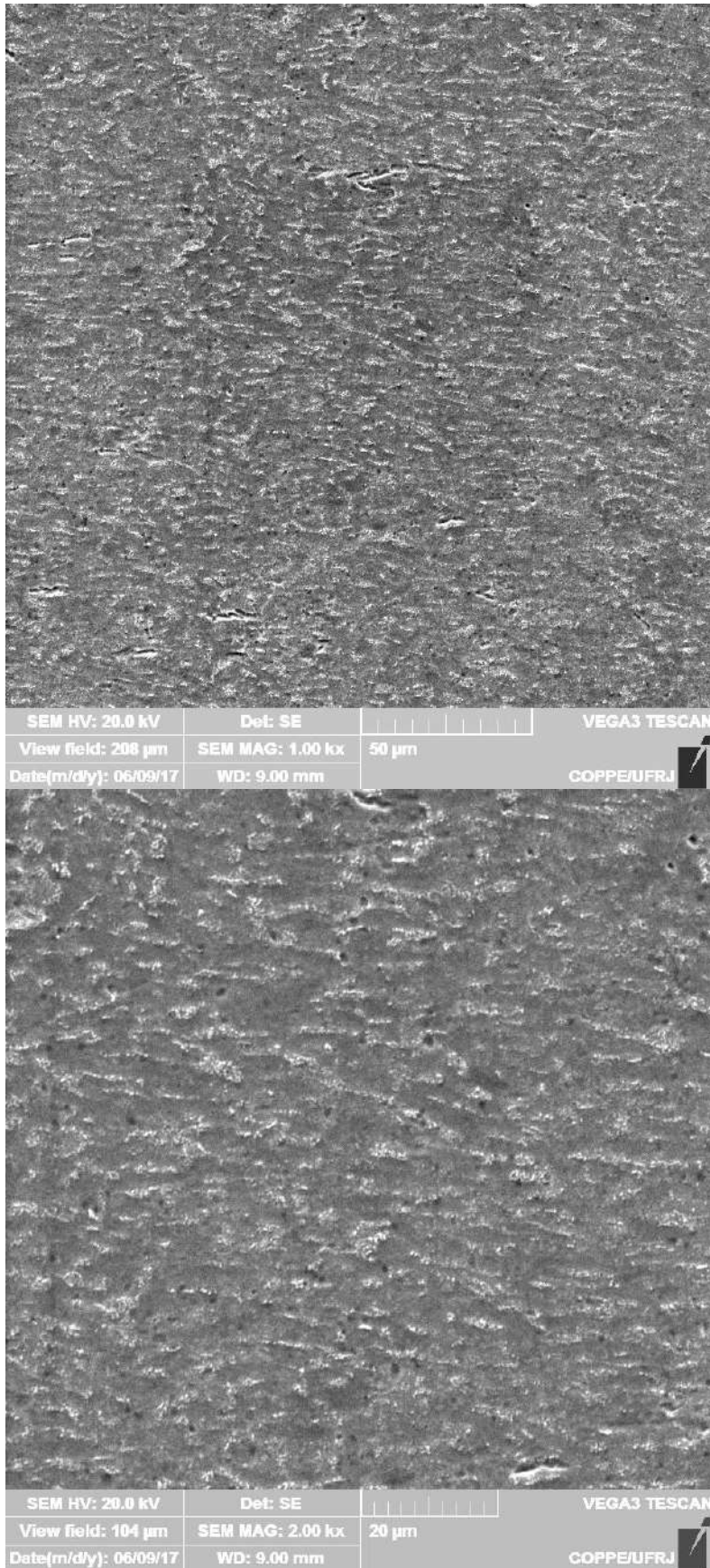


Figura 26: MEV em modo de elétrons secundários da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580°C,4h mostrando microestrutura regiões deformadas.



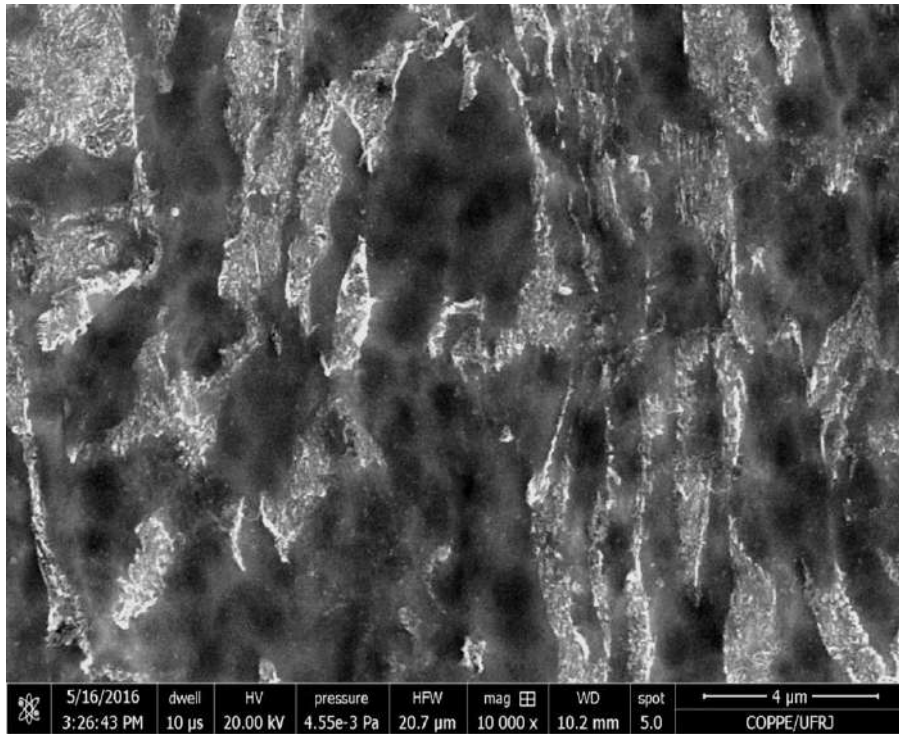


Figura 27: MEV em modo de elétrons retroespalhados da liga de Zir-Brasil1, na condição TT1\_400°C,24h mostrando microestrutura deformada.

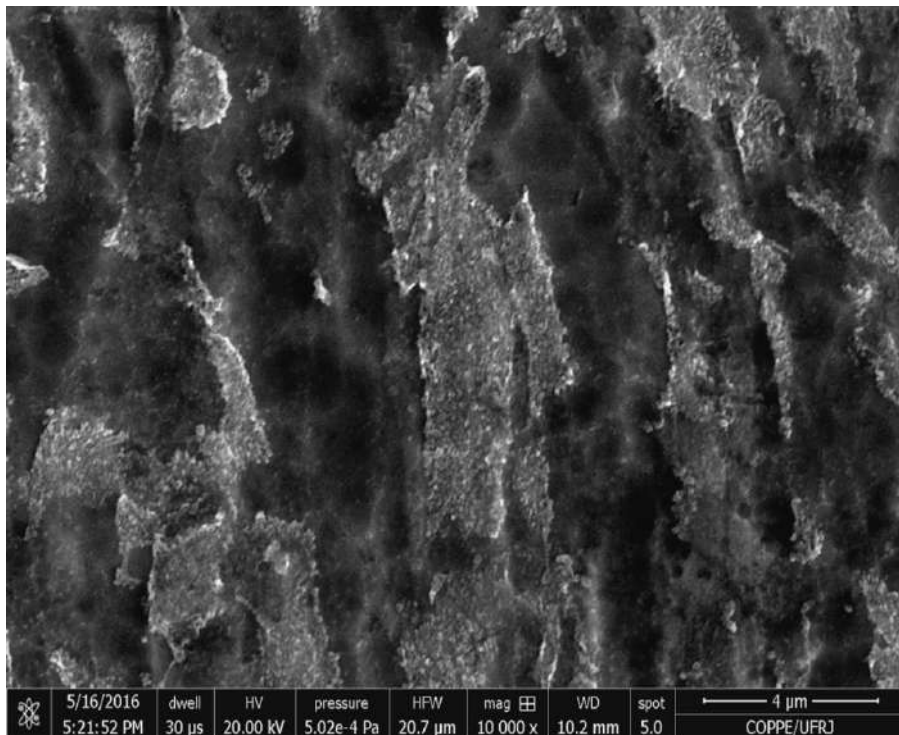


Figura 28: MEV em modo de elétrons retroespalhados da liga de Zir-Brasil1 na condição TT3\_300°C,120h mostrando microestrutura deformada. Este tratamento térmico não foi utilizado para avaliação das propriedades mecânicas.

#### 4.2 – Ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado para esclarecer se a amostra na condição TT2\_580 °C, 4h havia sofrido recristalização, uma vez que as imagens de MEV não revelaram uma microestrutura com grãos perfeitamente equiaxiais, como seria esperado para esta amostra. O ensaio foi realizado no material na condição laminada a frio e o resultado mostra um pico máximo de recristalização à temperatura de 561 °C e outro pico, menos intenso em 585 °C, conforme é apresentado na Figura 29. Portanto, o tratamento térmico realizado a 580 °C, está numa região de temperatura entre os dois picos, indicando que o material sofreu uma recristalização parcial. Este fato pode ser comprovado com as imagens de MET, que mostram tanto regiões com grãos equiaxiais quanto regiões com muitas discordâncias.

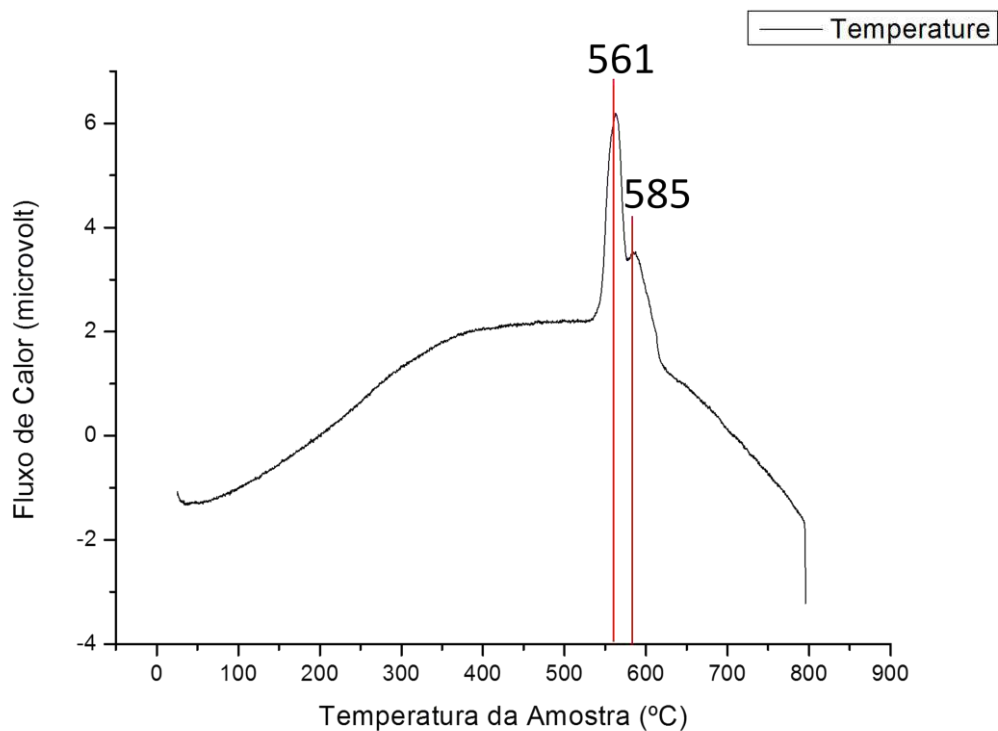


Figura 29: Ensaio de DSC indicando a faixa de temperatura em que ocorreu a recristalização do material laminado a frio.

### 4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A seguir são apresentadas as imagens de MET das amostras referentes aos tratamentos térmicos TT1 e TT2, na condição livre de hidrogênio.

A Figura 30 - a mostra MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT1\_400 °C, 24h\_deformada, onde pode ser observada microestrutura deformada com alta densidade de discordâncias, com grãos alongados e sem contornos muito definidos. A Figura 30-b mostra liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, com emaranhados de discordâncias. A microestrutura de ambas é semelhante devido à deformação.

Não foram observadas partículas de segunda fase. É possível que o Nb não tenha precipitado significativamente ou estas partículas não tenham crescido o suficiente a 400 °C, temperatura do tratamento térmico. Temperaturas em torno de 600°C favorecem a precipitação da fase Nb- $\beta$  [11].

A Figura 31 mostra MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h\_recrystalizada, onde pode ser vista a microestrutura com regiões recristalizadas com contornos equiaxiais e regiões com discordâncias, confirmando o resultado do ensaio de DSC, que indica que o tratamento realizado nesta temperatura promoveu recristalização parcial da liga. Assim, ainda há um percentual de discordâncias não sofreu rearranjo para formar novos contornos. Podem ser também observados precipitados esféricos, típicos de em sua maioria, no interior dos grãos e eventualmente, em contornos. A literatura descreve tais precipitados como Nb- $\beta$  [11], embora seja necessária a identificação mais criteriosa por EDS/mapeamento.

A Figura 31-b mostra que a microestrutura da liga em estudo, na condição TT2\_580 °C, 4h\_recrystalizada, é compatível com a da liga comercial Zr-1Nb, como pode ser observada na Figura 11-d.

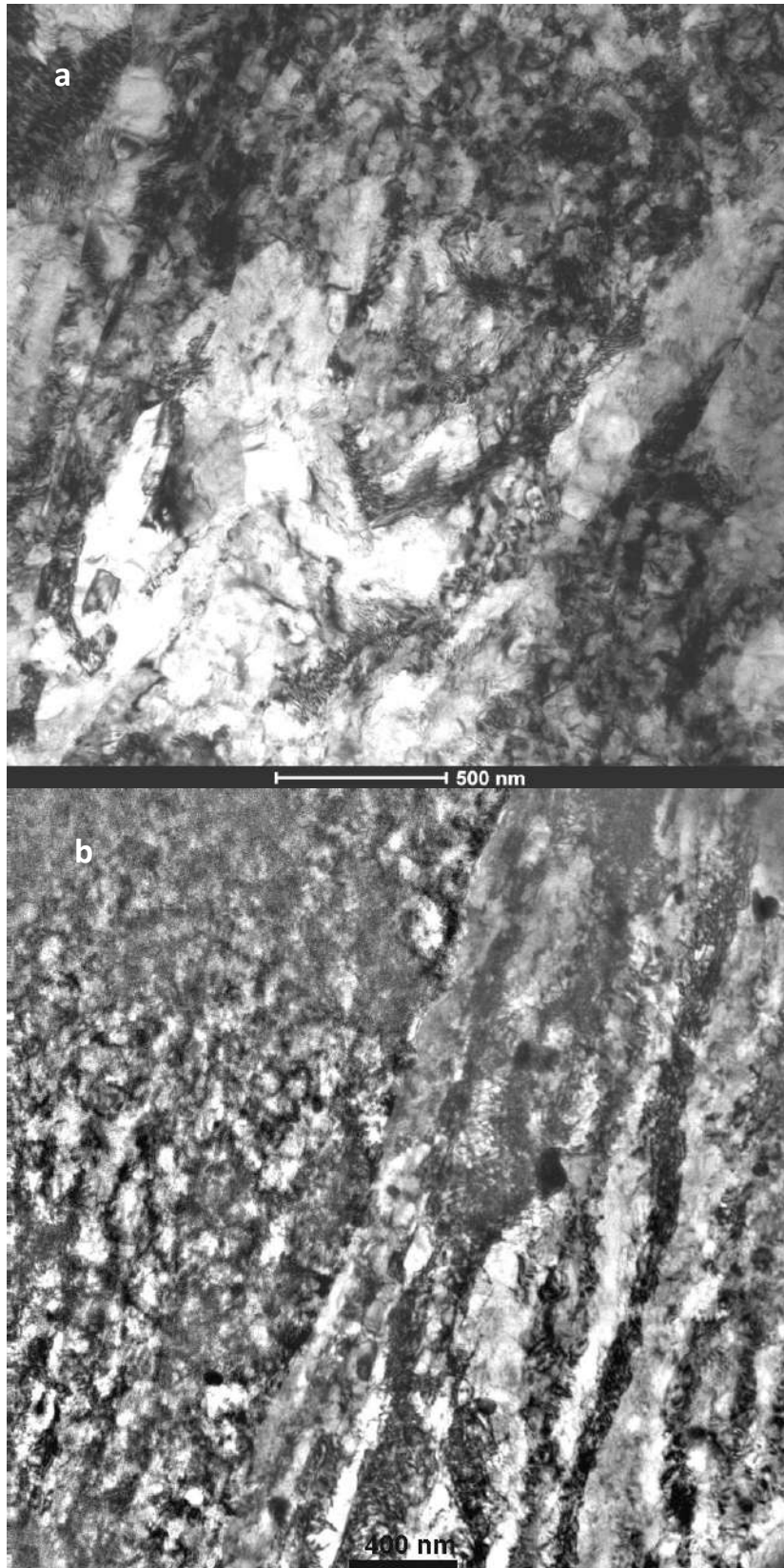


Figura 30: MET (a) liga Zir-Brasil1 na condição TT1\_400 °C, 24h mostrando microestrutura deformada com alta densidade de discordâncias, em forma de emaranhados, (b) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.

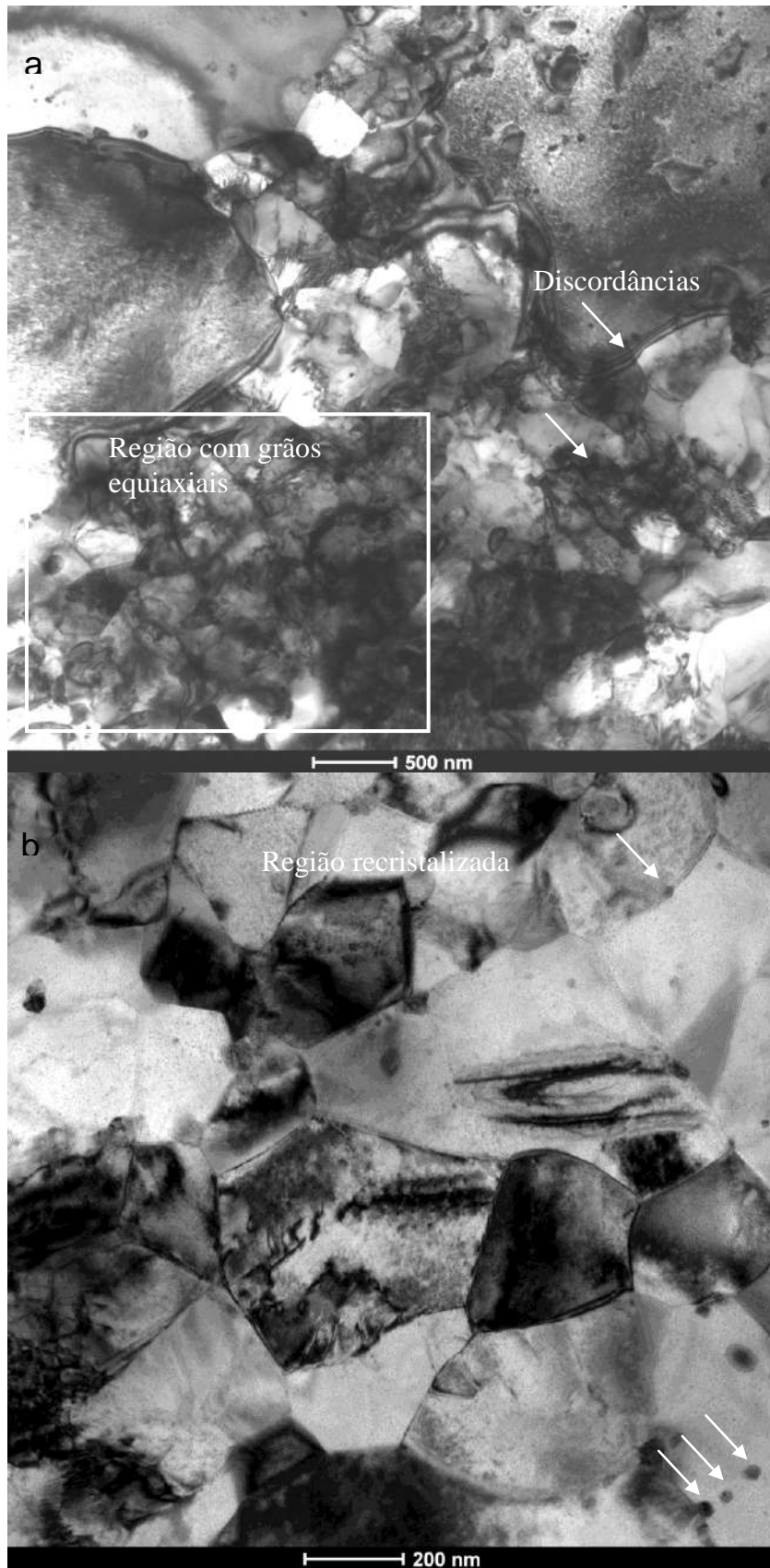


Figura 31: MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h mostrando: a) microestrutura com regiões com grãos equiaxiais e região com discordâncias e b) região recristalizada, com grãos equiaxiais e precipitados esféricos, indicados por setas, em sua maioria, no interior dos grãos e eventualmente, em contornos.

As imagens de MET a seguir mostram a microestrutura da liga de Zir-Brasil1 nas condições TT1\_400 °C, 24h e TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320°C, 10bar por 48h.

Na Figura 32, é mostrada a microestrutura da condição TT1\_400 °C, 24h\_deformada. É possível observar grãos alongados, onde hidretos e outras partículas não foram visualizados. O emaranhado de discordâncias dificulta bastante a visualização de partículas de segunda fase, pois o contraste fica prejudicado. Além disso, é esperada uma incidência bem menor dessas partículas devido à baixa temperatura usada no tratamento para a difusão do Nb, que é favorecida para temperaturas próximas a 600 °C. No entanto, para esta condição seria necessária uma investigação mais aprofundada para uma amostragem mais representativa.

A Figura 33 apresenta MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação por carregamento gasoso, mostrando grãos equiaxiais, hidretos alongado e precipitados esféricos, na figura 33-a e 33-b e hidretos intragranulares associados a precipitado em 33-b. A maior parte dos hidretos apresentava-se no interior dos grãos e raramente associados a contornos.

A Figura 34 refere-se à mesma amostra e destaca a microestrutura recristalizada e hidretos alongados transgranulares. Para esta condição da liga, foi realizada uma boa amostragem de regiões por MET e algumas poucas vezes foram observados hidretos associados a contornos. Quando ocorriam, eram sempre transgranulares e nunca alinhados aos contornos, o que sugere que sua nucleação ocorra com orientação independente destes.

A Figura 35 refere-se à mesma condição TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação, mostrando hidreto associado a partícula esférica de Nb- $\beta$ , em figura 35-a e detalhe com partículas alongadas.no entorno, em figura 35-b, que podem ser hidretos no início da nucleação.

A Figura 36 mostra, em maior aumento, hidreto policristalino, formado por pequenos cristais empilhados, em região fora da matriz.

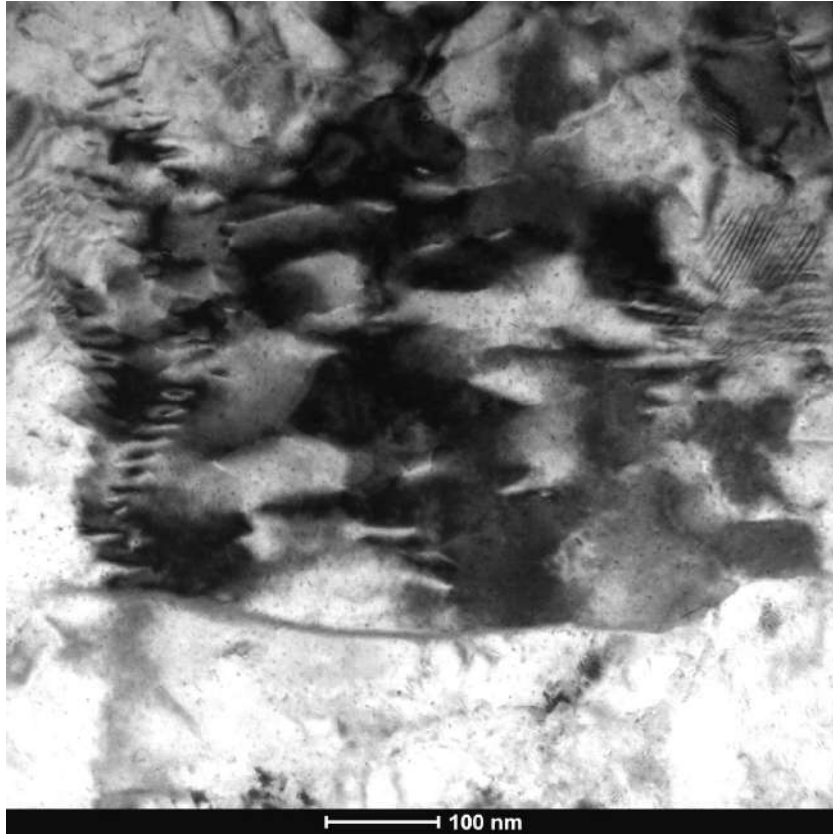


Figura 32: MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT1\_400 °C, 24h, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320 °C, 10bar por 48h, mostrando microestrutura deformada com grãos alongados, onde hidretos e outras partículas não foram visualizados.

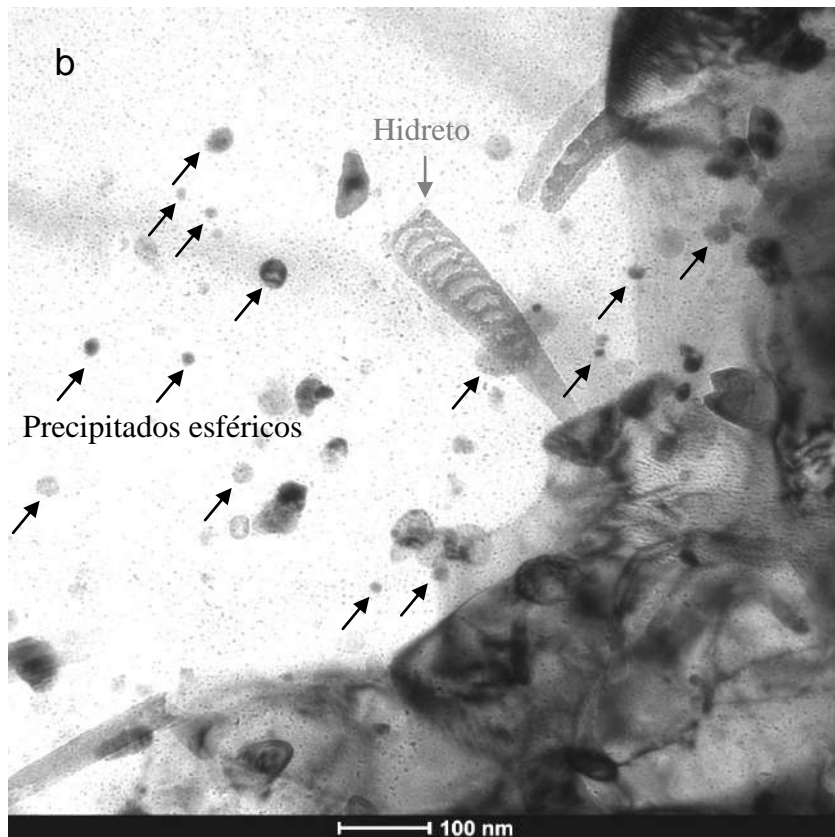
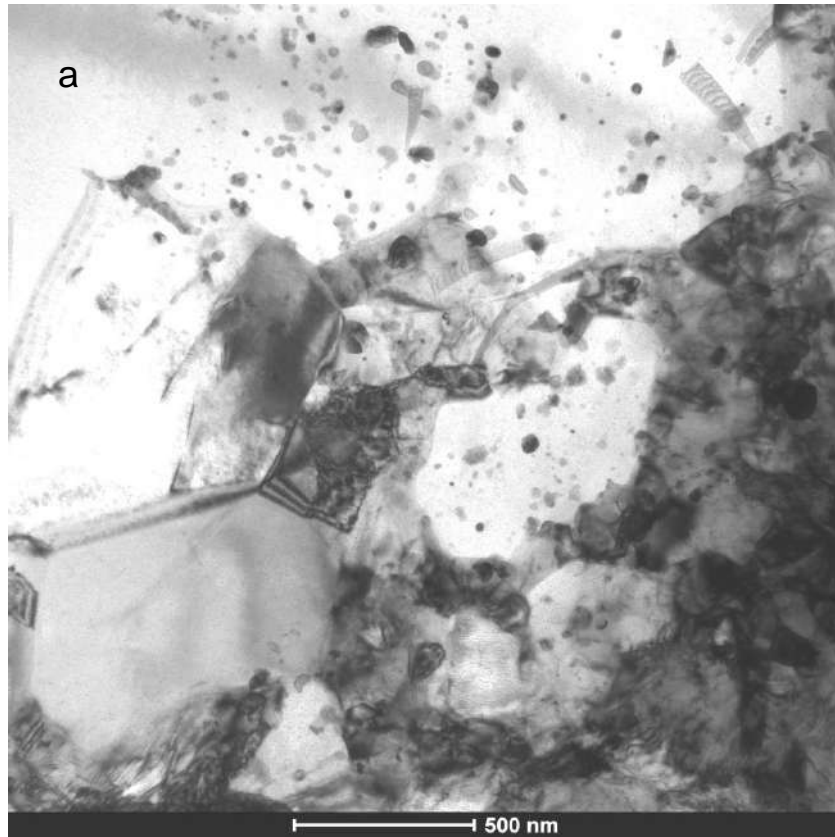


Figura 33: MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320 °C, 10 bar por 48h, mostrando: a) grãos equiaxiais, hidretos alongados e precipitados esféricos, b) hidretos associados a precipitados.



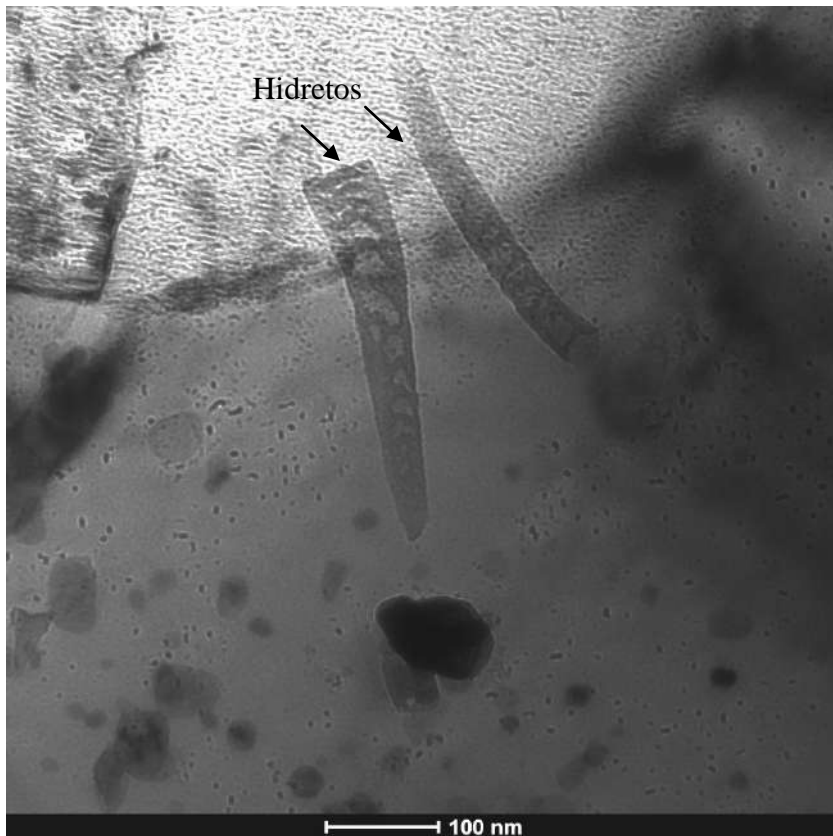
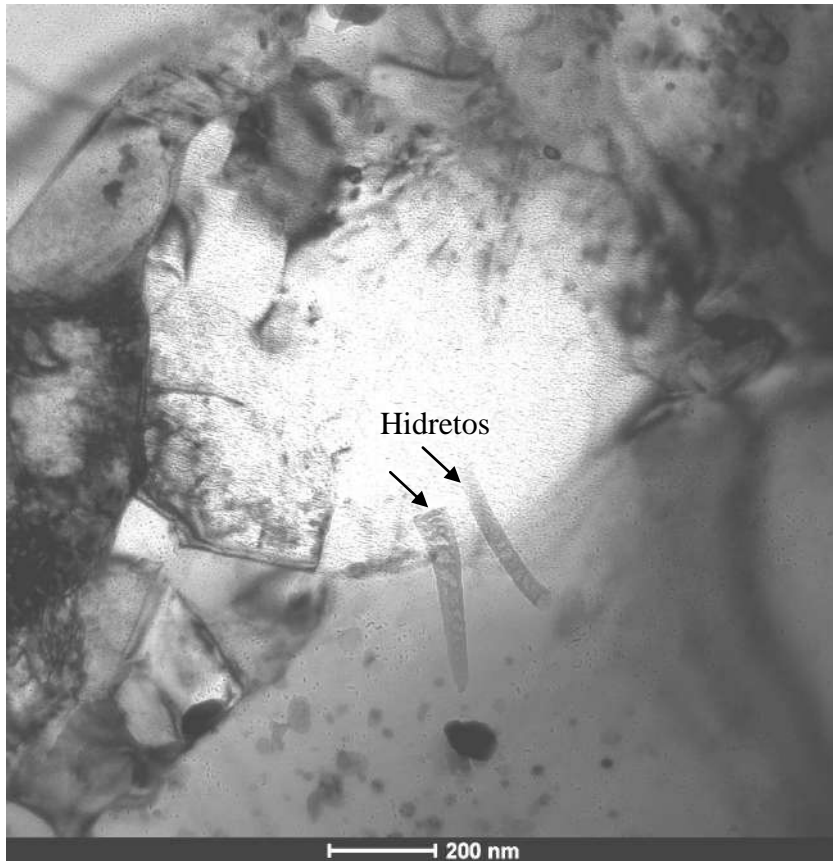


Figura 34: MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320 °C, 10bar por 48h, mostrando hidretos transgranulares.

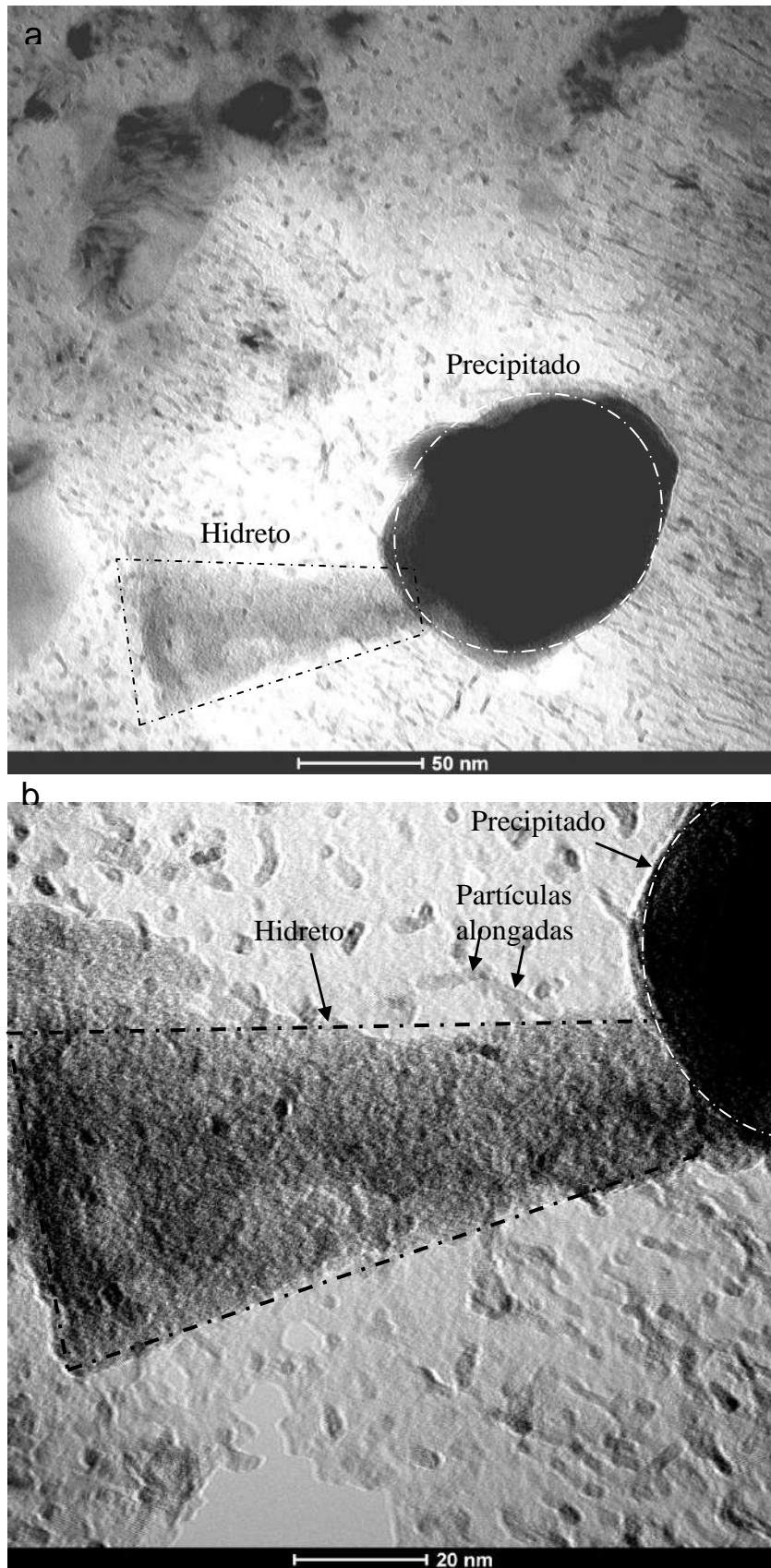


Figura 35: MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320 °C, 10bar por 48h, mostrando hidreto associado a precipitado esférico de Nb- $\beta$ , b) detalhe mostrando partículas alongadas no entorno.

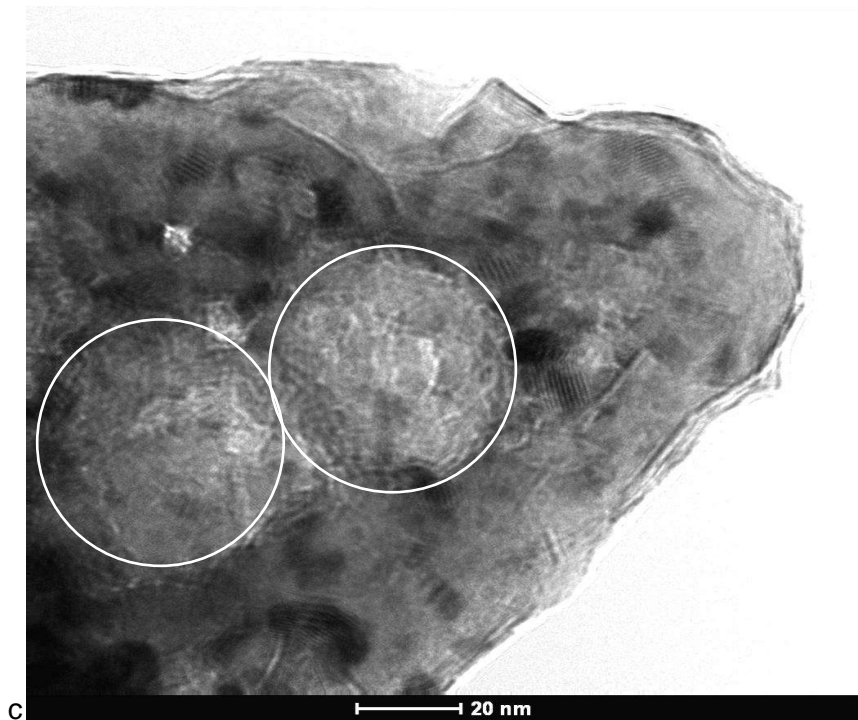


Figura 36: MET da liga de Zir-Brasil1 na condição TT2\_580 °C, 4h, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320 °C, 10bar por 48h, mostrando hidreto policristalino, com pequenos cristais empilhados, em região fora da matriz.

#### 4.4 – Ensaio de Tração

Para melhor interpretação dos resultados obtidos no ensaio de tração, as propriedades mecânicas obtidas são apresentadas na tabela 3 e em seguida, nas seções 4.4.1 a 4.4.3 estão as curvas corrigidas, de onde foram extraídos seus dados.

As curvas referentes aos ensaios de tração realizados no material são mostradas a seguir. Estas foram agrupadas de forma a melhor salientar os principais efeitos observados acerca deste ensaio e das propriedades mecânicas

- O efeito do tratamento térmico
- O efeito da orientação dos corpos de prova em relação à direção de laminação.
- O efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas.

Tabela 3: Propriedades Mecânicas da Liga Zir-Brasil 1.

NÃO HIDROGENADAS						
CPs	Orientação	Lim Escoamento (MPa)	Lim Resistência (MPa)	Lim Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Grau encruamento
CP1 580°C	Longitudinal	342,15	502,26	416,25	30,30%	0,174
CP2 580°C	Longitudinal	345,75	482,57	390,18	29,96%	0,155
CP5 580°C	Transversal	428,51	453,29	288,12	25,59%	0,062
CP6 580°C	Transversal	430,59	452,81	285,44	20,16%	0,056
CP1 400°C	Longitudinal	438,78	809,48	662,73	10,94%	0,287
CP2 400°C	Longitudinal	480,09	815,18	679,88	11,68%	0,239
CP5 400°C	Transversal	393,07	697,74	361,65	5,88%	0,299
CP6 400°C	Transversal	408,23	710,44	380,54	6,61%	0,299
CP9 400°C	Diagonal	526,40	715,67	490,20	11,22%	0,181
CP10 400°C	Diagonal	513,44	704,38	221,85	9,20%	0,175
CP9 580°C	Diagonal	367,54	411,59	113,07	29,65%	0,074
CP10 580°C	Diagonal	359,45	402,08	210,61	30,09%	0,077
HIDROGENADAS						
CPs	Orientação	Lim Escoamento (MPa)	Lim Resistência (MPa)	Lim Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Grau encruamento
CP3 580°C	Longitudinal	348,53	487,28	401,06	25,68%	0,148
CP4 580°C	Longitudinal	350,30	486,51	404,48	24,51%	0,147
CP7 580°C	Transversal	442,75	460,48	186,35	21,62%	0,067
CP8 580°C	Transversal	444,32	463,03	284,24	23,64%	0,069
CP3 400°C	Longitudinal	549,61	815,40	691,98	10,09%	0,190
CP4 400°C	Longitudinal	507,51	751,08	649,02	7,82%	0,224
CP7 400°C	Transversal	539,20	716,96	372,00	5,45%	0,191
CP8 400°C	Transversal	545,41	723,97	395,25	5,21%	0,189

#### 4.4.1 - Efeito do Tratamento Térmico no Ensaio de Tração

A seguir são apresentadas as curvas de tração, agrupando corpos de prova cortados na mesma direção, em relação à direção de laminação, para avaliação do efeito dos tratamentos térmicos adotados sobre as propriedades mecânicas, conforme a Figura 36, a Figura 37 e a Figura 38.

Os corpos de prova cortados na direção da laminação foram denominados longitudinais. Os corpos de prova cortados a 90° da direção da laminação foram denominados perpendiculares e os corpos de prova cortados a 45° da direção da laminação foram denominados diagonais.

O limite de resistência foi maior para a condição TT1\_400 °C, 24h, nas 3 direções consideradas.

A tensão limite de escoamento foi maior para a condição TT1\_400 °C, 24h na longitudinal e na diagonal, enquanto que na perpendicular, a tensão de escoamento foi ligeiramente maior para a condição TT2\_580 °C por 4h.

Na longitudinal, a diferença de alongamento entre os 2 tratamentos térmicos foi de 18,82 %.

Na perpendicular, a diferença de alongamento entre os 2 tratamentos térmicos foi de 16,63%.

Na diagonal, a diferença de alongamento entre os 2 tratamentos térmicos foi de 19,66%.

Para os 3 casos descritos, tanto para os CPs na direção da laminação, como para os CPs a 90° da direção de laminação e também para os CPs a 45°, é possível observar que o alongamento na ruptura foi consideravelmente maior para a condição TT2\_580 °C por 4h do que para a condição TT1\_400 °C, 24h. Assim sendo, o material submetido ao tratamento térmico realizado a 580 °C por 4h apresentou maior ductilidade nas 3 direções analisadas, quando comparado ao material com o tratamento térmico realizado a 400 °C por 24h, ou seja, a condição recristalizada apresentou maior ductilidade que a condição deformada, o que também pode ser observado pelas fractografias, onde a presença de dimples foi mais evidente, indicando maior ductilidade.

Os resultados indicam que, para a condição TT1\_400 °C, 24h, devido ao maior encruamento pode ocorrer limitação da movimentação de discordâncias durante a deformação, sendo esperada menor ductilidade para esta condição em relação à condição recristalizada da amostra TT2\_580 °C, 4h. Embora já fosse esperada maior ductilidade para a condição recristalizada, restava quantificar esta variação entre as duas condições.



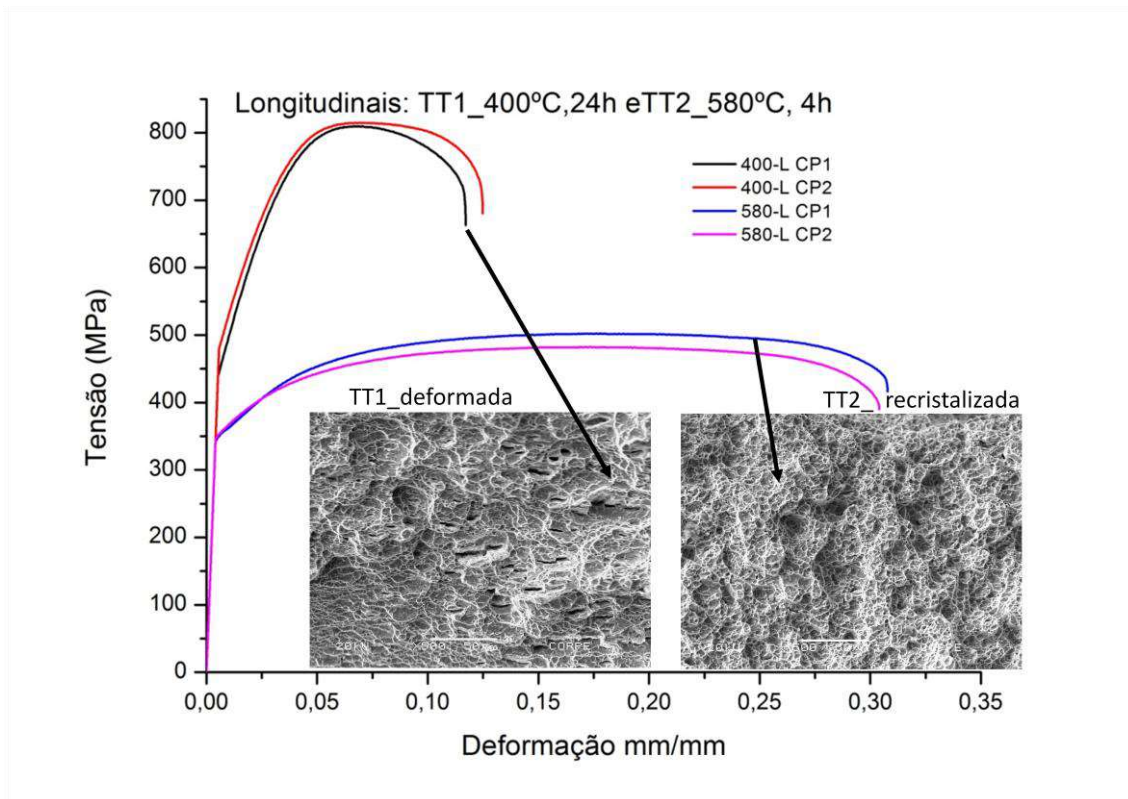


Figura 37: Ensaio de tração em CPs na direção da laminação, para as condições de 2 tratamentos térmicos diferentes: TT1\_400 °C, 24h e TT2\_580 °C,4h.

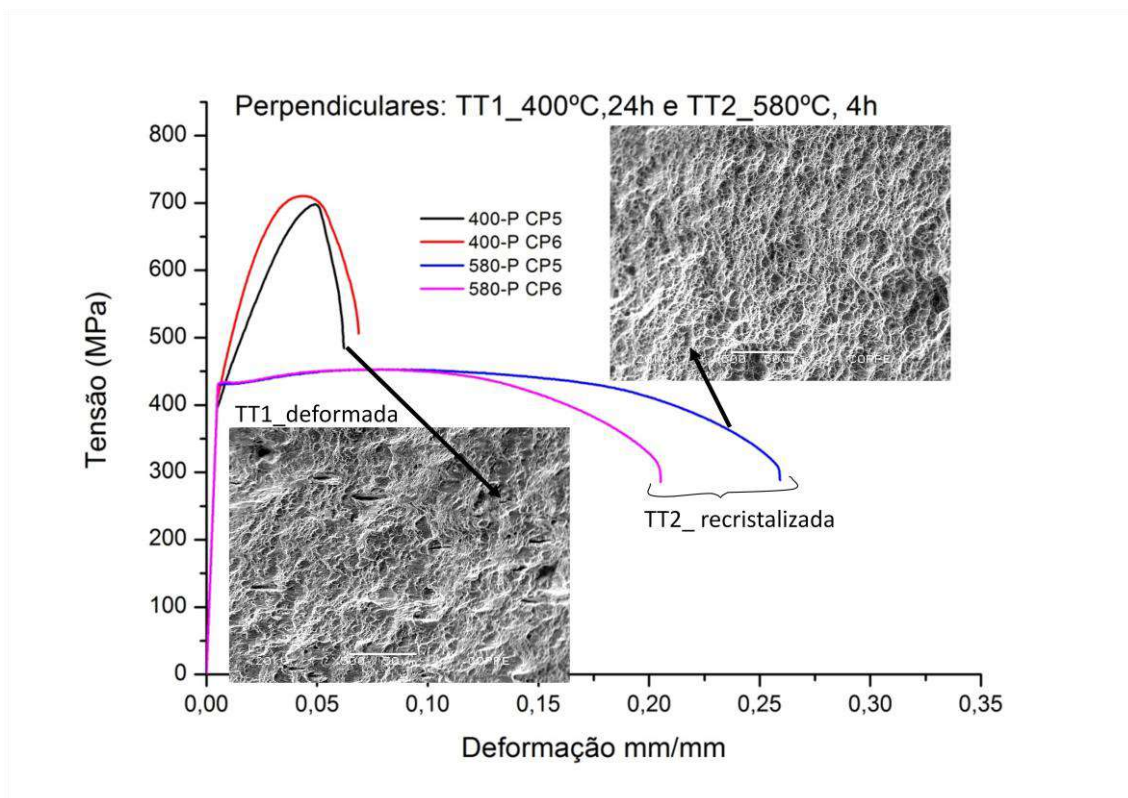


Figura 38: Ensaio de tração em CPs a 90° da direção de laminação, para as condições de 2 tratamentos térmicos diferentes: TT1\_400 °C, 24h e TT2\_580 °C,4h.

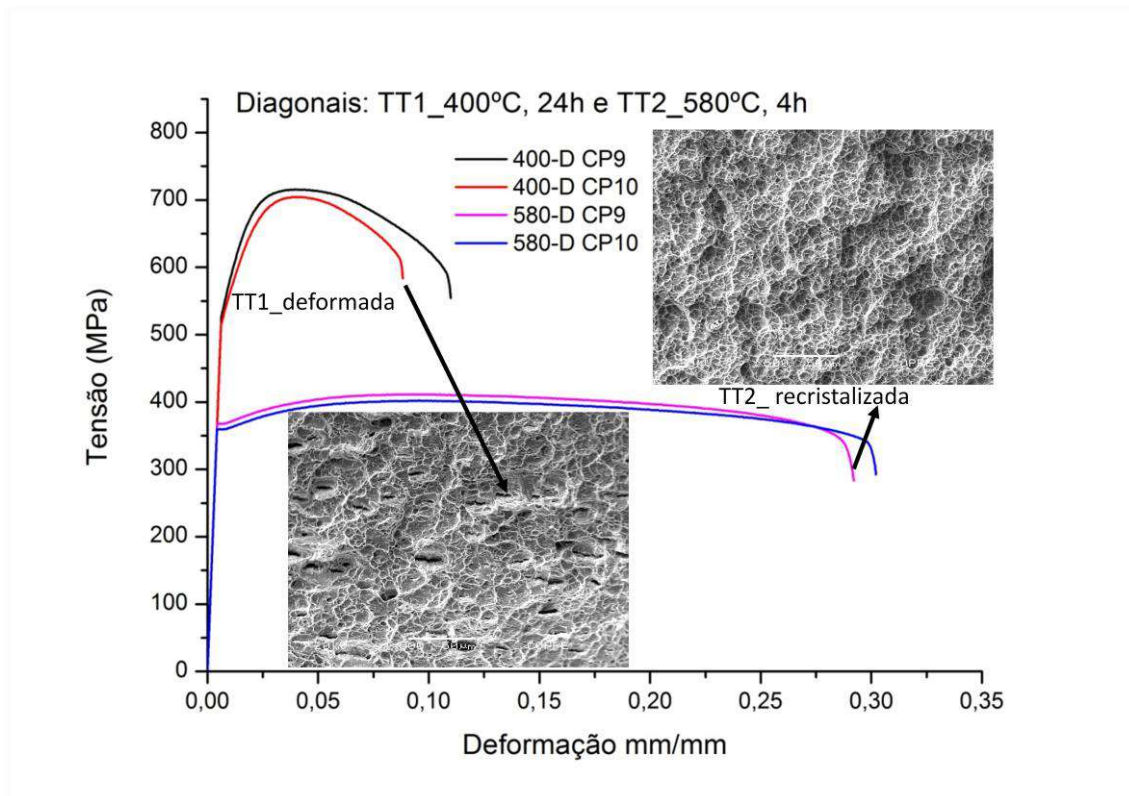


Figura 39: Ensaio de tração em CPs a 45° da direção de laminação, para as condições de 2 tratamentos térmicos diferentes: TT1\_400 °C, 24h e TT2\_580 °C,4h.

#### 4.4.2 - Efeito da Textura no Ensaio de Tração

Para um mesmo tratamento térmico, foram comparados os corpos de prova cortados nas 3 direções anteriormente descritas, como pode ser visto na Figura 40 e na Figura 41.

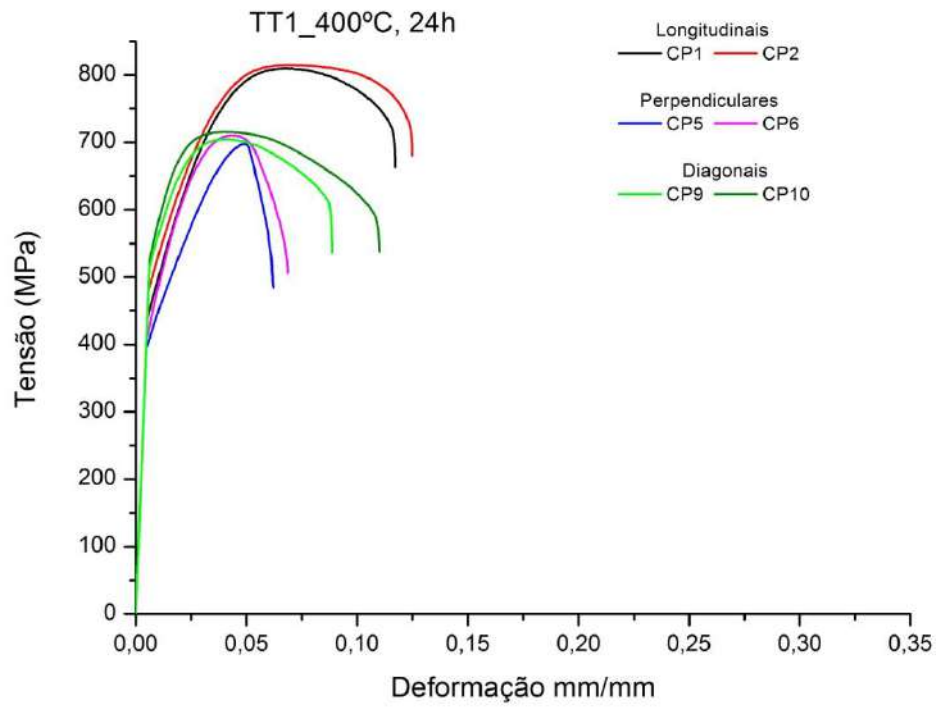


Figura 40: Ensaio de tração em CPs a 0°, a 90° e a 45° da direção de laminação, para o tratamento térmico TT1\_400°C, 24h.

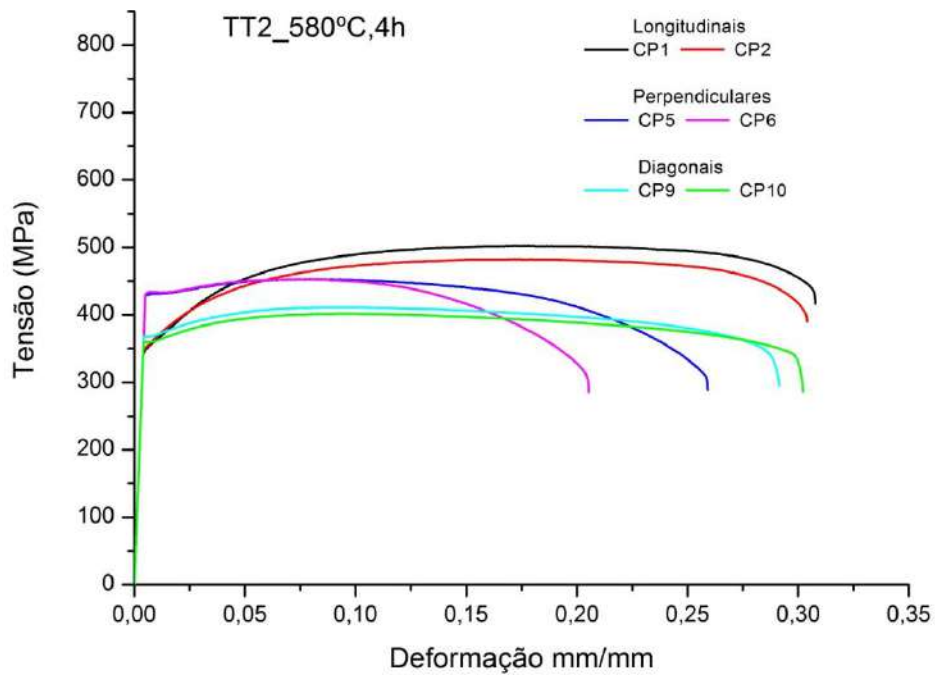


Figura 41: Ensaio de tração em CPs a 0°, a 90° e a 45° da direção de laminação, para o tratamento térmico TT2\_580°C, 4h.



### Tensão limite de Resistência:

Para a o tratamento térmico TT1\_400°C,24h, a tensão limite de resistência apresentou a seguinte ordem decrescente, conforme mostrado na Figura 42:

longitudinais > diagonais > perpendiculares.

Para a o tratamento térmico TT2\_580°C,4h, a tensão limite de resistência apresentou a seguinte ordem decrescente, conforme mostrado na Figura 42 :

longitudinais > perpendiculares > diagonais.

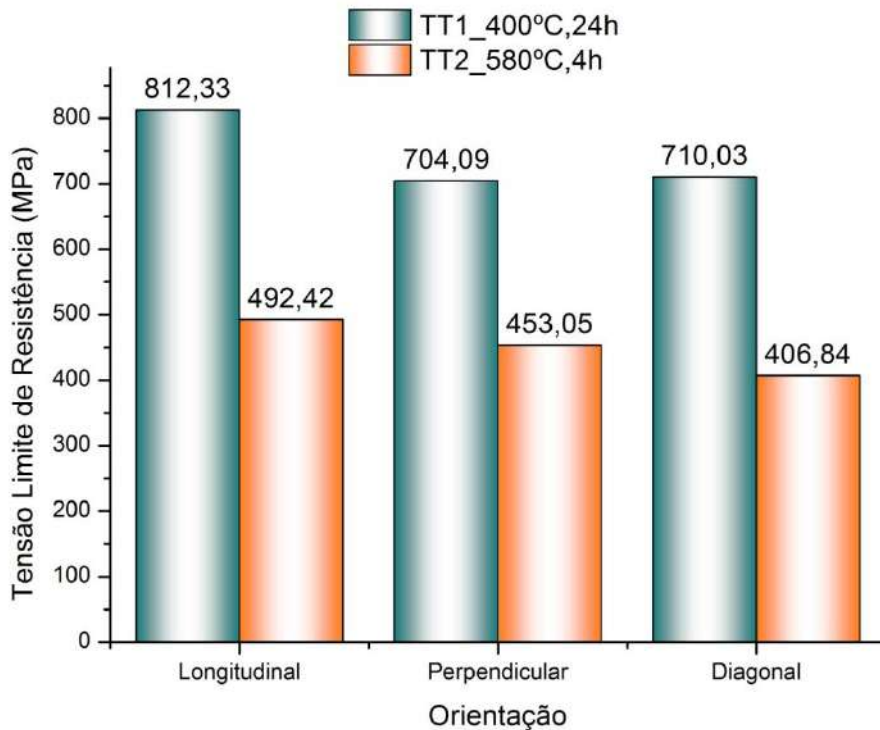


Figura 42: Tensão limite de resistência - Comparação entre os tratamento térmicos TT1\_400°C,24h e TT2\_580°C,4h, no ensaio de tração em CPs a 0°,a 90° e a 45° da direção de laminação.

### Tensão de Escoamento:

Para a o tratamento térmico TT1\_400 °C,24h, a tensão de escoamento apresentou a seguinte ordem decrescente, conforme pode ser visto na Figura 43:

diagonais > longitudinais >perpendiculares.

Para a o tratamento térmico TT2\_580 °C,4h, a tensão de escoamento apresentou a seguinte ordem decrescente, conforme pode ser visto na Figura 43:

perpendiculares > diagonais > longitudinais.

Na Figura 43 a seguir, é possível notar que, para corpos de prova a 90° da direção de laminação (perpendiculares), houve um aumento nos valores de tensão limite de escoamento. O que indica o bloqueio ou dificuldade de deslizamento em

alguns planos cristalinos a 90° da direção de laminação, uma vez que materiais de estrutura HCP, como o Zr- $\alpha$  tendem a apresentar anisotropia, devido à limitação de deslizamento de certos planos para os sistemas hexagonais.

Foi observada uma manifestação no escoamento dos CP a 90° da direção de laminação (CP perpendiculares), após hidrogenação das amostras na condição TT2\_recrystalizada, que se assemelha às características do LED (limite de escoamento descontínuo). Entretanto, essa manifestação não foi observada nas amostras na direção longitudinal e, portanto, não pode ser associada a este fenômeno. Está relacionada à orientação dos planos de deslizamento em relação ao carregamento transversal à laminação, característica esta, fortemente afetada pela formação de textura.

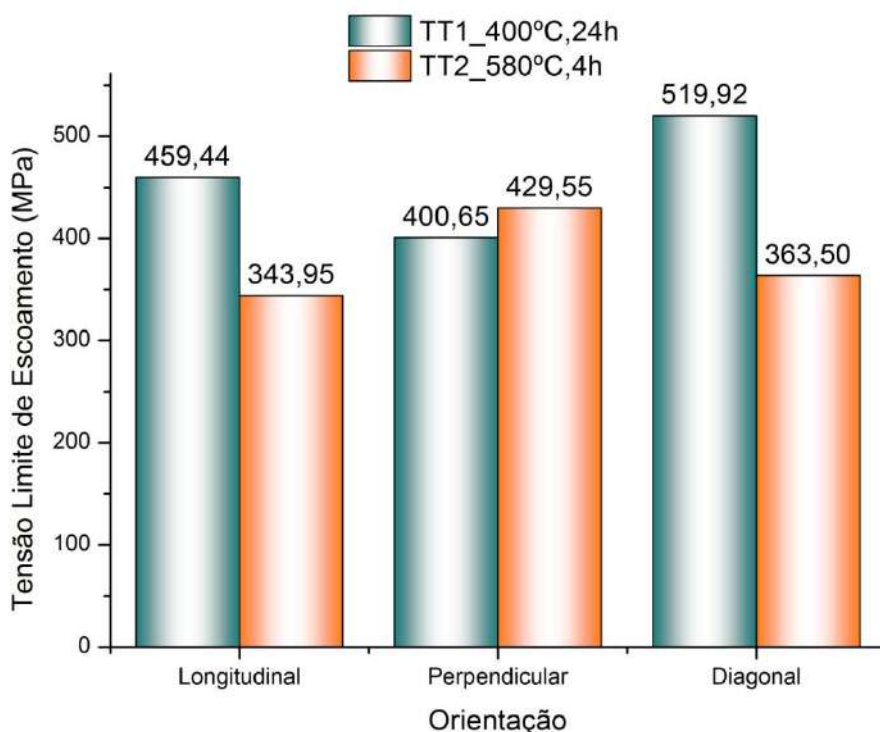


Figura 43: Tensão limite de escoamento - Comparação entre os tratamentos térmicos TT1\_400°C,24h e TT2\_580°C,4h, no ensaio de tração em CPs a 0°, a 90° e a 45° da direção de laminação.

#### **Alongamento:**

Para o tratamento térmico TT1\_400°C,24h o alongamento médio apresentou a seguinte ordem decrescente, conforme mostrado na Figura 44:

longitudinais (11,31%) > diagonais (10,21%) > perpendiculares (6,25%)

Para a o tratamento térmico TT2\_580°C,4h, o alongamento médio apresentou a seguinte ordem decrescente, conforme mostrado na Figura 44:

longitudinais (30,13%) > diagonais (29,87%) > perpendiculares (22,88%)

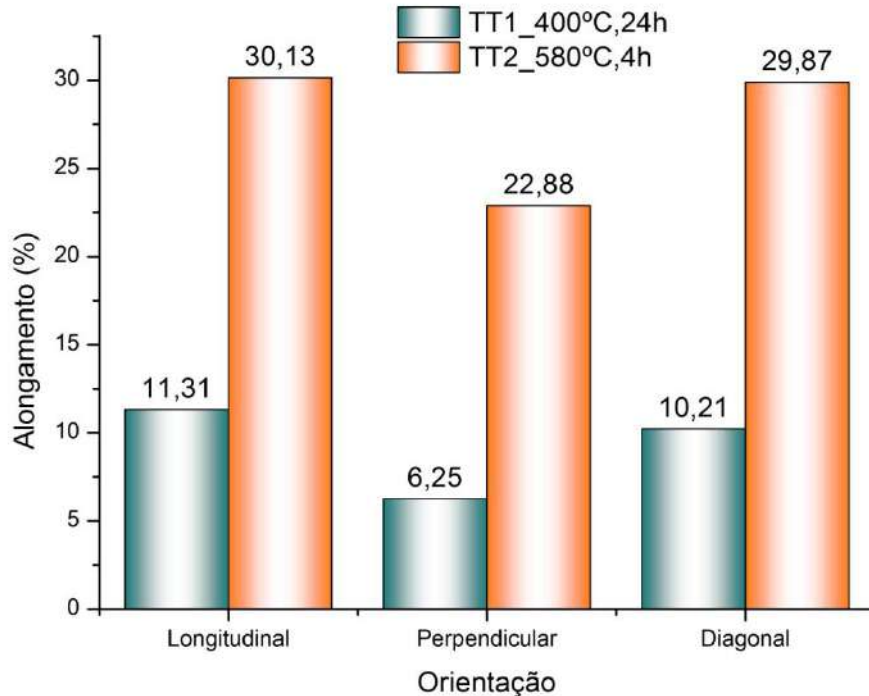


Figura 44: Comparação entre os tratamento térmicos TT1\_400°C,24h e TT2\_580°C,4h, quanto aos percentuais de alongamento obtidos no ensaio de tração em CPs a 0°, a 90° e a 45° da direção de laminação.

Para o mesmo tratamento térmico, os resultados mostraram maior ductilidade para os corpos de prova longitudinais. Isto sugere uma maior facilidade de deformação quando a direção de orientação dos grãos, decorrente da laminação a frio, estava alinhada à direção da tensão aplicada aos corpos de prova no ensaio de tração.

Para a condição TT1\_400°C,24h\_deformada, na Figura 40, que os CPs longitudinais combinam o maior alongamento com o maior limite de resistência. A diferença de alongamento entre a direção mais dúctil (longitudinal =11,31%) e a menos dúctil (perpendicular = 6,25%) foi  $\Delta_{\text{along}} = 5,06\%$ .

Através da Figura 41 é possível observar que, para a condição TT2\_580°C,4h, os CPs longitudinais combinam o maior alongamento com o maior limite de resistência. A diferença de alongamento entre a direção mais dúctil (longitudinal =30,13%) e a menos dúctil (perpendicular = 22,88%) foi  $\Delta_{\text{along}} = 7,25\%$ . É importante observar que o  $\Delta_{\text{along}}$  da condição TT2\_580°C, 4h\_recrystalizada foi ligeiramente

maior, o que sugere maior anisotropia, porém apresentou valor de alongamento bem superior (30,13%) ao da condição TT1\_400°C,24h\_deformada (11,31%). Mesmo o valor de maior ductilidade (longitudinal=11,31%) para a condição TT1\_400°C,24h\_deformada é bem inferior ao valor de menor ductilidade (perpendicular = 22,88%) para a condição TT2\_580°C, 4h\_recrystalizada.

A variação de alongamento quando se relaciona a condição menos dúctil em relação à mais dúctil é dada por:

$\Delta\text{Along \%} = [(\text{Along maior} - \text{Along menor}) \times 100] / \text{Along maior}$ , onde:

Along maior = alongamento na amostra mais dúctil e

Along menor = alongamento da amostra menos dúctil.

Assim, tem-se:

Para a condição TT1\_400°C,24h\_deformada, a perda de ductilidade  $\Delta\text{Along \%} = 44,7\%$ .

Para a condição TT2\_580°C, 4h\_recrystalizada, a perda de ductilidade  $\Delta\text{Along \%} = 24,1\%$ .

Isto sugere melhores propriedades em serviço para a condição TT2\_580°C, 4h\_recrystalizada, onde houve menor perda de ductilidade.

#### **4.4.3 - Efeito do Hidrogênio Ensaio de Tração**

A seguir são apresentadas as curvas de tração, agrupando corpos de prova, na mesma condição de tratamento térmico, cortados na mesma direção, em relação à direção de laminação, antes e após hidrogenação, para avaliação do efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas.

Como pode ser observado na Figura 44, na Figura 45, na Figura 46 e na Figura 47, o hidrogênio fragilizou todas as amostras ensaiadas.

Para a condição TT1\_400°C, 24h, os limites de resistência tiveram as seguintes variações:

$\Delta (L_{res,H_2} - L_{res}) = - 29,09 \text{ MPa}$ , para os CPs longitudinais;

$\Delta (L_{res,H_2} - L_{res}) = 16,38 \text{ MPa}$ , para os CPs perpendiculares

Os limites de resistência praticamente não variaram para as amostras na condição TT2\_580°C,4h, como mostram as seguintes variações, como mostra a figura 51:

$\Delta (L_{res,H_2} - L_{res}) = -5,52 \text{ MPa}$  para os CPs longitudinais;

$\Delta (L_{res,H_2} - L_{res}) = 8,71 \text{ MPa}$  para os CPs perpendiculares

Conforme pode ser observado na Figura 44 e na Figura 45, houve aumento da tensão de escoamento para a condição TT1\_400°C, 24h após a hidrogenação, tanto nos CP longitudinais quanto nos CP perpendiculares, indicando que o hidrogênio promoveu o endurecimento do material, pois a presença de hidrogênio solubilizado dificulta a mobilidade das discordâncias. As fractografias mostram a presença significativa de trincas de trincas na condição TT1\_400°C, 24h após a hidrogenação, o que condiz com a redução de ductilidade observada.

Para a condição TT2\_580°C, 4h, o efeito do endurecimento pelo hidrogênio não foi significativo, como pode ser verificado na Figura 46 e na Figura 47, onde o limite de escoamento não aumentou significativamente.

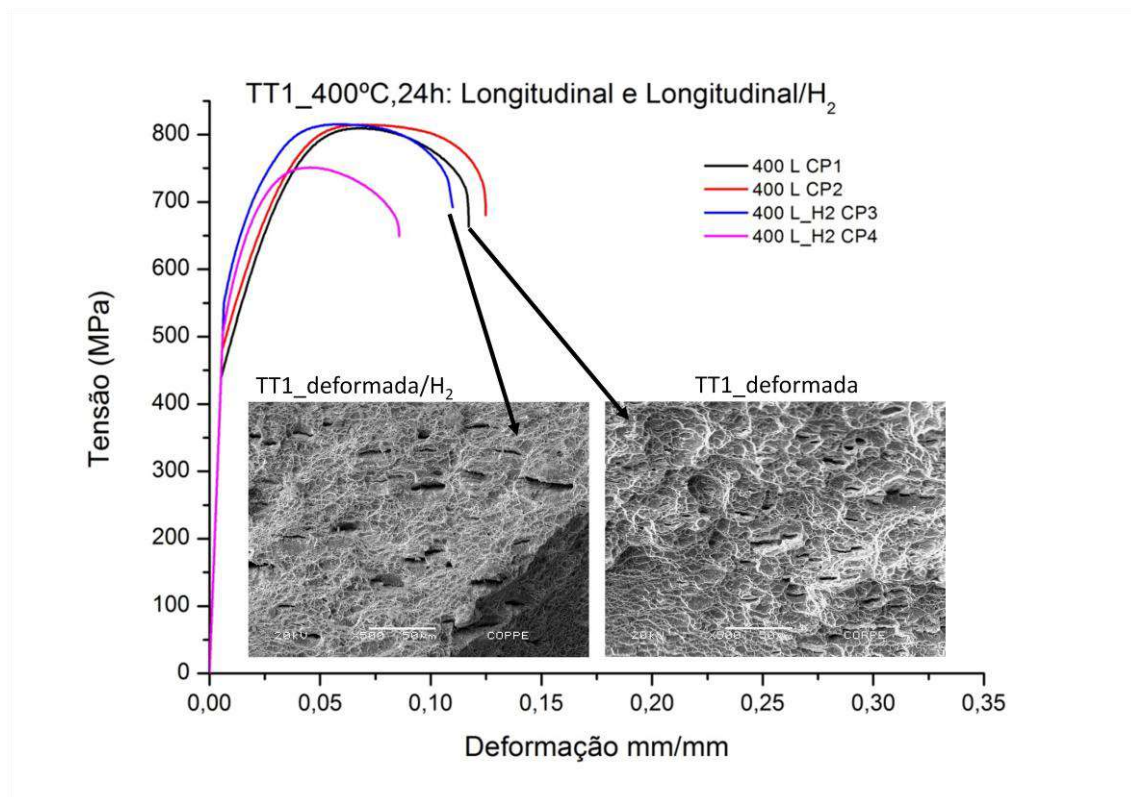


Figura 45: Ensaio de tração em CPs na direção da laminação para o tratamento térmico TT1\_400°C, 24h, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar, 48h.

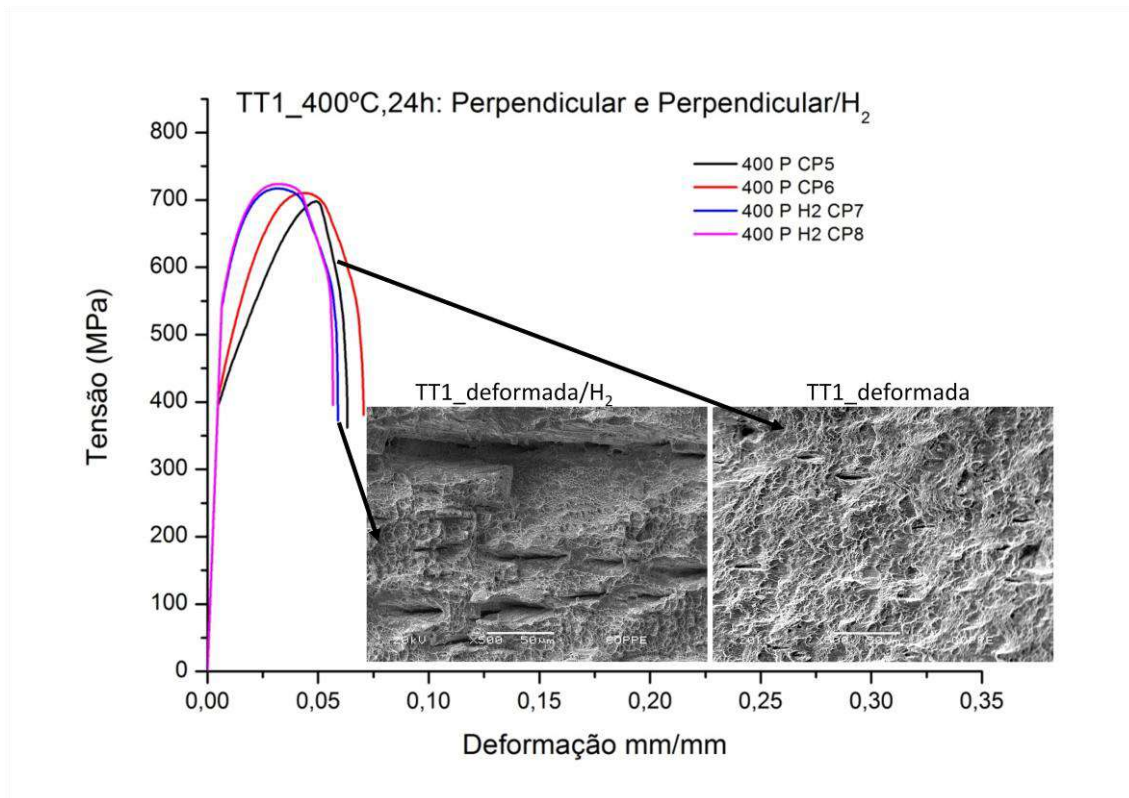


Figura 46: Ensaio de tração em CPs a 90° da direção da laminação para o tratamento térmico TT1\_400°C, 24h, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar, 48h.

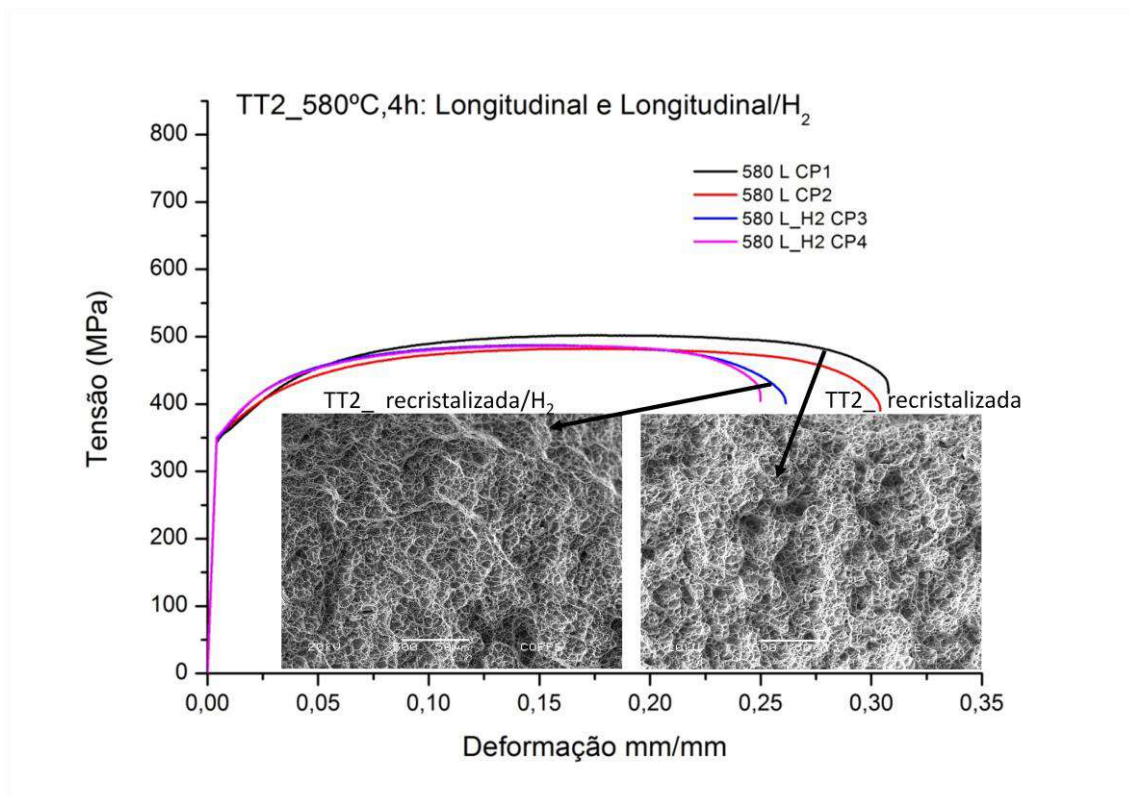


Figura 47: Ensaio de tração em CPs na direção da laminação, para o tratamento térmico TT2\_580°C,4h, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar, 48h.



Conforme destacado por um círculo na Figura 48, foi observada uma manifestação (destacada com um círculo na figura 51) no escoamento dos CP a 90° da direção de laminação (CP perpendiculares), após hidrogenação das amostras na condição TT2\_recrystalizada, que se assemelha às características do LED (limite de escoamento descontínuo). Entretanto, essa manifestação não foi observada nas amostras na direção longitudinal e, portanto, não pode ser associada a este fenômeno. Está relacionada à orientação dos planos de deslizamento em relação ao carregamento transversal à laminação, característica esta fortemente afetada pela formação de textura.

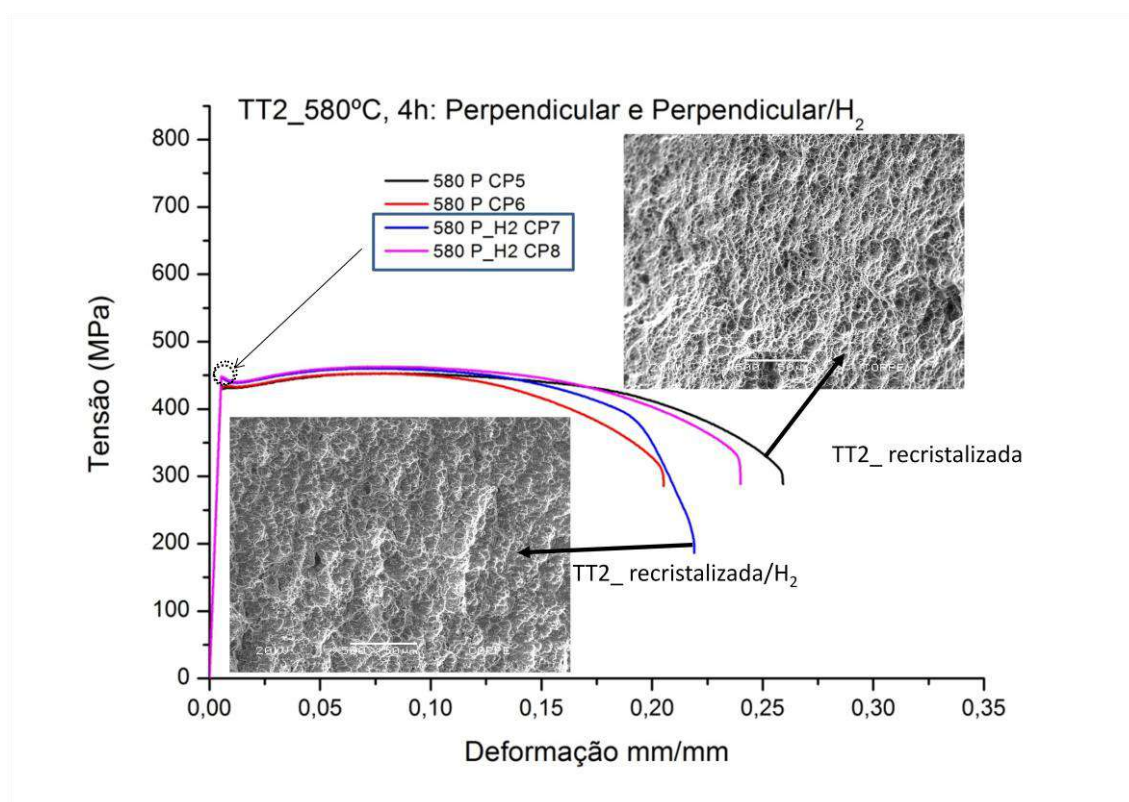


Figura 48: Ensaio de tração em CPs a 90° da direção da laminação, para o tratamento térmico TT2\_580°C,4h, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar, 48h.

Os alongamentos, conforme a figura 49, tiveram variações percentuais em relação à amostra não hidrogenada, representadas por:

$$\Delta \text{Along } \% = [(\text{Along}_{H_2} - \text{Along}) \times 100] / \text{Along}, \text{ onde:}$$

Along = alongamento na amostra sem hidrogênio e

Along<sub>H<sub>2</sub></sub> = alongamento da amostra hidrogenada.

Para a condição TT1\_400°C, 24h, houve as seguintes variações percentuais de alongamento:

$\Delta$ Along %= 20,0%, para os CPs longitudinais;

$\Delta$ Along %= 14,7%, para os CPs perpendiculares

Para a condição TT2\_580°C,4h, houve as seguintes variações percentuais de alongamento:

$\Delta$ Along %= 16,7%, para os CPs longitudinais;

$\Delta$ Along %= 1,0%, para os CPs perpendiculares

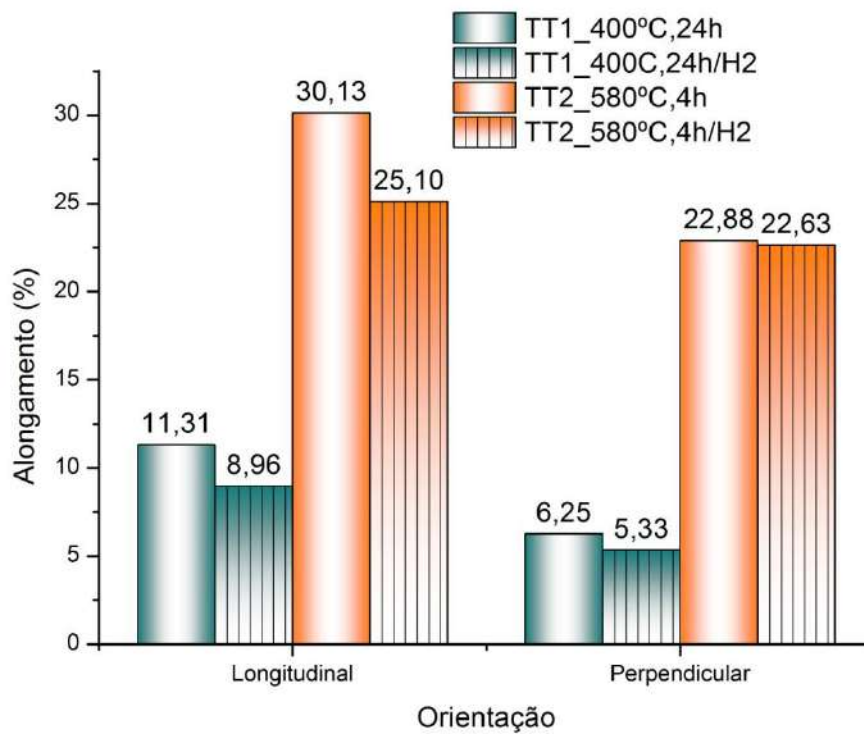


Figura 49: Comparação entre os alongamentos percentuais obtidos em amostras nos dois tratamentos térmicos, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar por 48h.



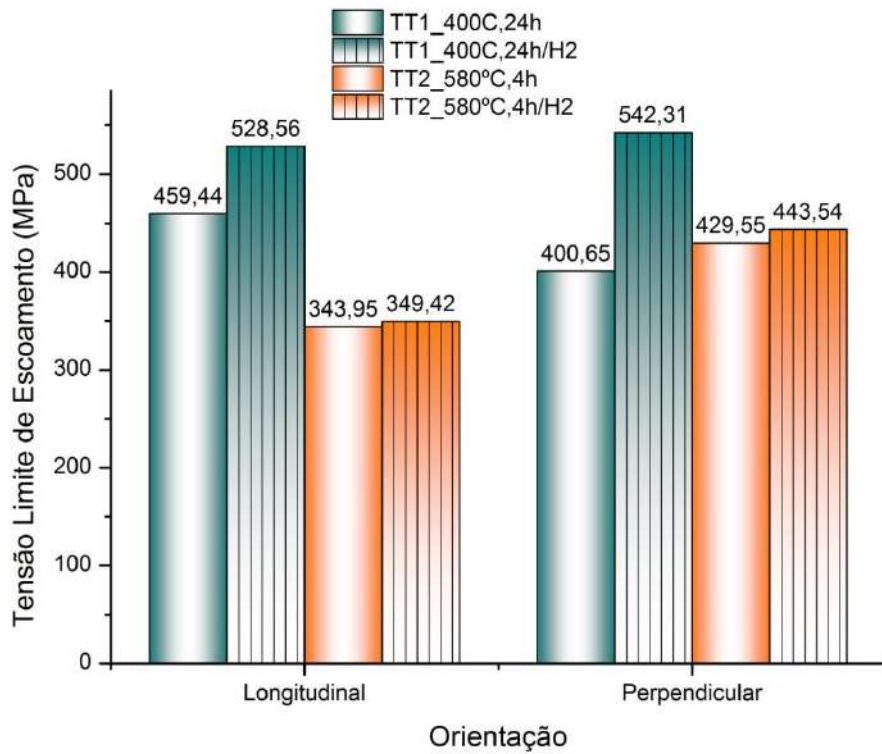


Figura 50: Comparação entre as tensões limite de escoamento obtidas em amostras nos dois tratamentos térmicos, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar por 48h.

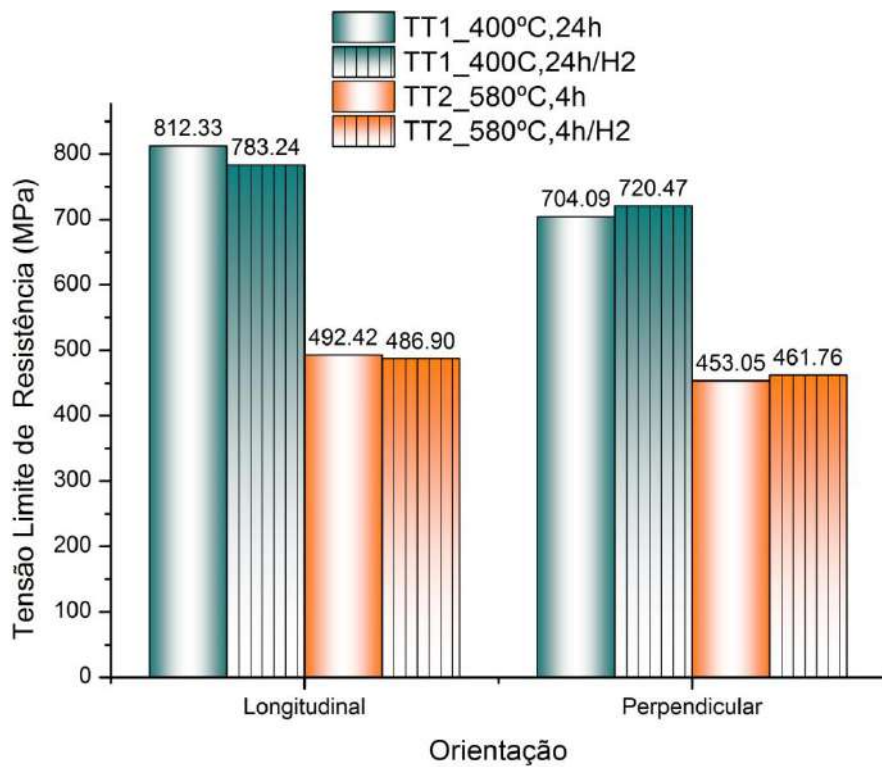


Figura 51: Comparação entre as tensões limite de resistência obtidas em amostras nos dois tratamentos térmicos, antes e após hidrogenação a 320°C, 10 bar por 48h.

Neste caso é retratada a perda de alongamento. Quanto maior o valor de  $\Delta$ Along %, conseqüentemente a perda de ductilidade após a hidrogenação.

Os CPs longitudinais foram mais afetados pelo hidrogênio quanto à perda de ductilidade, para ambos os tratamentos térmicos.

A condição TT2\_580°C, 4h foi menos afetada pelo hidrogênio, tanto nos CPs longitudinais quanto nos perpendiculares, quando comparados à condição TT1\_400°C, 24h.

A Figura 52 mostra todas as condições nas quais foram realizados os ensaios de tração. A curva destacada em azul representa a condição TT1\_400°C, 24h\_deformada e hidrogenada a 320°C, 10 bar por 48h, que apresentou menor o alongamento e, portanto, a menor ductilidade. A curva destacada em amarelo representa a condição TT2\_580°C, 4h\_recristalizada, que apresentou maior alongamento e conseqüentemente, a de maior ductilidade.

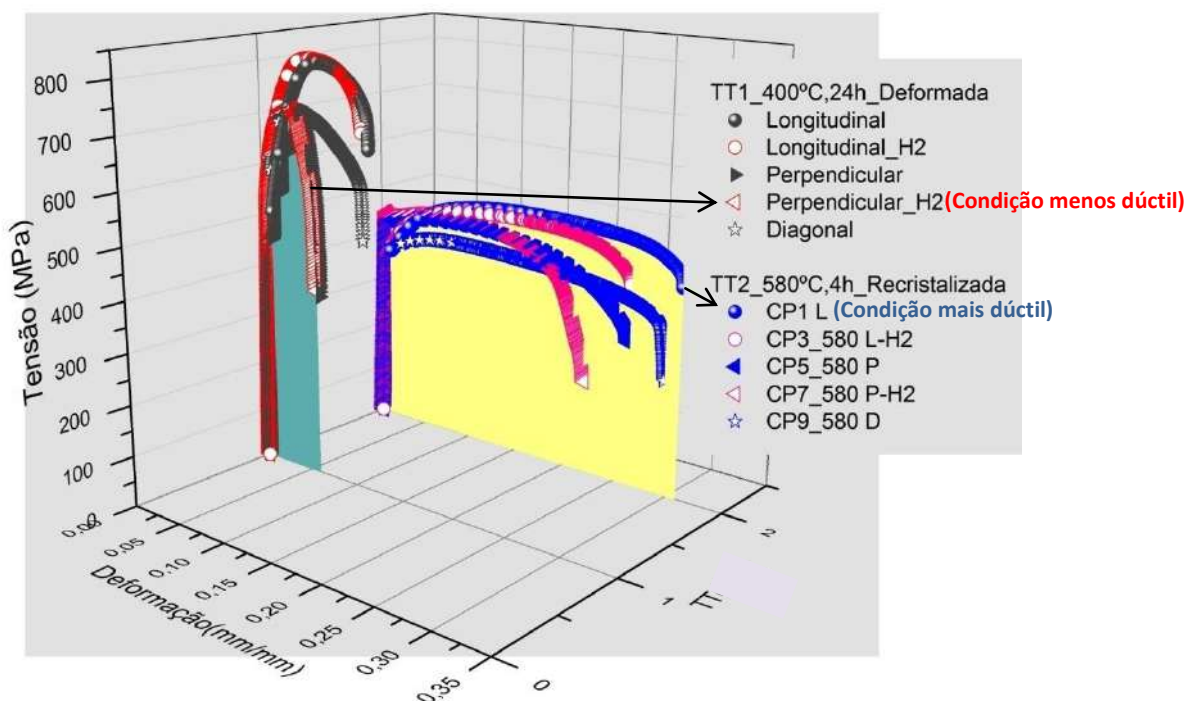


Figura 52: Panorama geral com as curvas obtidas no ensaio de tração, para os tratamentos térmicos TT1\_400°C,24h e TT2\_580°C,4h, em CPs a 0°, a 90° (antes e após hidrogenação) e a 45° da direção de laminação. Destacando na área azul, a condição menos dúctil e na área amarela, a condição mais dúctil.

A liga Zir-Brasil1, alvo de estudo desta tese, foi processada com deformações de 56% e 38%, oriundas de duas etapas de laminação a frio. Da chapa produzida, foram separados dois segmentos, que sofreram tratamentos térmicos diferentes: TT1, com microestrutura deformada e TT2, com microestrutura recristalizada.

As propriedades mecânicas da liga em estudo foram comparadas com exemplos encontrados na literatura de ligas Zr-Nb, na forma como são utilizadas, conforme dados reportados na literatura por SILVA [35]. Cabe destacar que, por conta dos interesses proprietários das poucas empresas envolvidas no setor nuclear, não se encontram valores de referência ou de projeto das ligas comercialmente utilizadas nos reatores. A condição TT1\_deformada foi comparada com a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, comercialmente utilizada na forma encruada, e a condição TT2\_recristalizada foi comparada com a liga Zr-1Nb, que por sua vez, é comercialmente utilizada na forma recristalizada, conforme mostrado nas tabelas 4 e 5.

Foram considerados os resultados obtidos para corpos de prova longitudinais, ou seja, com eixo de carregamento na direção da laminação. Os valores para a liga Zir-Brasil1, na tabela 4 e na tabela 5, são as médias obtidas entre dois corpos de prova ensaiados para cada condição.

SAIBABA *et al.* [28] estudaram várias rotas de processamento para a liga Zr-2,5Nb. Embora a comparação direta com essa classe de ligas não seja a mais adequada, suas propriedades mecânicas também estão listadas na tabela, uma vez que serviram para nortear o processamento termomecânico para o atual estudo.

A liga Zr-2,5Nb é utilizada em reatores PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor). Por outro lado, as ligas Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e Zr-1Nb são projetadas para uso em reatores PWR, como os que funcionam no Brasil. Portanto, o objetivo é aproximar-se de processamentos e propriedades de ligas mais semelhantes às duas últimas.

Tabela 4: Propriedades mecânicas da liga Zir-Brasil1 comparadas com exemplos encontrados na literatura.

<b>Amostra</b>	<b><math>\sigma_{L.E.}</math> (MPa)</b>	<b><math>\Delta\sigma_{L.E.}</math> (%)</b>	<b><math>\sigma_{L.Res.}</math> (Mpa)</b>	<b><math>\Delta\sigma_{L.Res.}</math> (%)</b>	<b>Along (%)</b>	<b><math>\Delta</math>Along</b>
Zir-Brasil1 TT1_deformada	459,44	-24,68	812,33	+3,35	11,31	-13,8
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe deformada SILVA [35]	610	-	786	-	25,1	-
Zr-2,5 Nb deformada SAIBABA [27]	561,2*	-	788,8	-	18,0	-
Zir-Brasil1 TT2_recristalizada	343,95	-3,11	492,42	+2,80	30,13	-16,6
Zr-1Nb recristalizada SILVA [35]	355	-	479	-	46,7	-

\*A especificação para a liga Zr-2,5 Nb recomenda que a tensão limite de escoamento seja <586 MPa, em reatores de água pesada pressurizada PHWR Saibaba et al.].

Tabela 5: Propriedades mecânicas da liga Zir-Brasil1 comparadas com exemplos encontrados na literatura, após hidrogenação.

<b>Amostra Após Hidrogenação</b>	<b><math>\sigma_{L.E.}</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{L.Res.}</math> (Mpa)</b>	<b>Along (%)</b>
Zir-Brasil1 TT1_deformada/H <sub>2</sub> (320°C, 10bar H <sub>2</sub> , 48h)	528,56	783,24	
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe/H <sub>2</sub> (350°C, 6barH <sub>2</sub> , 48h) Deformada + H <sub>2</sub> SILVA [35]	608	790	
Zir-Brasil1 TT2_recristalizada/H <sub>2</sub> (320°C, 10barH <sub>2</sub> , 48h)	349,42	486,90	25,10
Zr-1Nb /H <sub>2</sub> (350°C, 6barH <sub>2</sub> , 48h) Recristalizada + H <sub>2</sub> SILVA [35]	357	480	46,5

Para a tensão limite de resistência, tanto a condição TT1\_deformada como a condição TT2\_recristalizada apresentaram valores levemente mais altos do que as respectivas ligas de referência.

Para o alongamento, ambas as condições apresentaram menor alongamento do que as ligas de referência. No entanto, os valores para TT1\_deformada aproximaram-se mais dos da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.

Para maior precisão na avaliação dos resultados, seria necessário obter as especificações para as propriedades mecânicas das ligas Zr-Nb para reatores PWR. No entanto, de maneira geral, as propriedades mecânicas da condição TT2\_recristalizada aproximaram-se mais da liga de referência Zr-1Nb do que a condição TT1\_deformada, com relação à liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, conforme os valores encontrados por SILVA [35].

Para a tensão limite de resistência, a condição TT1\_deformada apresentou valor ligeiramente maior que a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (deformada). O mesmo ocorreu para a condição TT2\_recristalizada que apresentou valor levemente mais alto do que as liga Zr-1Nb (recristalizada), conforme os valores encontrados por SILVA [35].

Para o alongamento, ambas as condições apresentaram menor alongamento do que as ligas dos exemplos encontrados na literatura. No entanto, os valores para TT1\_deformada aproximaram-se mais dos da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.

Para maior precisão na avaliação dos resultados, seria necessário obter as especificações para as propriedades mecânicas das ligas Zr-Nb para reatores PWR. No entanto, de maneira geral, as propriedades mecânicas da condição TT2\_recristalizada aproximaram-se mais da liga Zr-1Nb do que a condição TT1\_deformada, com relação à liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe.

Para a tensão limite de escoamento, a condição TT1\_deformada apresentou variação percentual negativa, ou seja, um decréscimo de -24,68% em relação à liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. A quantidade de deformação contida na condição TT1\_deformada pode ser menor do que na liga de referência ou pode haver menor quantidade de elementos de liga solubilizados na matriz e as discordâncias presentes tenham maior mobilidade durante a deformação, justificando a menor tensão necessária para o escoamento. A hidrogenação praticamente não afetou o limite de escoamento da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, enquanto o efeito do hidrogênio foi mais significativo para a condição TT1\_deformada.

#### **4.5 – Microdureza**

Os resultados de microdureza Vickers são apresentados a seguir na tabela 4.5 e no gráfico da Figura 53.

O alto valor de microdureza para o forjado é justificado devido ao encruamento oriundo do processo de forjamento, como pode ser observado na microestrutura do material forjado, ainda bastante deformada.

Durante o processo de laminação a quente, ao mesmo tempo em que o material é deformado, sofre recristalização, e com isso, ocorre uma redução na microdureza.

Posteriormente, foi realizada a 2ª laminação a quente, onde houve um incremento de valor, em relação à 1ª laminação a quente.

Na laminação a frio, houve um aumento no valor de microdureza devido ao maior encruamento gerado no trabalho a frio.

A amostra laminada foi dividida em dois segmentos que seguiram para tratamentos térmicos diferentes: TT1 e TT2.

No primeiro segmento, na condição TT1\_400 °C, 24h\_deformada, houve queda do valor de microdureza, em consequência do tratamento de alívio de tensões.

Para a condição TT1\_400 °C, 24h\_deformada, após sofrer hidrogenação, o valor aumentou um pouco, uma vez que a entrada de hidrogênio, na forma de soluto tende a endurecer o material.

No segundo segmento, na condição TT2\_580 °C, 4h, houve diminuição ainda mais significativa de valor de microdureza, em relação à amostra laminada a frio, devido à recristalização sofrida. Esta promove a formação de novos grãos, reduzindo a microdureza tanto em relação à amostra na condição laminada a frio quanto em relação à condição TT1\_400 °C, 24h\_deformada.

Para a condição TT2\_580 °C, 4h\_recristalizada, após sofrer hidrogenação, houve pequena redução do valor de microdureza em relação à condição não hidrogenada. O aquecimento ao qual a amostra é submetida para a hidrogenação, a 320°C por 48h, promove recuperação, uma vez que esta condição é apenas parcialmente recristalizada. A queda do valor de microdureza indica a predominância do efeito de recuperação sobre o efeito do hidrogênio na forma de soluto, embora não haja comprovação experimental para este fato.

A hidrogenação pouco afetou os limites de resistência e não afetou drasticamente a microdureza.

Tabela 4.5: Medidas de Microdureza HV

Etapa	Microdureza HV
Forjado	304
1ª Laminação a Quente	186
2ª Laminação a Quente	214
Laminação a Frio	234
TT1 400°C, 24h	224
TT2 580°C, 4h	191
TT1 400°C, 24h Hidrogenada	239
TT2 580°C, 4h Hidrogenada	170

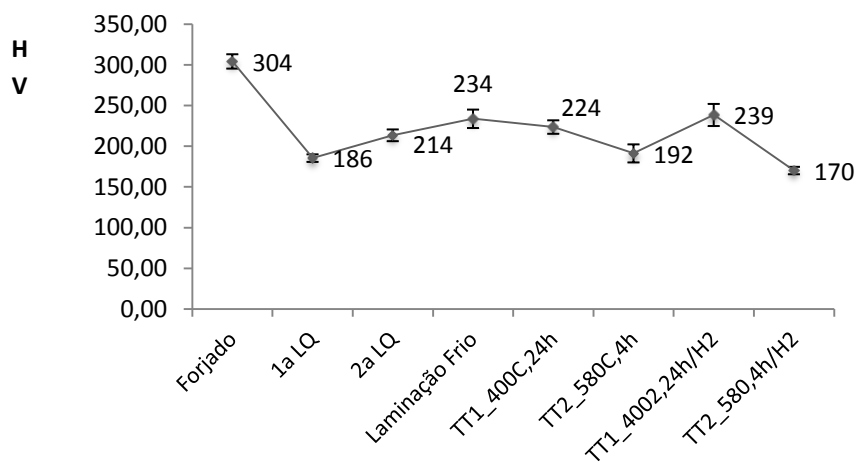


Figura 53: Microdureza Vickers relativa às etapas de processamento realizadas para a liga Zir-Brasil1.

#### **4.6 – Medidas de Textura por Difração de Raios X (DRX)**

A Figura 54-a apresenta a FDOC da liga Zir-Brasil1 na condição TT1\_400°C,24h\_deformada, mostrando intensidade máxima de textura 6 para a componente (-1013) [1-210] e intensidade 4 para os polos basais (0001)<uvw>. É importante ressaltar que este resultado se assemelha à textura de tubo para liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, utilizada comercialmente na forma encruada, segundo o trabalho de SANTANA [38], que apresentou a componente (-1012) [1-210] e algum deslocamento em relação às direções dos polos basais (0001)<uvw>, conforme mostrado na Figura 54-b.



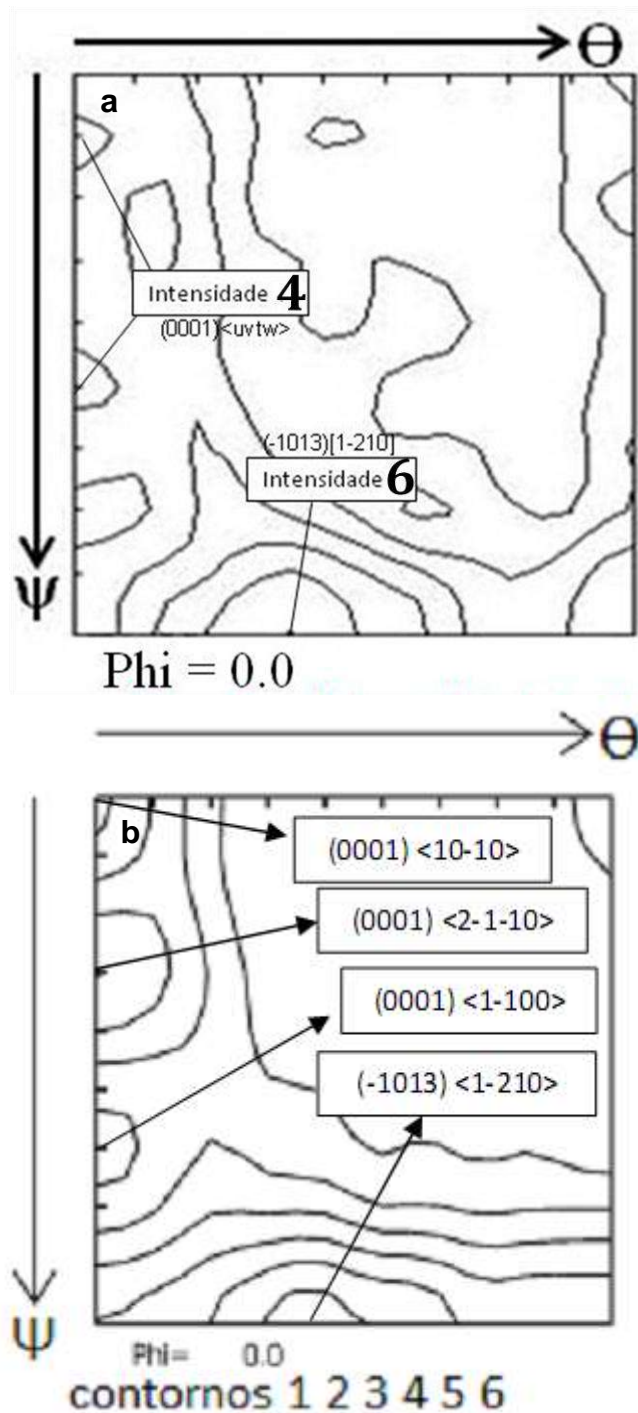


Figura 54: Função de Distribuição de Orientação Cristalina (FDOC) para seção  $\phi = 0$  (notação de Roe) para da liga Zir-Brasil1 na condição TT1\_400°C,24h\_deformada, mostrando intensidade de textura 6 de para a componente (-1013) [1-210] e intensidade 4 para os polos basais (0001) $\langle uvw \rangle$ , (b) liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (centro da parede do tubo) [adaptado de 38].

A Figura 55 apresenta as figuras de polo para a condição TT1\_400°C,24h\_deformada, onde é possível observar polos basais (002) $\langle uvw \rangle$  com

intensidade máxima de textura de 4,28, equivalente aos (0002)<uvw>, para a notação com 4 índices de Miller e, que são paralelos ao polos basais (0001)<uvw>, utilizados como referência nas FDOC da Figura 54 e da Figura 56. É importante ressaltar que é benéfica a presença de polos basais para estes materiais e quanto maior sua intensidade de textura, melhor a orientação dos hidretos, que se formam quando estas ligas absorvem hidrogênio, pois tendem a precipitar paralelamente à superfície da chapa e preservar as propriedades mecânicas do material, como sugerem alguns estudos da literatura [33].

Conforto et al.[33] apresentam as seguintes relações de orientações (OR1 e OR2), observadas por difração de elétrons/SAD, entre a matriz hexagonal compacta Zr-α e o hidreto-δ, de estrutura CFC, que é a fase de equilíbrio, comumente gerada para resfriamento lento. As orientações indicam paralelismo entre os planos de cada fase e paralelismo entre as respectivas direções.

OR 1: (0001)<sub>Zr-α</sub> // (001)<sub>Hidreto-δ</sub>, [1-210]<sub>Zr-α</sub> // [110]<sub>Hidreto-δ</sub>, interface (10-10) // (2-20)

OR 2: (10-10)<sub>Zr-α</sub> // (-111)<sub>Hidreto-δ</sub>, [1-210]<sub>Zr-α</sub> // [110]<sub>Hidreto-δ</sub>, interface (0001) // (2-24)

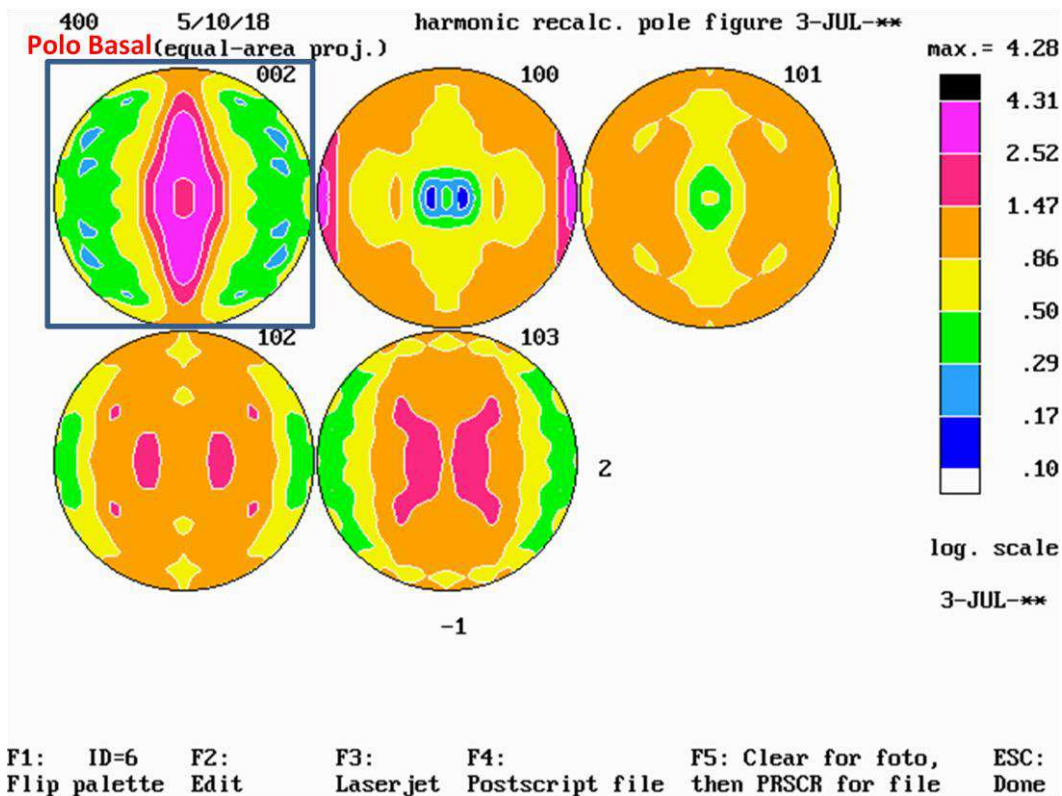


Figura 55: Figuras de polo da liga Zir-Brasil1 na condição TT1\_400°C,24h\_deformada.

A Figura 56-a apresenta FDOC para da liga de Zr-Brasil1 na condição TT2\_580°C,4h\_recrystalizada, com intensidade máxima de textura 3 para a componente (-1013) [1-210], intensidade 3 para o polo basal (0001)[1-2-10] e Intensidade 1 para os polos basais (0001)[10-10], (0001)[3120], (0001)[2110] e (0001)[3210]. É importante destacar, que nesta condição, embora mais randômica e com textura mais fraca para polos basais (0001)<uvw>, após hidrogenação, ainda gerou hidretos bem orientados em relação à direção de laminação e à superfície da chapa, como será mostrado no item 4.3 – Hidrogenação por carregamento gasoso.

Os resultados do desenvolvimento de textura para o processamento adotado para liga em estudo mostraram-se compatíveis com os das ligas comerciais, sobretudo quanto à textura dos polos basais (0001) <uvw>, com intensidade 3, para a condição TT2\_recrystalizada. A Figura 56-b apresenta FDOC medida em uma liga Zr-1Nb, utilizada comercialmente na forma recristalizada, que também apresentou a componente do polo basal (0001) [1-2-10], intensidade 3, conforme descrito em exemplo da literatura por SANTANA [38].

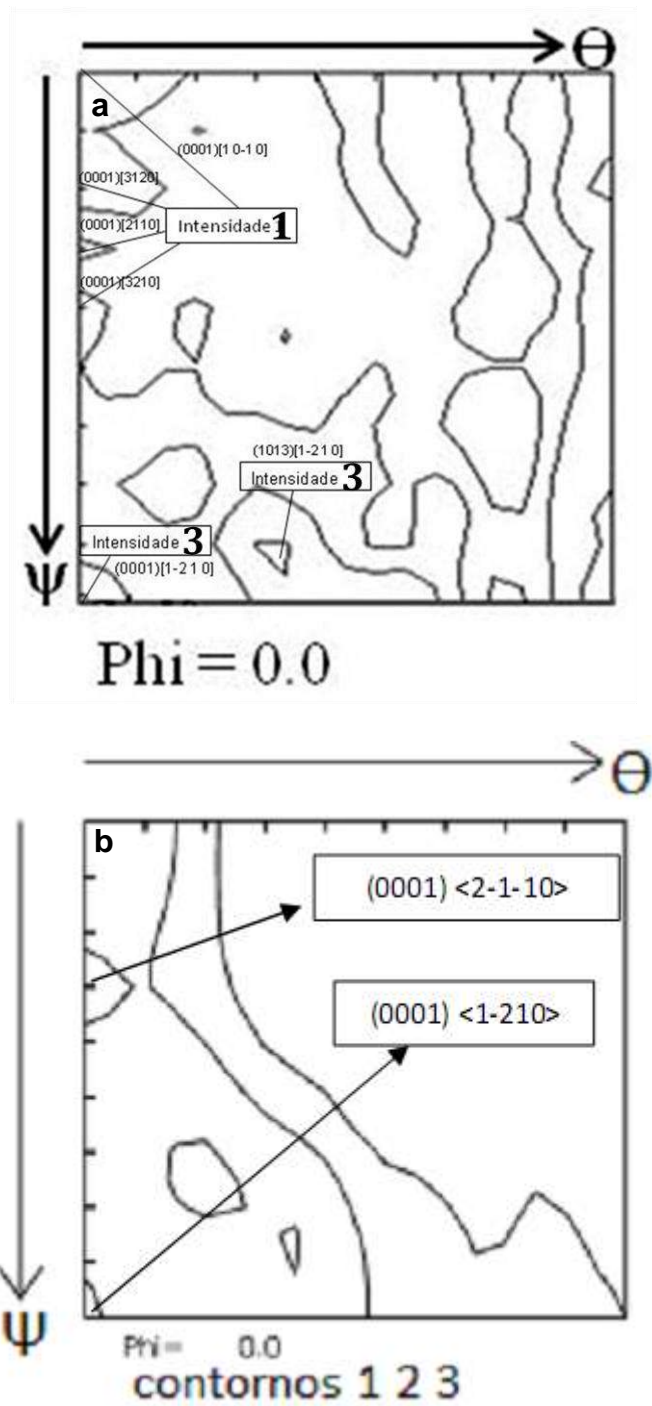


Figura 56: Função de Distribuição de Orientação Cristalina (FDOC) para seção  $\phi=0$  (notação de Roe) para a liga de Zr-Brasil1 na condição TT2\_580°C,4h\_recrystalizada, (b) liga Zr-1Nb (centro da parede do tubo) [adaptado de38].

A presença de polos basais também ocorreu para a amostra na condição TT2\_580°C,4h\_recrystalizada, apenas mais fracamente orientados, com intensidade de textura máxima de 3,07, como pode ser visto na Figura 57.

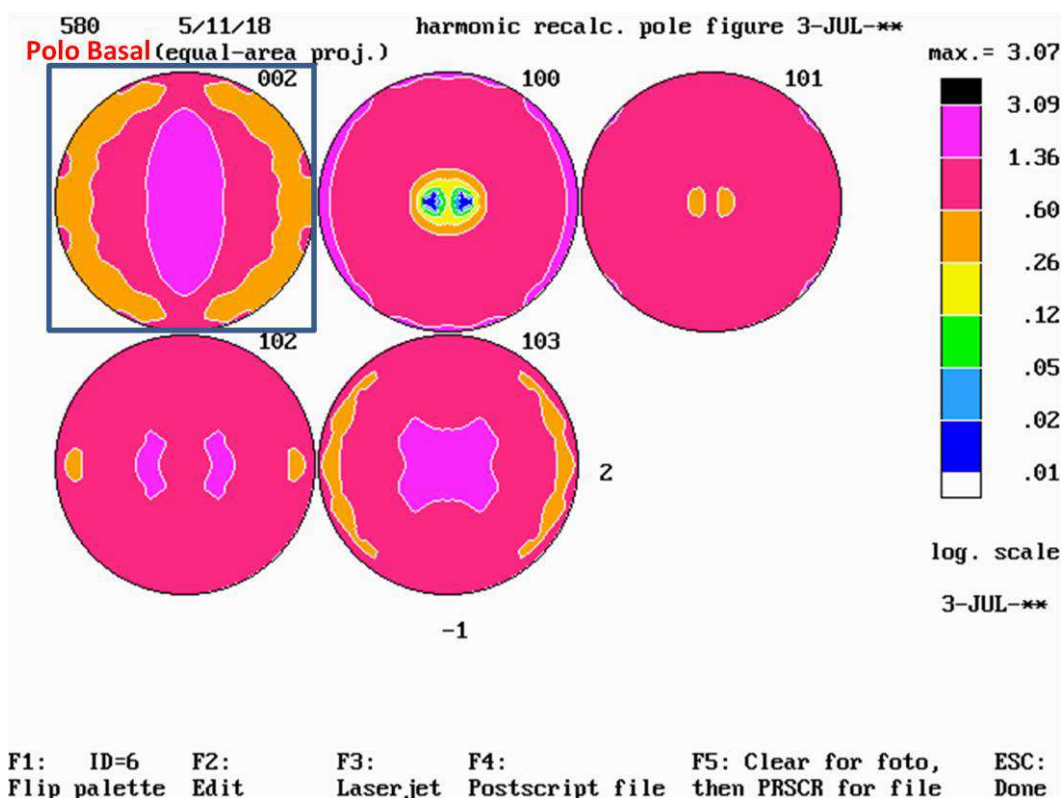


Figura 57: Figuras de polo da liga Zir-Brasil1 na condição TT2\_580°C,4h\_recrystalizada.

A amostra na condição TT1\_deformada apresentou textura com intensidade máxima 6 para a componente  $(-1013)[1-210]$  e intensidade 4 para componentes dos polos basais  $(0001)\langle uvtw \rangle$ , enquanto a amostra TT2\_recrystalizada apresentou intensidade máxima de textura 3 para a componente  $(-1013)[1-210]$  e intensidades 2 e 1 para componentes dos polos basais  $(0001)\langle uvtw \rangle$ .

É desejável que os hidretos se formem paralelamente à superfície, seja no caso de chapas ou de tubos, onde hidretos tendem a precipitar aproximadamente paralelos ao plano, e quando este polo se apresenta paralelo à direção de laminação (paralelo à superfície da chapa) ou paralelo à direção tangencial (no caso de tubos).

Após hidrogenação, as amostras em ambas as condições de tratamento térmico, TT1\_deformada e TT2\_recrystalizada, apresentaram hidretos na maioria

paralelos à superfície da chapa, quando analisados na espessura, tanto em corte longitudinal quanto em corte transversal.

Nas duas condições de tratamento térmico analisadas, houve a presença da componente de textura (0001)<uvtw>, que é considerada uma condição otimizada, no que diz respeito à boa orientação dos hidretos que precipitam nessas ligas. Os resultados obtidos no presente estudo com a liga Zir-Brasil1 corroboram a relação de orientação entre hidretos e polos basais (0001)<uvtw> da matriz, conforme descrito na literatura [33, 34]

Esses resultados indicam ainda que o processamento realizado desenvolveu textura favorável para aplicação nuclear.

Uma vez que a amostra TT1\_deformada tenha apresentado os polos basais (0001)<uvtw> mais fortemente orientados (intensidade 4) do que a condição TT2\_recrystalizada (intensidades 3 e 1), seria esperado que TT1\_deformada apresentasse melhores propriedades mecânicas, pois os hidretos estariam melhor orientados do que em TT2\_recrystalizada. No entanto, TT1\_deformada teve piores propriedades mecânicas após hidrogenação, quanto aos percentuais de deformação, que foram menores, indicando maior fragilização por hidrogênio. Este fato indica que, além do efeito do hidrogênio, em forma de hidretos, deve ser levada em conta a quantidade de hidrogênio solubilizada na liga. A amostra TT1\_deformada, devido ao maior grau de encruamento, possui maior densidade de discordâncias, que interagem com o hidrogênio, mantendo-o maior solubilizado em maior quantidade de. De onde se conclui que, neste caso, o efeito do hidrogênio solubilizado foi mais relevante e mais deletério ao material do que o efeito da textura na orientação desses hidretos. Porém, se forem utilizadas outras condições de encruamento, o balanço entre estes 2 efeitos deve ser considerado.

#### 4.7 – Hidrogenação por Carregamento Gasoso

Em chapas constituídas de ligas de zircônio, para uso em reatores nucleares, suscetíveis à absorção de hidrogênio, a dimensão mais crítica quanto à precipitação de hidretos é a espessura. Uma vez que esses hidretos se formem a 90° da superfície da chapa, mais facilmente propagarão trincas passantes, fragilizando o material. Para otimizar suas propriedades mecânicas, é desejável que os hidretos precipitem paralelamente à superfície da chapa, ou seja, a 0° da direção de laminação.

A hidrogenação por carregamento gasoso foi realizada nas amostras em duas condições diferentes de tratamentos térmicos: TT1\_deformada e TT2\_recrystalizada, como podem ser vistas nas imagens de MEV, onde as micrografias foram registradas na espessura, sempre paralelas ao plano da superfície das chapas, tanto na seção longitudinal quanto na transversal.

A Figura 58 apresenta imagens de MEV da liga Zir-Brasil1, na condição TT1\_400°C,24h, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h em seção transversal, mostrando hidretos alongados, em sua maioria, alinhados à superfície da chapa.

A Figura 59 apresenta imagens de MEV, da liga Zir-Brasil1, na condição TT1\_400°C,24h, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h, em seção longitudinal, mostrando hidretos alongados, em sua maioria, alinhados à superfície da chapa

A Figura 60 apresenta imagens de MEV, da liga Zir-Brasil1, na condição TT1\_580°C,4h, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h, em seção transversal, mostrando hidretos alongados, em sua maioria, alinhados à superfície da chapa, porém foram observados poucos hidretos a 45°. Foram observados raros hidretos a 90°,e quando ocorriam não cresciam muito nessa direção, considerada deletéria.

A Figura 61 apresenta imagens de MEV, da liga Zir-Brasil1, na condição TT1\_580°C,4h, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h, em seção longitudinal, mostrando hidretos alongados, em sua maioria, alinhados à superfície da chapa e foram também observados poucos hidretos a 45°.



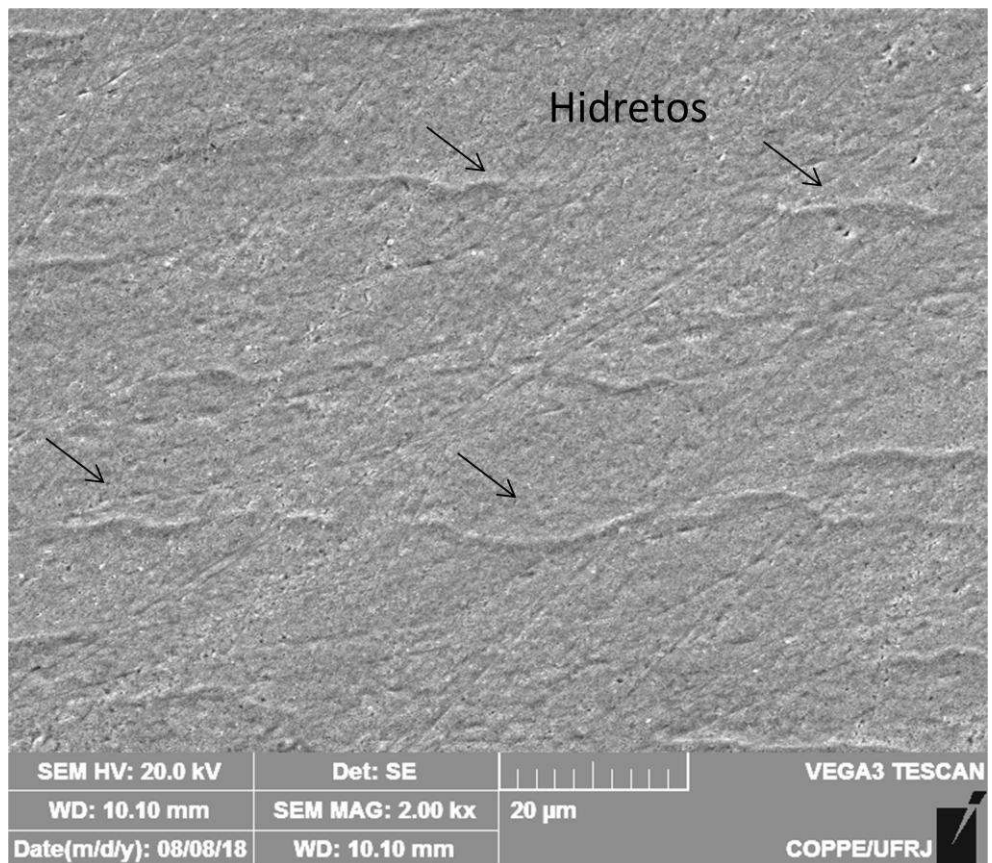
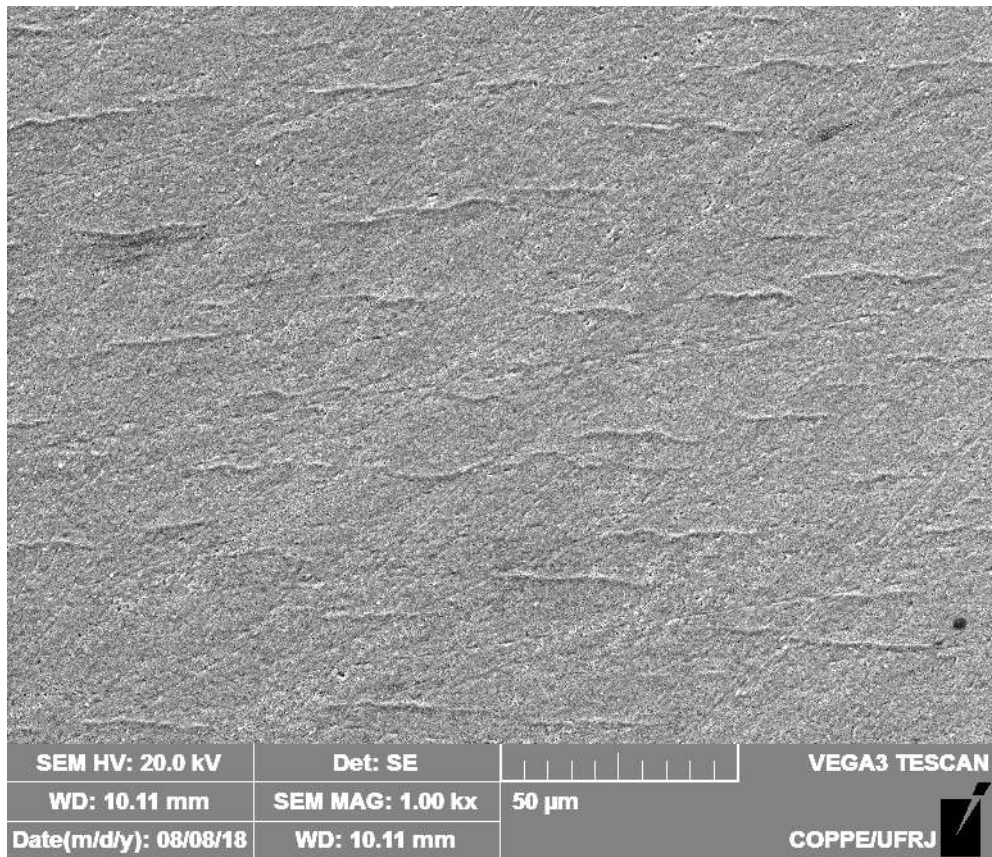


Figura 58: MEV elétrons secundários da liga Zir-Brasil1 na condição TT1\_400°C,24h, na espessura da chapa, em seção transversal, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h.



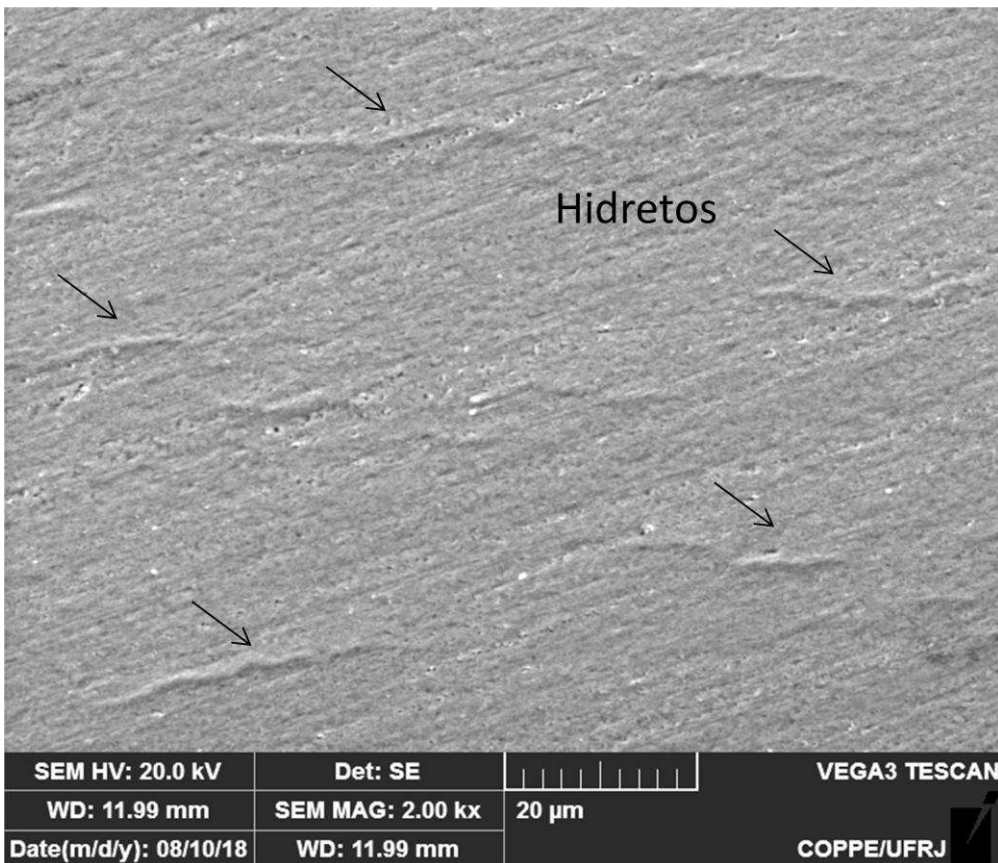
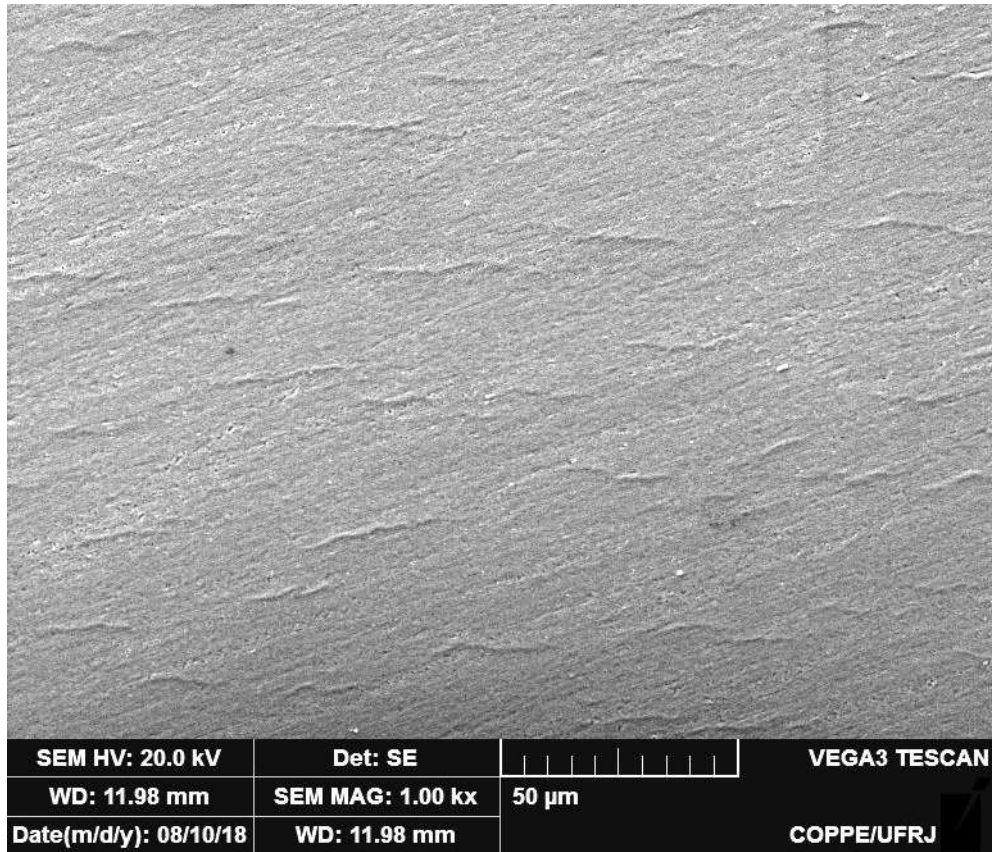


Figura 59: MEV elétrons secundários da liga Zir-Brasil1 na condição TT1\_400°C,24h, na espessura da chapa, em seção longitudinal, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h.

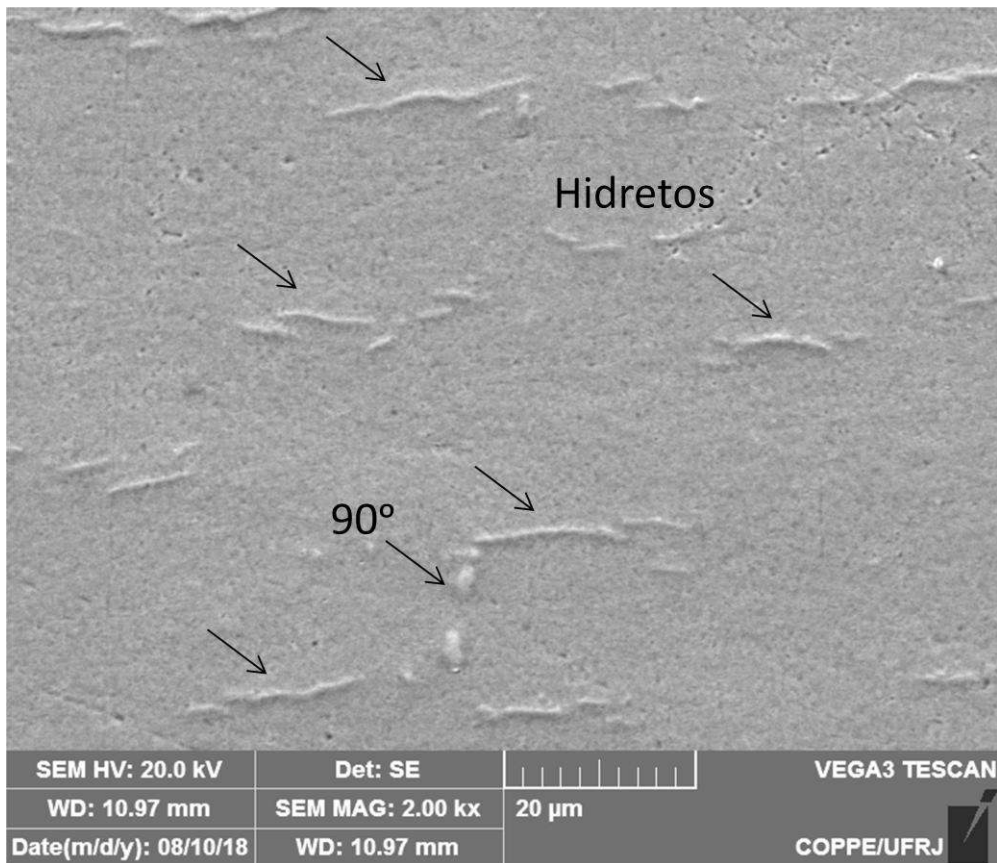
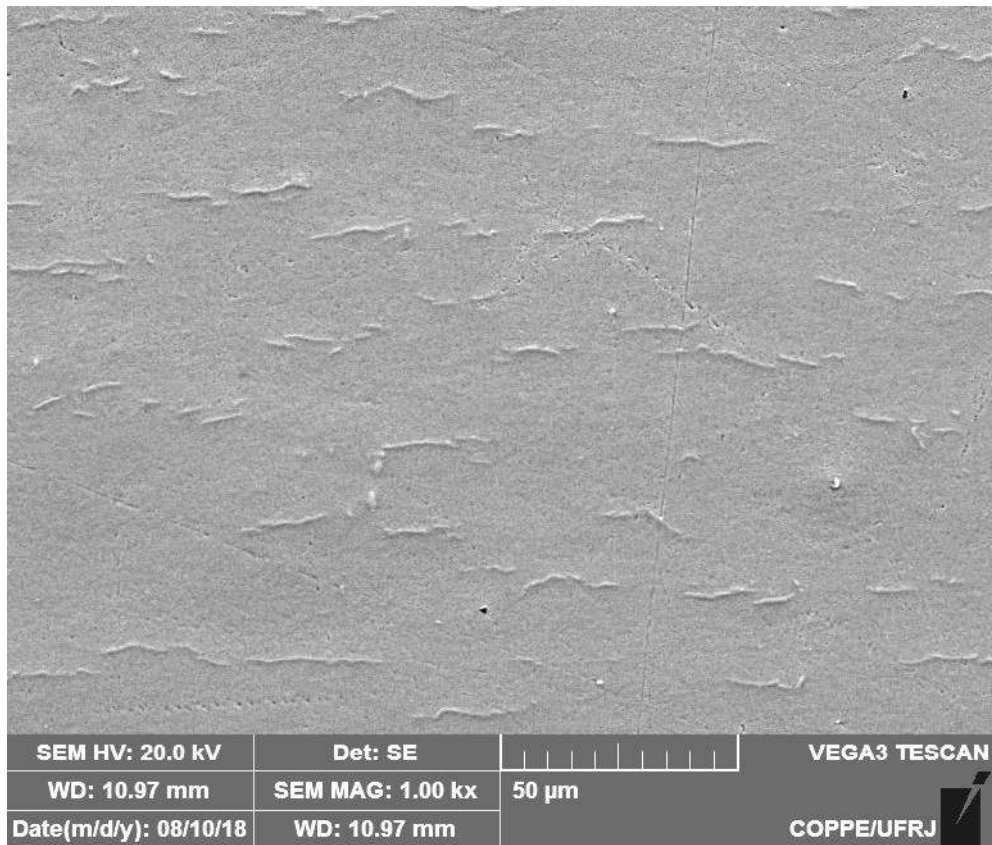


Figura 60: MEV elétrons secundários da liga Zir-Brasil1 na condição TT2\_580°C,4h, na espessura da chapa em seção transversal, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h.

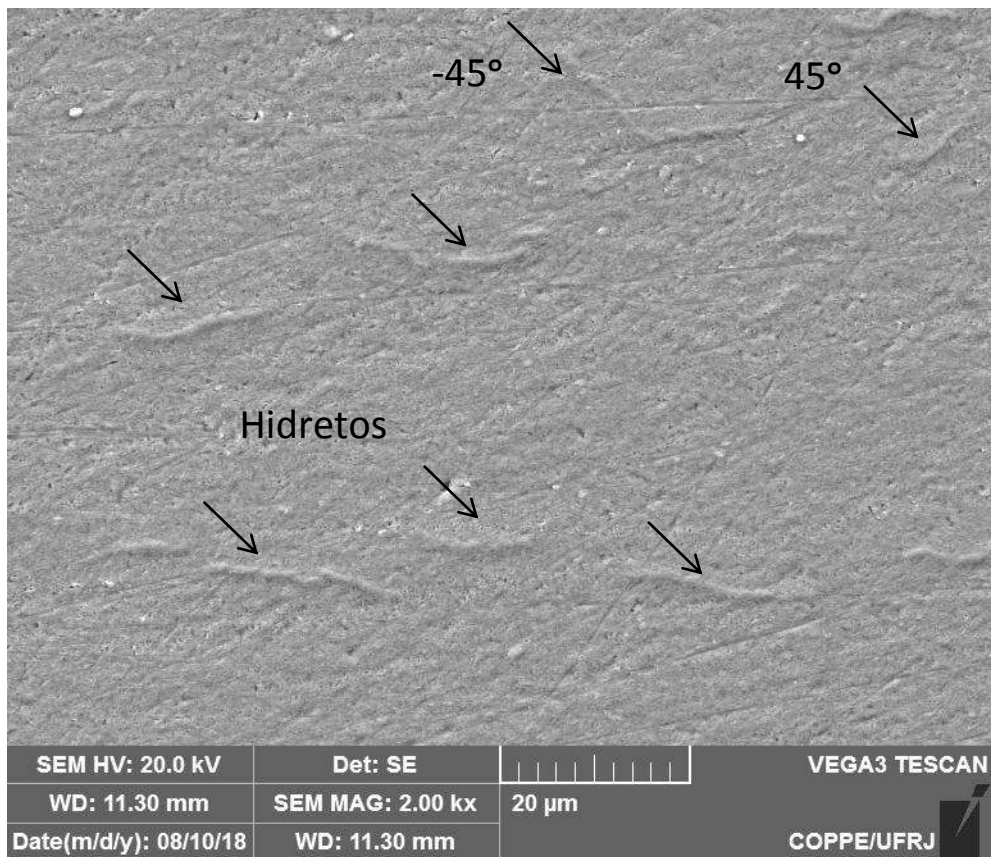
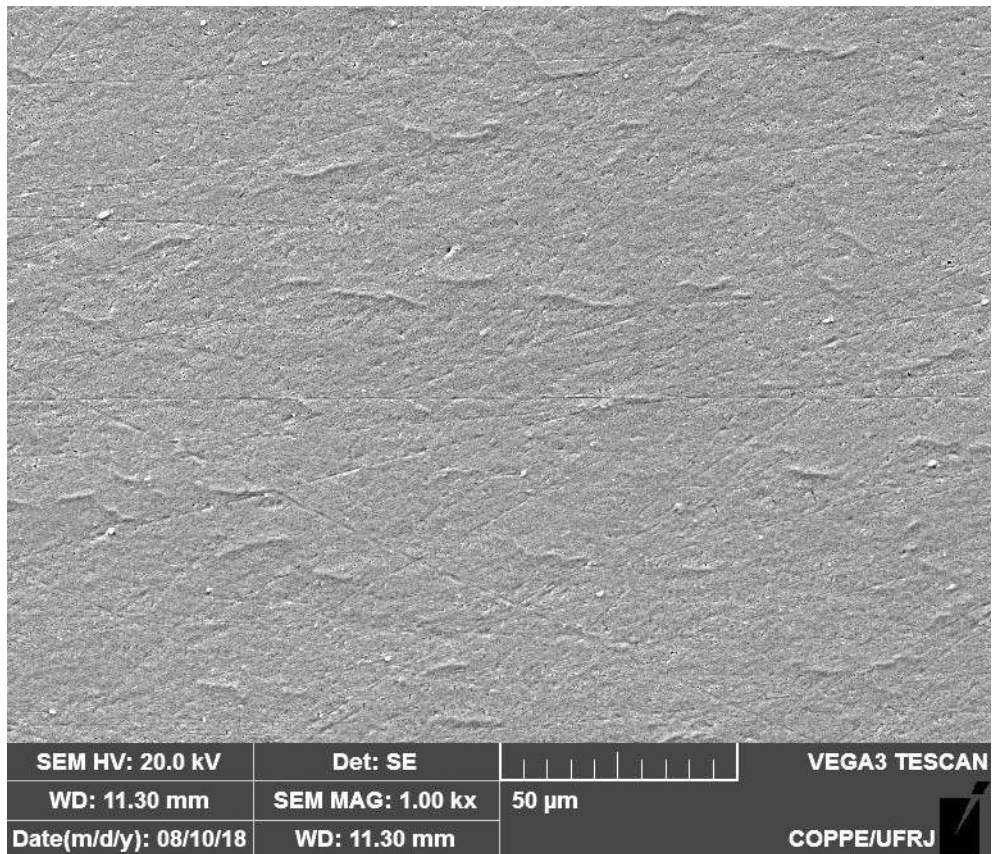


Figura 61: MEV elétrons secundários da liga Zir-Brasil1 na condição TT2\_580°C,4h, na espessura da chapa em seção longitudinal, após hidrogenação 320°C,10bar, 48h.

#### 4.8 – Quantificação de Hidretos

Os hidretos foram quantificados através do cálculo da fração volumétrica de hidretos em cada amostra hidrogenada, tomando como base os valores médios percentuais, obtidos na espessura da chapa, em seção longitudinal e transversal. Os resultados oriundos da hidrogenação por carregamento gasoso a 320°C, 10 bar por 48h, em autoclave, são apresentados na Figura 62. Estes resultados representam uma quantificação comparativa e indicam que não houve variação significativa na fração volumétrica de hidretos entre as duas condições de tratamentos térmicos, após hidrogenação. No entanto, as duas condições de tratamentos térmicos apresentaram propriedades mecânicas bem distintas após hidrogenação por carregamento gasoso. Portanto, os hidretos formados não representaram o principal fator de fragilização do material. Isto sugere outros aspectos devam ser também considerados, sobretudo o fator microestrutural. Na condição TT1\_deformada, a densidade de discordâncias é consideravelmente maior do que na condição TT2\_recrystalizada. Tomando como base os estudos de COX *et al.* [19], que citam as discordâncias como aprisionadores de hidrogênio. Na temperatura da autoclave de 320°C, átomos de hidrogênio solubilizam-se na matriz Zr- $\alpha$ , gerando atmosferas que interagem com as discordâncias. Ao haver o resfriamento, a solubilidade cai e uma parte do hidrogênio precipita em forma de hidretos, enquanto outro montante permanece solubilizado, aprisionado por discordâncias, o que justifica a redução de ductilidade.

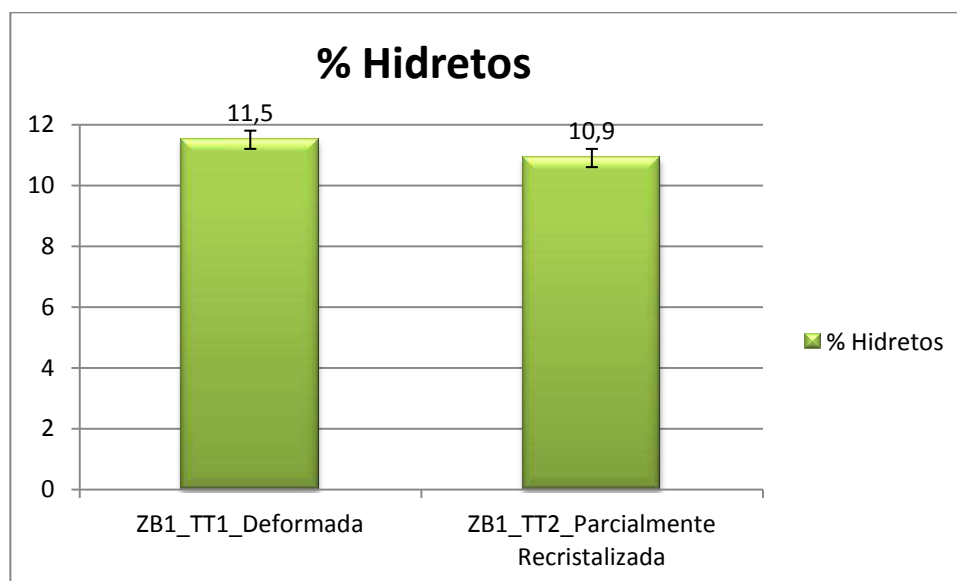


Figura 62: Fração volumétrica de hidretos observados na espessura de chapas finas da liga Zir-Brasil 1, após hidrogenação por carregamento gasoso a 320°C, 10 bar por 48h.

#### 4.9 – Ensaio de Permeação Gasosa de Hidrogênio

Neste ensaio, o principal objetivo foi observar o avanço dos hidretos através da espessura, desde o lado do fluxo de entrada de hidrogênio até o lado oposto, onde ocorre o fluxo de saída. Os resultados do ensaio de permeação gasosa podem ser observados através das imagens de MEV na Figura 63, na Figura 64, na Figura 65 e na Figura 66. As setas nas imagens mostram o sentido do fluxo de hidrogênio, perpendicular à espessura do material. Para as duas condições de tratamentos térmicos, TT1\_deformada e TT2\_parcialmente recristalizada, foi constatada a presença de hidretos, por toda a espessura do material, indicando que o hidrogênio se difundiu através de toda a espessura. No entanto, houve diferença no comportamento, quanto à precipitação desses hidretos.

Na amostra TT1\_deformada, os hidretos distribuíram-se homoganeamente, alinhados à superfície da chapa e apresentaram morfologia alongada e também a formação de aglomerados.

Na amostra TT2\_parcialmente recristalizada, a distribuição não foi homogênea. Houve a formação de uma camada de espessura média de 92,73  $\mu\text{m}$ , formando uma frente de hidretos, no lado da entrada do hidrogênio, além de apresentar hidretos de morfologia alongada pelo restante da espessura. Este fato indica que foi possível o hidrogênio se difundir e atravessar a frente de hidretos, precipitando por toda a espessura do material.

Silva [35] realizou ensaio de permeação gasosa com hidrogênio em duas ligas de Zr e atribuiu a formação de uma frente compacta de hidretos ao efeito da composição química e relata que em uma liga de Zr-Nb recristalizada, a camada formada impedia a permeação do hidrogênio através da espessura, enquanto uma segunda liga, de composição diferente, na condição deformada e contendo precipitados com Fe, facilitaria a difusão do hidrogênio através do volume da amostra e formando uma camada de hidretos menos compacta.

A literatura relaciona a formação dessa camada de hidretos com a composição química, onde foram comparadas ligas de composições diferentes [35]. No caso do presente estudo com a liga Zir-Brasil 1, as duas amostras analisadas tinham a mesma composição química e apenas diferiam nas condições de tratamentos térmicos. Portanto, o comportamento observado parece ser atribuído ao efeito da interação com a microestrutura. Para o TT2\_recristalizada, no lado da entrada de hidrogênio, houve a formação de uma frente compacta de hidretos, mas também houve a precipitação de hidretos alongados. Por outro lado, na amostra na condição TT1\_deformada, os

hidretos distribuíram-se mais homoganeamente ao longo de toda a espessura, com morfologia alongada e em forma de pequenos aglomerados globulares.

A solubilidade do hidrogênio à temperatura ambiente, é quase nula para o zircônio. Entretanto, na amostra TT1\_deformada, com maior densidade de discordâncias ocorre o aumento da solubilidade sólida do hidrogênio. Os campos de tensão das discordâncias provocam um acúmulo de hidrogênio que atinge alta pressão local e formam hidretos com orientação diferente daquela seguida pela textura. Isto sugere o mecanismo de formação de aglomerados esféricos na matriz deformada.

Na amostra TT2\_recrystalizada a densidade de discordâncias é bem menor. A difusão do hidrogênio pode ocorrer através de discordâncias, contornos (contornos de grão e de subgrão) e partículas de segunda fase, etc, podendo ocorrer curtos-circuitos que facilitam a difusão [18 *apud* 36]. A menor incidência de discordâncias para a amostra recristalizada pode ter causado localmente uma diminuição da solubilidade sólida e uma saturação localizada de hidrogênio na matriz, formando uma camada compacta de hidretos. Por outro lado, a presença de precipitados Nb- $\beta$  podem ter facilitado um pouco mais a difusão do hidrogênio, o que justificaria a formação de hidretos até o lado oposto do fluxo de entrada, na amostra durante o ensaio de permeação gasosa.

Visto que foram observados poucos hidretos associados a contornos, é possível que a difusão do hidrogênio tenha ocorrido por outras vias preferenciais, sobretudo discordâncias e precipitados de Nb- $\beta$ . No caso da amostra TT1\_deformada, principalmente via discordâncias, devido ao maior grau de encruamento e considerando menor número de contornos e precipitados, uma vez que o tratamento a 400°C não favorece a precipitação do Nb. No caso da amostra TT2\_recrystalizada, principalmente via precipitados, pois a temperatura de 580°C usada no tratamento térmico favorece a precipitação do Nb- $\beta$  [11], partículas esféricas que foram observadas por MET para esta condição. Estes precipitados esféricos foram muitas vezes encontrados associados aos hidretos, o que sugere que esses hidretos possam nuclear a partir de regiões ricas em Nb [20] e ainda, que os precipitados de Nb possam auxiliar a difusão do hidrogênio através das ligas de zircônio.



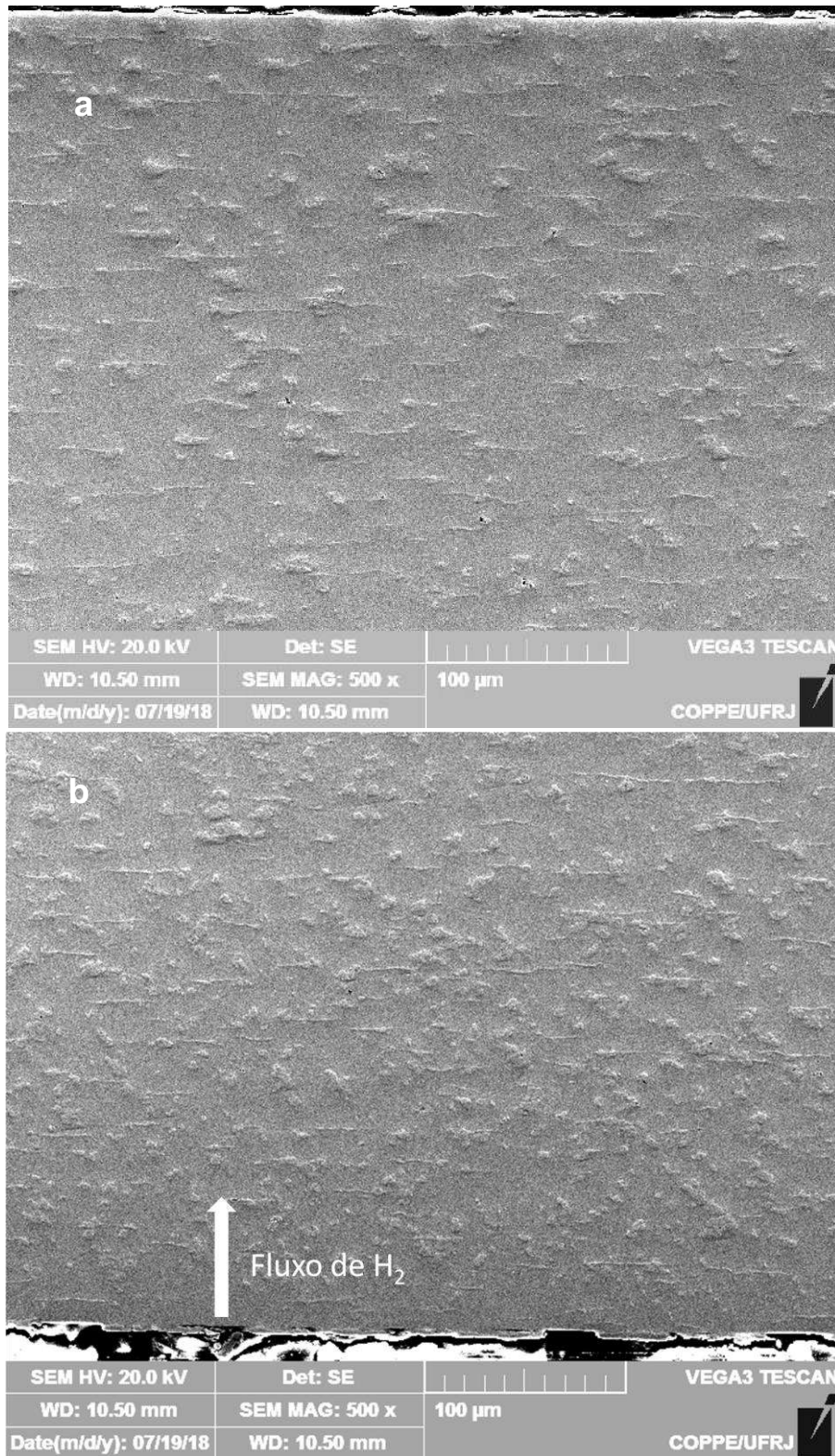


Figura 63: MEV do ensaio de permeação de H<sub>2</sub> realizado a 320°C, 2 bar, 15h da liga Zir-Brasil1 na amostra na condição TT1\_400°C,24h\_deformada, em seção transversal, aumento de 500x (a) superior e (b) inferior.

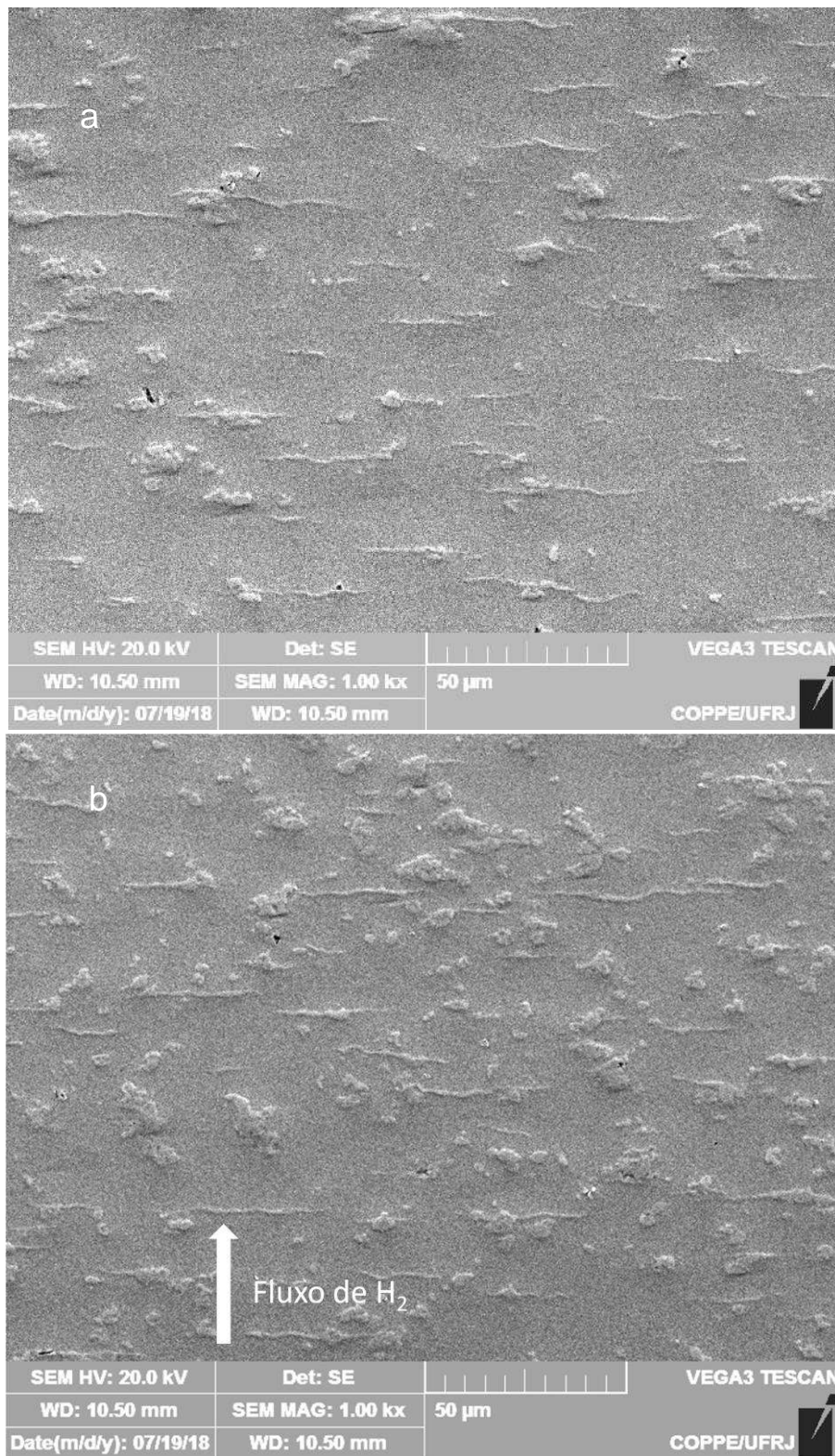


Figura 64: MEV do ensaio de permeação de H<sub>2</sub> realizado a 320°C, 2 bar, 15h da liga Zir-Brasil1 na amostra na condição TT1\_400°C,24h\_deformada, em seção transversal, aumento de 1kx (a) superior e (b) inferior.





Figura 65: MEV do ensaio de permeação de H<sub>2</sub> realizado a 320°C, 2 bar, 15h da liga Zir-Brasil1 na amostra na condição TT2\_580°C,4h\_recrystalizada, em seção transversal, aumento de 500x (a) superior e (b) inferior.

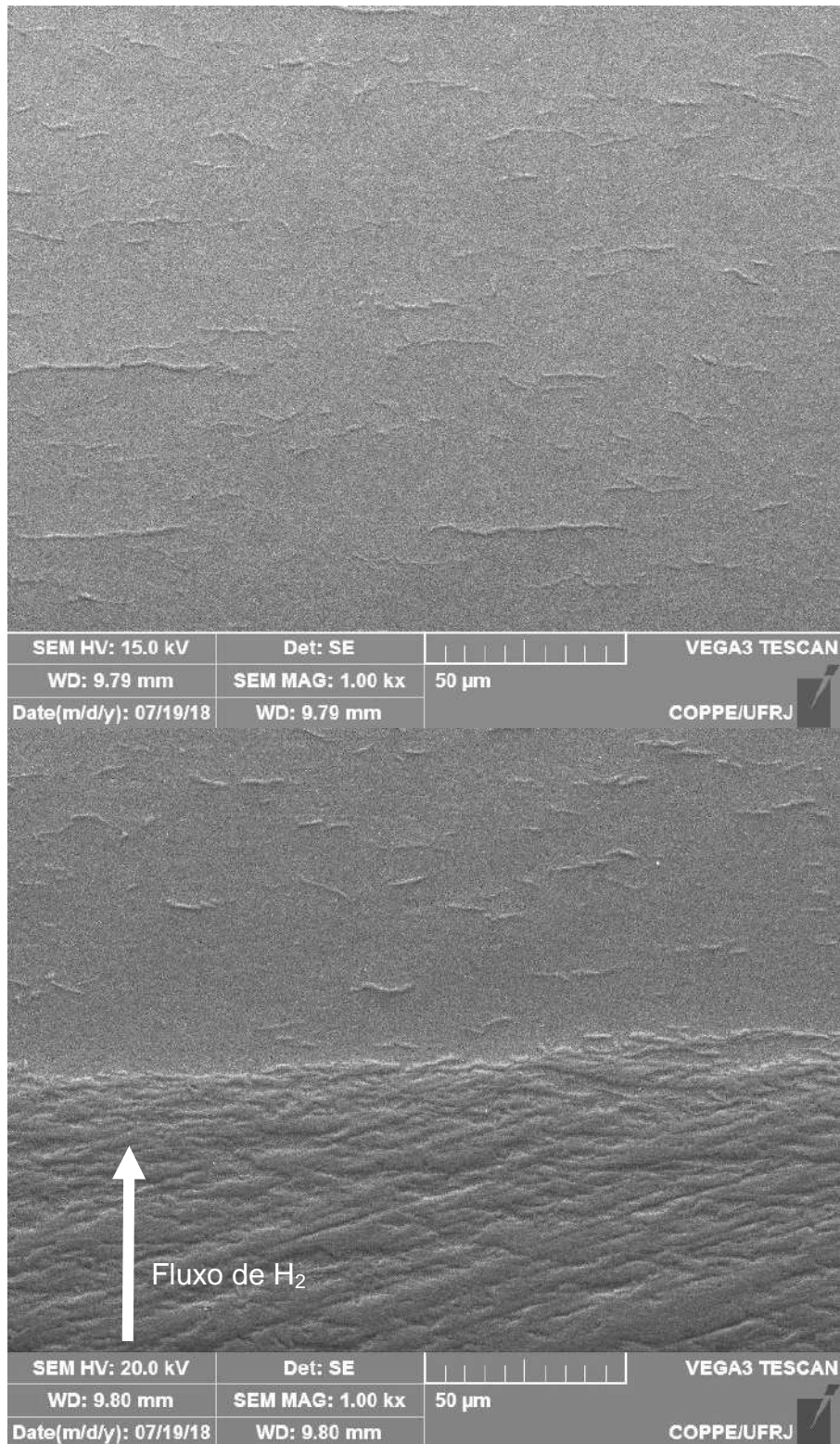


Figura 66: MEV ensaio de permeação de H<sub>2</sub> realizado a 320°C, 2 bar, 15h da liga Zir-Brasil1 na amostra na condição TT2\_580°C,4h\_recristalizada, em seção transversal, aumento de 1kx (a) superior e (b) inferior.

## 5 – Conclusões

Os tratamentos térmicos propostos para a liga após forjamento e laminação, TT1\_400°C,24h e TT2\_580°C,4h, produziram microestruturas características semelhantes às ligas comerciais, nas condições deformada e recristalizada.

A liga deformada apresentou intensidade de textura maior que a liga recristalizada, com presença de componentes do polo basal (0001)<uvw>, adequada à produção comercial.

Na condição de hidrogenação do ensaio de permeação gasosa, a distribuição de hidretos, na amostra TT1\_deformada, ocorreu homoganeamente, com formação de hidretos alongados e aglomerados. Enquanto na amostra TT2\_recristalizada, houve a formação de uma frente compacta de hidretos e hidretos alongados, mostrando que a microestrutura é um fator importante na formação de hidretos.

Na hidrogenação em autoclave, a 320°C, 10 bar por 48h, a quantidade de hidretos foi a mesma para os tratamentos térmicos TT1\_deformada e TT2\_recristalizada. Nessas condições, o hidrogênio difundiu-se ao longo do volume da amostra, precipitando homoganeamente em forma de hidretos.

A formação de hidretos mostrou-se mais marcadamente alinhada à textura do material quando a intensidade de textura era mais forte, como no caso da condição TT1\_deformada, onde os hidretos se formaram, na maioria, aproximadamente paralelos ao plano da chapa. Na condição TT2\_recristalizada, com intensidade de textura mais fraca, formaram-se também hidretos em outras direções, em pequenas proporções.

O efeito da perda de ductilidade no ensaio de tração foi mais acentuado, ou seja, apresentou menor alongamento, para a condição TT1\_deformada do que para a condição TT2\_recristalizada, embora a quantidade de hidretos nas duas condições tenha sido a mesma. Este fato indica que o efeito do hidrogênio solubilizado na redução de ductilidade do material foi mais relevante do que o efeito do hidrogênio que precipitou em forma de hidretos. A liga deformada, por conter maior densidade de discordâncias, mantém maior teor de hidrogênio solubilizado na matriz, uma vez que as discordâncias funcionam como aprisionadores de hidrogênio.

A liga Zir-Brasil1 na condição TT2\_recristalizada demonstrou ser mais promissora para aplicação nuclear porque apresentou microestrutura compatível com as ligas comerciais e, apesar da textura mais fraca, apresentou boa orientação quanto à formação de hidretos e melhores propriedades mecânicas do que a condição TT1\_deformada.

## 6 – Referências Bibliográficas

- [1] **Energia Nuclear no Brasil.** Disponível em: <<http://www.nuctec.com.br/educacional/enbrasil.html>> Acesso em: 05 nov. 2014.
- [2] **Programa Nuclear Brasileiro.** Disponível em: <<http://www.cnem.gov.br/acnen/pnb/Palestra1-Programa-Nuclear-Brasileiro.pdf>> Acesso em: 05 nov. 2014.
- [3] **Ciclo do Combustível Nuclear.** Disponível em: <<http://www.cnem.gov.br/acnen/pnb/Palestra7-CicloCombust%C3%ADvel-Nuclear.pdf>> Acesso em: 05 nov. 2014.
- [4] **Reator de Água Pressurizada.** Disponível em: <<https://pt.energia-nuclear.net/reator-nuclear/reator-de-agua-pressurizada-pwr>>. Acesso em: 05 jun. 2018
- [5] Grades Espaçadoras. Disponível em <<http://www.inb.gov.br/Contato/Perguntas-Frequentes/Pergunta/Conteudo/como-sao-montados-os-elementos?Origem=1090>> Acesso em: 05 set. 2018
- [6] MOZANI, D., **Estudo Experimental do Processo de Obtenção de Zircônio Metálico por Magnesioterapia.** Dissertação de M.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brasil, 1989.
- [7] CHARIT, I., MURTY, K.L. “Creep Behavior of Niobium-Modified Zirconium Alloys”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 374, pp. 354-363, 2008.
- [8] SATTARI, M., HOLT, R.A., DAYMOND, M.R. “Phase Transformation Temperatures of Zr Excel Alloy”, **Journal of Nuclear Materials** v. 435, pp. 241-249, 2012.
- [9] AZAMBUJA, M. M., **Efeitos do Hidrogênio em Ligas de Zircônio Utilizadas em Reatores Nucleares.** Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [10] DOUGLAS, D. L., **The Metallurgy of Zirconium**, Atomic Energy Review Supplement 1971, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971.
- [11] S. NEOGY, D. SRIVASTAVA, J.K. CHAKRAVARTTY, G.K. DEY, and S. BANERJEE, “Microstructural Evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe Alloys”, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, pp. 485-498, 2007.
- [12] JEONG, Y. H., KIM, H. G., KIM, T. H., “Effect of  $\beta$  phase precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 317, pp. 1-12, 2003.

- [13] JEONG, Y. H., KIM, H. G., KIM, D. J., CHOI, B. K., KIM, J. H., "Influence of Nb concentration in the  $\alpha$ -matrix on the corrosion behavior of Zr-xNb binary alloys", **Journal of Nuclear Materials**, v. 323, pp. 72-80, 2003.
- [14] CHUN, Y. B., HWANG, S. K., KIM, M. H. *et al.* "Effect of Mo Addition on the Crystal Texture and Deformation Twin Formation in Zr-based Alloys", **Journal of Nuclear Materials** v. 295, pp. 31-41, 2001.
- [15] SATTARI, M., HOLT, R.A., DAYMOND, M.R., "Phase Transformation Temperatures of Zr Excel Alloy". **Journal of Nuclear Materials**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.037>
- [16] SZPUNAR, J. A., QIN, W., LI, H., KUMAR, N. A. P.K. "Roles of texture in controlling oxidation, hydrogen ingress and hydride formation in Zr alloys" **Journal of Nuclear Materials**, v. 427, pp. 343-349, 2012.
- [17] BAIR, J., ZAEEM, M. A., TONKS.M., "A review on hydride precipitation in zirconium alloys", **Journal of Nuclear Materials** v.466, pp.12-20 2015.
- [18] LELIÈVRE, G., FRUCHART, D., CONVERT, P., LEFEVRE-JOUD, F., "Characterization by neutron diffraction in high temperature pressurized water of the surface corrosion and hydrogen embrittlement of zircaloy-4", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, pp. 288-294, 2002.
- [19] COX, B., "Hydrogen trapping by oxygen and dislocations in zirconium alloys", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 256, pp. L4-L7, 1997.
- [20] GABRIEL, C.W., **Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares**. Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [21] HUANG, F. H. e MILLS, W. J. "Delayed hydride cracking behavior for Zircaloy-2 tubing". **Metallurgical Transactions**, v. 22A, pp. 2049-2060, 1991.
- [22] HONG, S.I.; LEE, K.W. e KIM, K.T. "Effect of the circumferential hydrides on the deformation and fracture of Zircaloy cladding tubes". **Journal of Nuclear Materials**, v. 303, pp. 169-176, 2009.
- [23] ROOT, J. H.; SMALL, W.M; KHATAMIAN, D. *et al.* "Kinetics of the  $\delta$  to  $\gamma$  zirconium hydride transformation in Zr-2.5 Nb". **Acta Materialia**, v. 51, pp. 2041-2053, 2003.
- [24] NEOGY, S.; SRIVASTAVA, R.; TEWARI, R.N. *et al.* "Microstructural study of hydride formation in Zr-1Nb alloy". **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, pp.195-203, 2003.

- [25] SRIVASTAVA, D.; NEOGY, S.; DEY, G. K.; BANERJEE, S. e RANGANATHAN, S. "Application of invariant plane strain (IPS) theory to  $\gamma$  hydride formation in dilute Zr-Nb alloys". **Materials Science and Engineering A**, v.397, pp. 138-144, 2005.
- [26] SAXENA, K. K., SONKAR, S., KUMAR, R. *et al.* "Effect of Temperature and Strain Rate on Deformation Behavior of Zirconium Alloy: Zr-2.5Nb-0.5Cu", **Procedia Materials Science** v. 6, pp. 188-193, 2014.
- [27] SAIBABA, N., VAIBHAW, K., NEOGY, S. *et al.* "Study of Microstructure, Texture and Mechanical Properties of Zr-2.5Nb Alloy Pressure Tubes Fabricated with Different Processing Routes", **Journal of Nuclear Materials** v. 440, pp. 319-331, 2013.
- [28] SAIBABA, N. "Study on Effect of Processing on Texture Development in Zirconium-2,5% Niobium Alloy Tubes", **Zirconium in Nuclear Industry: 17<sup>th</sup> International Symposium**, v.1543, pp. 302-330, 2015.
- [29] DIETER, G., "Mechanical Metallurgy", Singapura: McGraw-Hill, 1988.
- [30] GUEDES, B.C.F., **Correlação entre Processamento Termomecânico e Textura Cristalográfica da liga Zir-Brasil1**, Dissertação de M.Sc., Departamento de Ciência e Tecnologia, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [31] SILVA, U. M.V., **Processamento Termomecânico de Chapas de Liga Experimental de Zircônio para Aplicações Nucleares**. Projeto de Graduação, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [32] CHAPELLE, P. *et al.*, "On The Derivation Of Hydrodynamic Equations For Describing Arc Plasma Expansion In The Vacuum Arc Remelting Process", **Fourth International Conference on CFD in the Oil and Gas, Metallurgical & Process Industries**, SINTEF / NTNU Trondheim, Norway, 2005.
- [33] TENCHOFF, E., **Deformation Mechanisms, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy**, ASTM, Filadélfia, 1978.
- [34] CONFORTO, E. *et al.*, "Solute Hydrogen and Hydride Phase Implications on the Plasticity of Zirconium and Titanium Alloys: A Review and Some Recent Advances", **Philosophical Transactions A**, v.375, pp. 1-17, 2018.

- [35] da SILVA, K. R. F. **Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares**. Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- [36] REED-HILL, R. E, **Princípios de Metalurgia Física**, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.
- [37] PHILIBERT, J. R., **Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids**, Les Éditions de Physique, Paris, 2006.
- [38] SANTANA, A. I. L. **Análise da textura cristalográfica de ligas de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares**. Dissertação de M.Sc., Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.