



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

EFEITOS DO HIDROGÊNIO E DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO
NUCLEAR

Frederico Simkevicius Gabriel

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

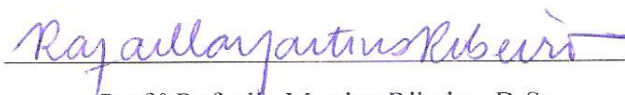
RIO DE JANEIRO
DEZEMBRO DE 2017

EFEITOS DO HIDROGÊNIO E DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO
NUCLEAR

Frederico Simkevicius Gabriel

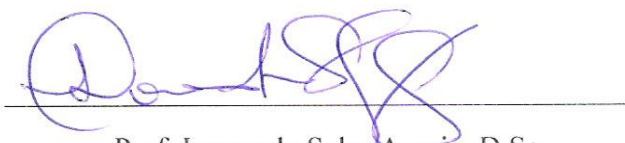
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
METALÚRGICO.

Examinada por:



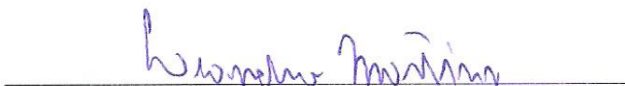
Prof.ª Rafaela Martins Ribeiro, D.Sc.

PEMM/COPPE/UFRJ



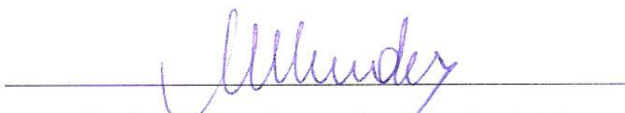
Prof. Leonardo Sales Araujo, D.Sc.

PEMM/COPPE/UFRJ



Eng. Leandro Martins de Oliveira, M.Sc.

PEMM/COPPE/UFRJ



Prof. Matheus Campolina Mendes, M.Sc.

CEFET-RJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2017

Gabriel, Frederico Simkevicius

Efeitos do hidrogênio e da formação de hidretos nas propriedades mecânicas de ligas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear/ Frederico Simkevicius Gabriel.– Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

ix, 54 p.: il; 29,7 cm.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 49-54.

1. Zircônio. 2. Hidretos. 3. Reator Nuclear. I. Ribeiro, Rafaella Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Efeitos do hidrogênio e da formação de hidretos nas propriedades mecânicas de ligas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear.

Dedico este trabalho à Deus,
aos meus pais Fernando e Regina,
ao meu irmão Henrique e à
minha orientadora Rafaella.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda força, motivação, saúde e proteção por todo o caminho.

Aos meus pais, Fernando e Regina, e ao meu irmão, Henrique, por todo amor, carinho, amizade, apoio e motivação.

Aos meus avós, Ausra, Francisco, Otto e Hortense, pelo incentivo durante todo o estudo.

À minha orientadora, Rafaella, pelos ensinamentos, motivação, compreensão, paciência, conversas e ajuda durante toda a pesquisa. Por ter me deixado entrar no PROPMEC.

Ao professor Leonardo, pela ajuda e por ter aceitado fazer parte da banca.

Ao Leandro, por toda a ajuda e ter aceitado fazer parte da banca.

Ao professor Matheus, por ter aceitado fazer parte da banca.

À Thais, pela paciência, apoio e ensinamentos desde o início.

Ao Rodrigo, pela ajuda e confiança.

À Virgínia, pelas conversas e orientações em todos os momentos da pesquisa.

Aos verdadeiros amigos da Metalmat, que fizeram a minha graduação ser mais divertida.

Ao Róbson, por ter me auxiliado em todos os experimentos independentemente do dia e da hora.

Ao Rafael, pela ajuda na preparação das amostras para ensaio de tração.

Ao Termic, especialmente para o João, que acompanhou as laminações.

Ao Laboratório de Microscopia Ótica, especialmente para o Nelson, que ajudou no polimento das amostras.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica, pelo auxílio na obtenção das imagens.

Aos professores da Engenharia Metalúrgica e Engenharia de Materiais, pelos conhecimentos transmitidos.

À todos do PROPMEC, que fazem desse laboratório um ambiente alegre.

Aos funcionários da UFRJ que garantiram a limpeza e a segurança da nossa instituição.

Ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

EFEITOS DO HIDROGÊNIO E DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Frederico Simkevicius Gabriel

Dezembro/2017

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Curso: Engenharia Metalúrgica

Neste trabalho, ligas a base de Zr-Nb-Mn foram fundidas e processadas termomecanicamente. O efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas e a formação dos hidretos para cada composição química proposta foi avaliado através de ensaios de tração e análise da superfície de fratura. As análises da difração de raios-X do material fundido e após processamento indicam a formação de uma matriz Zr- α para todas as composições propostas. Os ensaios de tração mostraram que as ligas apresentaram perdas significativas na ductilidade após a hidrogenação, mas ainda apresentam deformação plástica antes da fratura. A análise fractográfica mostra a presença de *dimples*, caracterizando uma fratura dúctil para todas as condições analisadas, no entanto, as amostras hidrogenadas apresentaram *dimples* mais rasos e maior incidência de trincas transversais à direção de carregamento. As micrografias indicam que os hidretos das ligas Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,9Nb-0,1Mn apresentam orientação transversal à direção da laminação, o que seria correspondente aos hidretos circunferenciais nas varetas combustíveis. Já na liga Zr-0,6Nb-0,4Mn, os hidretos estavam orientados de forma aleatória, o que não é desejável para uma liga que será utilizada para aplicação nuclear.

Palavras-chave: Zircônio, Hidretos, Reator Nuclear

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

EFFECTS OF HYDROGEN AND FORMATION OF HYDRIDES IN MECHANICAL PROPERTIES OF Zr-Nb-Mn ALLOYS FOR NUCLEAR APPLICATION

Frederico Simkevicius Gabriel

December/2017

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro

Course: Metallurgical Engineering

Zirconium alloys are widely used in the nuclear industry as part of the fuel assembly due to its low neutron absorption, good corrosion resistance and good mechanical properties, when submitted to harsh environments. However, during operation of the reactor, the hydrogen is absorbed by the alloy, resulting in hydride precipitation, which reduces the service life of those components. In order to minimize these unwanted effects, it is necessary to induce the formation of hydrides in the circumferential direction of the rods.

Zr-Nb-Mn based alloys were melted and submitted to a thermomechanical processed. The effect of the hydrogen in the mechanical properties and the formation of hydrides were evaluated through tensile test and SEM analysis. The X-ray diffraction analysis after melting and processing indicate the formation of Zr- α . The tensile tests results indicate that the alloys were less ductile after the hydrogenation. The SEM analysis indicates the presence of dimples, which indicates ductile fracture for all analyzed conditions. The micrographs indicate that the hydrides of Zr-0,8Nb-0,2Mn and Zr-0,9Nb-0,1Mn alloys are in the circumferential direction of the fuel rods. On the Zr-0,6Nb-0,4Mn the hydrides are oriented in a random way, suggesting that this alloy was recrystallized and the other two were partially recrystallized.

Keywords: Zirconium, Hydride, Nuclear Reator

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Panorama da Indústria Nuclear no Mundo	3
2.1.1. Energia Nuclear no Brasil	3
2.2. Funcionamento do Reator a Água Pressurizada	3
2.3. Reação de Fissão Nuclear	4
2.4. Elemento Combustível.....	5
2.5. Requisitos das Ligas de Zircônio para Aplicação Nuclear	7
2.6. Características do zircônio	8
2.7. Efeito da Adição de Elementos de Liga.....	9
2.7.1. Adição de estanho.....	10
2.7.2. Adição de ferro	11
2.7.3. Adição de nióbio.....	12
2.7.4. Adição de manganês	14
2.8. Evolução das Ligas de Zircônio.....	15
2.9. Falhas nas Ligas de Zircônio	16
2.9.1. Dano por Radiação	16
2.9.2. Corrosão	17
2.9.3. Fragilização pelo hidrogênio	18
2.9.3.1. Absorção de hidrogênio	18
2.9.3.2. Efeitos do hidrogênio	19
2.10. Localização do Hidrogênio nas Ligas.....	21
2.11. Sistema Zr-H.....	22
2.12. Fusão e Processamento das Ligas Industriais	23
3. Materiais e Técnicas Experimentais.....	25
3.1. Materiais	25
3.2. Métodos Experimentais	26
3.2.1. Fusão das Ligas	26
3.2.2. Processamento Termomecânico	27
3.2.2.1. Simulação do Tempo de Encharque.....	28
3.2.2.2. Descrição do Processo de Conformação	29
3.2.2.3. Recozimento.....	30
3.3. Caracterização.....	31

3.3.1.	Difração de Raios-X (DRX)	31
3.3.2.	Ensaio de Tração	31
3.3.3.	Microscopia Ótica.....	33
3.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.	Resultados e Discussão	33
4.1.	Fusão	33
4.2.	Processamento Termomecânico	35
4.3.	Difração de Raios-X (DRX)	36
4.4.	Ensaio de Tração.....	37
4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.6.	Microscopia Ótica.....	44
5.	Conclusões	47
6.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	48
7.	Referências Bibliográficas	49

1. Introdução

Devido ao crescimento socioeconômico, o Brasil terá uma crescente demanda de energia elétrica [1] com projeções para triplicar o valor atual até 2050, chegando em 1624 TWh/ano [2]. A matriz energética brasileira é caracterizada pela forte dependência de hidrelétricas, com 64% do total da energia produzida dessa fonte [3]. Levando em consideração a instabilidade dos recursos hídricos em determinados períodos do ano [4], o Brasil precisa ampliar e diversificar sua matriz energética para garantir estabilidade e sustentabilidade nessa área.

Com a tendência mundial de se utilizar energia limpa para evitar as mudanças climáticas [5], o Brasil deve investir em fontes de energia com baixas emissões de gases poluentes, alta produtividade e baixo custo, para assim, ampliar sua matriz energética. Uma opção para isso é a energia nuclear, que possui alta eficiência, baixa emissão de gases poluentes, pequena área necessária para construção das usinas, grande disponibilidade do combustível e preço competitivo [6]. Além disso, temos vantagens geológicas, onde 98% do nióbio no mundo se encontra em nosso território [7] e a 5ª maior reserva de urânio [8], sendo que o primeiro elemento é utilizado na composição das ligas para varetas combustíveis e o segundo como elemento físsil.

No plano internacional, os Estados Unidos possuem a maior produção mundial, com 798,7 de TWh/ano obtidos por 104 reatores [9] e a França é o país que mais depende de suas usinas nucleares, com 77,7% de sua matriz energética provinda dessa energia [8]. O Brasil está longe dos primeiros no ranking mundial de produção de energia nuclear, com apenas duas usinas em operação: Angra I, com uma potência de 640 MW [10] e Angra II, com 1352 MW [11], totalizando uma produção em torno de 16 TWh/ano, o equivalente a 3,2% da energia elétrica do país [12]. O plano de expansão dessa energia prevê a construção de mais quatro usinas nucleares até 2030, só faltando decidir a localização de cada uma. Já existe uma usina em construção, Angra III, que terá potência de 1405 MW e tem previsão de ficar pronta em 2024 [13,14].

Para garantir a autossuficiência de suprimentos das usinas, o Brasil deve produzir varetas combustíveis, que são tubos de 4 a 5 metros de comprimento e espessura final em torno de 0,45 mm que possuem a função de armazenar e separar as pastilhas de dióxido de urânio da água do reator. São utilizadas ligas de zircônio devido à sua baixa absorção de nêutrons, boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas e alta resistência à corrosão [15].

Todos os reatores brasileiros são do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) e a água do reator se encontra a 320°C e 160 atm de pressão, sendo que nessas condições existem reações de oxidação do zircônio liberando hidrogênio que, posteriormente, será absorvido pelas varetas combustíveis e pode levar à formação de hidretos de zircônio no material. Os hidretos são fases frágeis que durante a operação podem gerar trincas e diminuir a vida útil das varetas combustíveis [16].

Tendo em vista a necessidade de ampliação da indústria nuclear e a garantia de fornecimento de suprimentos que permitam garantir a confiabilidade de operação, novas ligas de zircônio têm sido desenvolvidas.

Portanto, o objetivo desse trabalho é analisar as propriedades mecânicas, com e sem hidrogênio, de três ligas inéditas a base de Zr-Nb-Mn e avaliar seu desempenho em comparação com ligas industriais, principalmente a Zr-1Nb, que é utilizada no reator de Angra II. Etapas como fusão e processamento termomecânico foram realizados para simular a rota de processamento industrial das ligas. Para a caracterização e avaliação do desempenho nas condições com e sem hidrogênio, foram feitas análises por difração de raios-X, microscopia ótica, ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Panorama da Indústria Nuclear no Mundo

A energia nuclear é a terceira fonte de energia mais utilizada no mundo inteiro, com capacidade de produzir 389 GWe, sendo que a tendência mundial de utilizar energia limpa [5] vai estimular ainda mais a expansão dessa fonte. Atualmente, existem 445 reatores nucleares ligados à rede elétrica em 31 países e 170 usinas já aprovadas com expectativa para entrarem em operação nos próximos 10 anos, que contribuirão com cerca de 177 GWe [6].

Coréia do Sul e Bulgária obtêm mais de 30% de sua energia dessa fonte e, entre os países que não possuem usinas nucleares, Itália e Dinamarca, obtêm quase 10% da sua matriz energética por essa fonte [9]. Mundialmente, os avanços tecnológicos nessa área resultam em reduções nos custos de implementação das usinas, assim como o tamanho das reservas de urânio e a relativa estabilidade do preço do mineral sustentam o interesse por essa forma de energia.

2.1.1. Energia Nuclear no Brasil

O Almirante Álvaro Alberto foi o pioneiro na procura da tecnologia nuclear no Brasil e criou o Conselho Nacional de Pesquisa, em 1951, importando duas ultra-centrífugas da Alemanha para o enriquecimento do urânio em 1953. Em 1970, o governo decidiu procurar propostas para uma usina nuclear, sendo que o contrato de Angra I foi cedido à Westinghouse e o início da construção ocorreu em 1971 na região costeira entre Rio de Janeiro e São Paulo [10]. Em 1975, o governo adotou uma política para se tornar totalmente autossuficiente em tecnologia nuclear e assinou um acordo com a Alemanha Ocidental para o fornecimento de oito unidades nucleares, sendo que as duas primeiras Angra II e Angra III deveriam ser construídas imediatamente e as próximas teriam que ter 90% de conteúdo brasileiro sob acordo de transferência de tecnologia. Porém, problemas econômicos no Brasil resultaram na interrupção da construção dessas duas usinas e todo o programa foi reorganizado no final da década de 80. Em 1995, foi retomado a construção de Angra II e, após revisão política, o governo afirmou que Angra III será a última usina nuclear construída como um projeto de obras públicas [14].

2.2. Funcionamento do Reator a Água Pressurizada

Os reatores de Angra I e Angra II são do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), conhecidos como reatores de água pressurizada e são os reatores mais utilizados no mundo, com um total de 278 em operação [16]. O início da geração de energia elétrica começa com a liberação de energia provinda da reação de fissão nuclear, que ocorre no interior das varetas combustíveis. Estas estão em contato direto com a água do sistema primário e vão aquecê-la até uma temperatura em torno de 320°C, sendo que esta permanece no estado líquido devido à uma pressão aplicada de 160 atm. Para o ajuste de

temperatura no interior do reator, são inseridas barras de controle feitas de elementos absorvedores de nêutrons que possuem a função de diminuir a liberação de energia na reação de fissão nuclear [15].

No gerador de vapor, a água do sistema primário vai trocar calor com a água do sistema secundário e vai aquecer essa água do segundo sistema, que, devido à alta temperatura, irá evaporar e, posteriormente, girar uma turbina que está acoplada em um gerador elétrico, com a função de transformar a energia mecânica em energia elétrica. Após a passagem do vapor pela turbina, ela troca calor com um fluxo de água do sistema de refrigeração e ocorre a condensação da mesma, que é bombeada para retornar novamente ao gerador de vapor. É importante mencionar que os sistemas de água não se misturam para evitar uma possível contaminação por radiação [15].

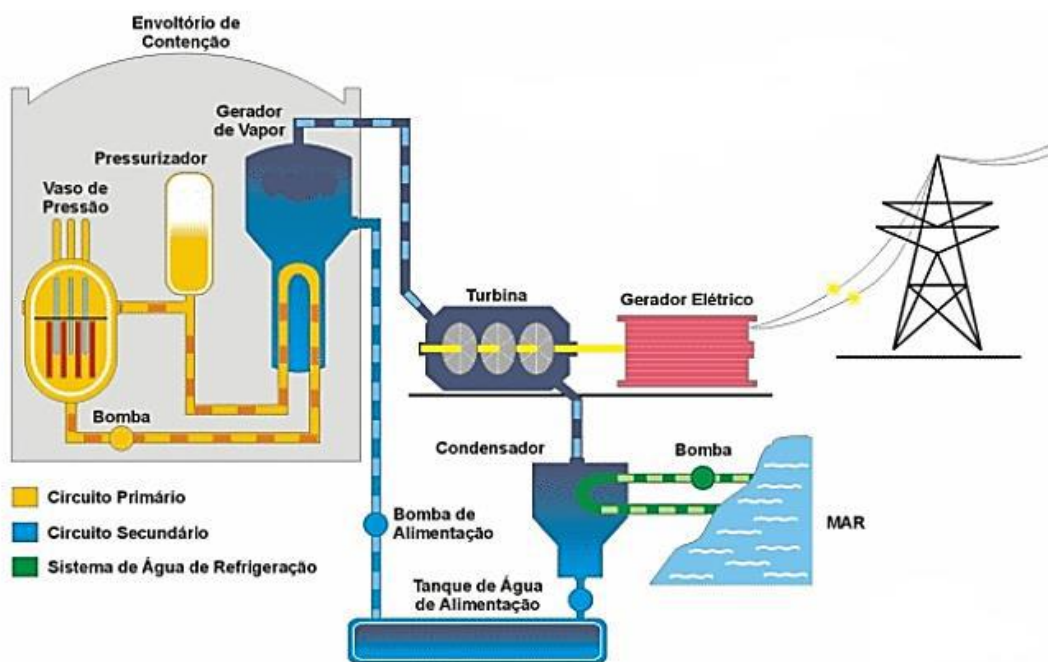


Figura 1. Esquema de funcionamento do reator PWR (Adaptado de [17]).

2.3. Reação de Fissão Nuclear

O processo ocorre quando um nêutron colide com um núcleo de urânio-235, levando a um estado excitado de energia e se dividindo em dois núcleos menores. Como consequência, são liberados dois ou três nêutrons e uma elevada energia térmica. Os nêutrons que foram liberados irão colidir com outros núcleos de urânio e o processo irá ocorrer em cadeia, sendo que a reação individual se chama fissão nuclear [18]. Pode-se utilizar qualquer elemento com elevado peso atômico, mas usa-se muito o urânio-235 pelo fato dele ser fissionável por nêutrons de qualquer energia cinética, preferencialmente os de baixa [19].

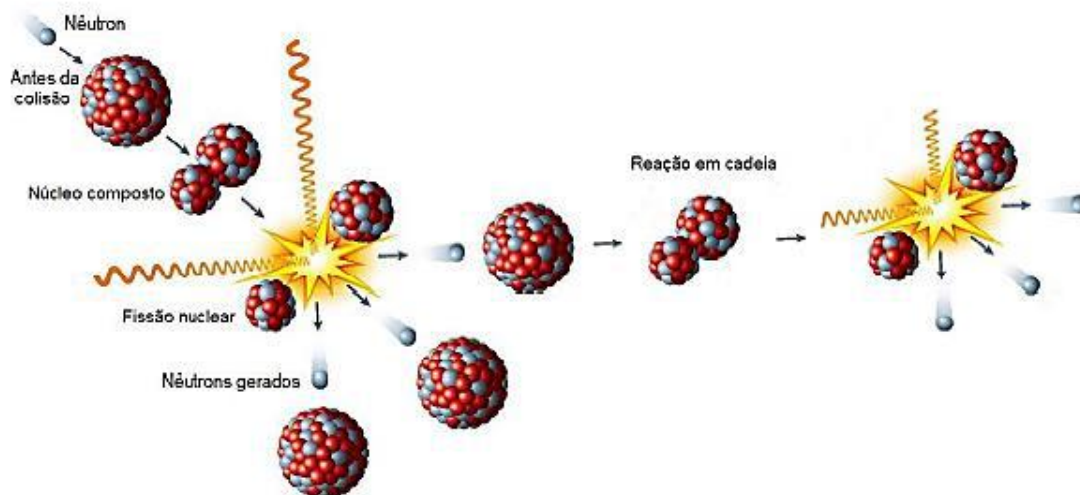


Figura 2. Ilustração da reação em cadeia (Adaptado de [20]).

2.4. Elemento Combustível

O elemento combustível de uma usina nuclear é composto por diversos componentes, sendo que cada um possui uma função e suas especificações técnicas e geométricas dependem do projeto de cada usina. A Figura 3 mostra essa estrutura e os elementos que o compõem são [21,22]:

- Varetas ou tubos combustível: São feitos com ligas de zircônio e possuem alto valor agregado, pois têm a função de armazenar as pastilhas de urânio e ficam em contato direto com a água do sistema primário. Possuem tipicamente 5 m de comprimento, 10 mm de diâmetro e espessura de parede 0,45 mm, sendo este componente o foco do presente trabalho.
- Tubos guias: Têm a função de orientar as barras controladoras que devem ser inseridas hidráulica para absorverem nêutrons. Podem ser soldados ou encaixados às grades espaçadoras e conectados aos bocais, sendo feitos de zircônio.
- Grades espaçadoras: São grades colocadas, geralmente, a cada metro da estrutura com a finalidade de evitar qualquer contato entre as varetas e diminuir a possibilidade de um possível balanço e flambagem. Possuem furos para melhorar o fluxo de água entre as varetas para aumentar a eficiência do projeto. Podem ser feitas com ligas de zircônio ou de níquel.
- Bocal superior e inferior: Possuem a função de conectar as extremidades do elemento combustível ao reator.
- Barras controladoras: São fabricadas com elementos absorvedores de nêutrons (háfênio, cádmio ou boro) e têm a função de diminuir a reação de fissão nuclear para controlar a temperatura da água do sistema primário.

- Combustível: Varia com cada projeto, mas geralmente é usado o urânio em forma de pastilhas de dióxido de urânio enriquecidas (U-235 entre 2% e 5%). Para melhorar a compactação das pastilhas no interior das varetas, elas são usinadas de forma que o topo de uma se encaixe na base da outra.

Todo elemento combustível é colocado dentro de um vaso de pressão de aço, com paredes de espessura entre 20 e 35 cm para melhorar a segurança da usina. No Brasil, a montagem do elemento combustível é realizada na Fábrica de Combustível Nuclear (FCN), INB (Indústrias Nucleares do Brasil) em Resende, Rio de Janeiro, exigindo rigoroso controle para garantir a segurança da usina. O reabastecimento do combustível ocorre depois de um período, geralmente entre 12 a 18 meses, quando um terço ou um quarto do núcleo é removido para armazenamento e o restante é reutilizado em locais mais adequados do reator [23]. A Figura 4 mostra, como exemplo, os elementos combustíveis da usina de Angra II.

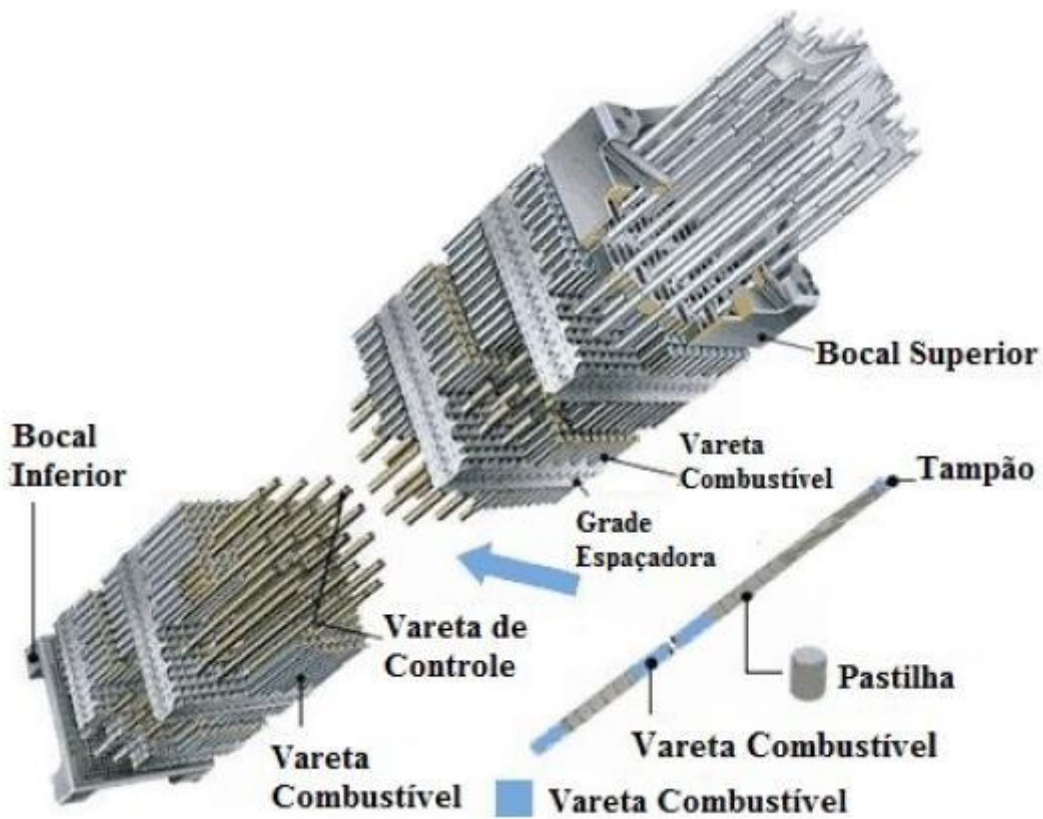


Figura 3. Ilustração do elemento combustível (Adaptado de [24]).



Figura 4. Elementos combustíveis de Angra II (Adaptado de [25]).

2.5. Requisitos das Ligas de Zircônio para Aplicação Nuclear

Para garantir a segurança da usina, da população e do meio ambiente, as ligas de zircônio devem cumprir rigorosos requisitos para aplicação de varetas combustíveis em reatores PWR, visto que não são toleráveis erros e um possível vazamento de radiação causaria consequências desastrosas. Seguem os requisitos [15,26-28]:

- Alta resistência mecânica, para suportar altas tensões e aumentar a segurança do componente;
- Alto limite de escoamento, visto que a vareta deve operar na porção elástica;
- Resistência à corrosão, pois não se pode realizar trabalhos de manutenção devido ao tempo de uso contínuo de aproximadamente um ano;
- Baixa absorção de nêutrons para que a reação em cadeia ocorra de forma adequada;
- Baixa absorção de hidrogênio, visto que os hidretos fragilizam o material;

- Resistência à fadiga, pois, devido à variação de temperatura há dilatação e contração da vareta, ocasionando em fadiga térmica;
- Resistência à fluência, pois a vareta fica na posição vertical e deve suportar seu peso por um longo período de tempo;
- Resistência à radiação, visto que existem colisões elásticas entre uma partícula bombardeadora com um átomo de rede, podendo ocorrer a formação de lacunas e átomos intersticiais;
- Alto limite de solubilidade do hidrogênio, para retardar a precipitação de hidretos no material;
- Boas propriedades de transferência de calor, para que a energia gerada pela reação de fissão nuclear possa aquecer a água do sistema primário com elevada eficiência, assim como sua refrigeração;

2.6. Características do zircônio

O elemento químico zircônio é um metal de transição e está localizado no grupo 4(IVB) da tabela periódica, possuindo número atômico equivalente à 40 e ponto de fusão de 1855°C, sendo representado pelo símbolo químico Zr. As variações na estrutura do zircônio com relação à temperatura e a pressão aplicada estão representadas na Figura 5.

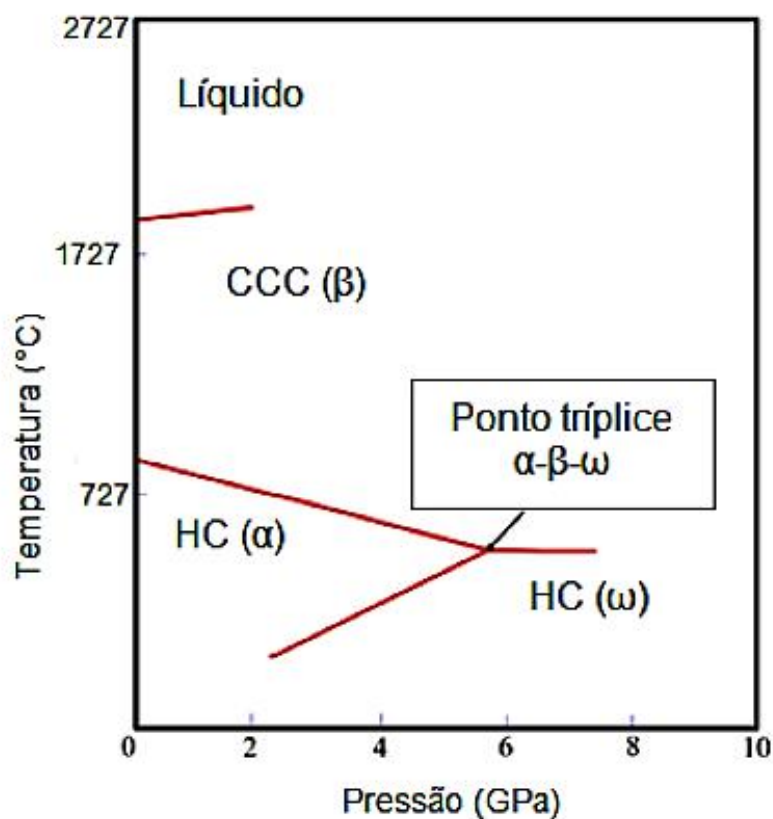


Figura 5. Diagrama unário do zircônio (Adaptado de [29]).

Para a temperatura ambiente e pressão de 1 atm, a fase estável do zircônio é a fase α , com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Porém, a partir de 2 GPa mantendo-se a temperatura ambiente, o zircônio se transforma em uma outra fase com estrutura HC, chamada de ω . Acima de 35 GPa ocorre uma transformação para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e é nomeada de fase ω' .

Quando o zircônio é resfriado a partir de 870°C na pressão de 1 atm, ocorre uma transformação alotrópica da fase β (CCC) em uma fase α [29]. Como consequência teremos uma forte anisotropia na microestrutura do zircônio, ou seja, suas propriedades mecânicas serão dependentes da direção de sollicitação. Pode-se perceber que a 702°C existe um ponto de coexistência das 3 fases, sendo que a adição de elementos de liga pode levar à coexistência das duas fases ou pode induzir uma maior estabilidade de alguma delas.

A principal fonte de zircônio é a zirconita e é obtida através do zircão, que consiste em um silicato de zircônio de fórmula química $ZrSiO_4$. As maiores reservas de minérios de zircônio estão localizadas na Austrália, África do Sul, Ucrânia e Estados Unidos, sendo a Austrália com 41,3% das reservas mundiais e o Brasil detinha, em 2009, 7,4% do total, com reservas nos estados do Amazonas, Bahia, Minas Gerais, Paraíba, Rio de Janeiro e Tocantins [30].

Um grande problema na obtenção do zircônio puro é a extrema semelhança desse elemento químico com o háfnio. Do ponto de vista nuclear, existe uma grande diferença entre os dois elementos, que justifica a utilização de procedimentos mais sofisticados para a separação dos mesmos: a absorção de nêutrons do háfnio é cerca de 600 vezes maior do que no zircônio. Os métodos que foram desenvolvidos para a separação dos dois são a destilação fracionada e a separação líquido-líquido [31].

Outras dificuldades na obtenção do zircônio de alta pureza estão na tendência à oxidação do metal aquecido e exposto ao ar, dificuldade da redução do óxido, alto ponto de fusão e a alta reatividade do metal [15]. Pelo zircônio também ser resistente às soluções ácidas e alcalinas, pode ser utilizado para a fabricação de diversos componentes, como válvulas de bombas mecânicas, trocadores de calor, filtros, vareta combustível, tubo guias e muitos outros [31].

2.7. Efeito da Adição de Elementos de Liga

Para potencializar a segurança e o desempenho das varetas combustíveis, são adicionados elementos de liga que irão resultar em melhoras nas propriedades mecânicas do zircônio. Fatores como a quantidade do elemento de liga e o tratamento termomecânico utilizado são determinantes para que ocorram mudanças positivas na microestrutura.

Os elementos de liga que podem ser adicionados são classificados como: α -estabilizadores e β -estabilizadores. No primeiro, a temperatura de transição da fase α para a fase β é aumentada, como consequência, teremos um campo maior da fase α no diagrama. No segundo caso, os elementos de liga vão estabilizar a fase zircônio β (CCC), ou seja, vão ampliar o campo da fase β com a diminuição da temperatura de transição

entre essas duas fases [32,33]. Na Tabela 1 é possível analisar alguns elementos de liga utilizados e seus efeitos nas propriedades das ligas.

Tabela 1. Efeitos dos elementos de liga (Adaptado de [33, 34]).

Elementos de Liga	Efeitos	
Sn	<p>↓ Resistência à corrosão</p> <p>↑ Propriedades mecânicas</p>	α-estabilizador
Nb	<p>↑ Resistência à corrosão</p> <p>↑ Propriedades mecânicas</p>	β-estabilizador
Fe	<p>↑ Resistência à corrosão</p> <p>↑ Propriedades mecânicas</p>	β-estabilizador
O	<p>↑ Propriedades mecânicas</p>	α-estabilizador
Cr	<p>↑ Propriedades mecânicas</p>	β-estabilizador
Al	<p>↑ Resistência à corrosão</p> <p>↑ Propriedades mecânicas</p>	α-estabilizador

A seguir serão apresentados alguns detalhes dos principais elementos que são comumente encontrados em ligas de zircônio.

2.7.1. Adição de estanho

É um elemento com símbolo Sn na tabela periódica, número atômico igual a 50, ponto de fusão de 232°C e se localiza no grupo 14 (IVA). Como pode ser visto no diagrama de fases do Zr-Sn na Figura 6, as fases presentes são: líquido; Zr-β (CCC), Zr-α (HC), Sn-β (tetragonal), ambas em solução sólida; Zr₄Sn, Zr₅Sn₃ e ZrSn₂ como fases intermetálicas [34-36]. Quanto maior for a adição de estanho maior será a transformação da fase α para a fase β, sendo, portanto, α-estabilizador. O limite de solubilidade máximo do estanho no zircônio é de 7,9% at. em uma temperatura em torno de 982°C [37].

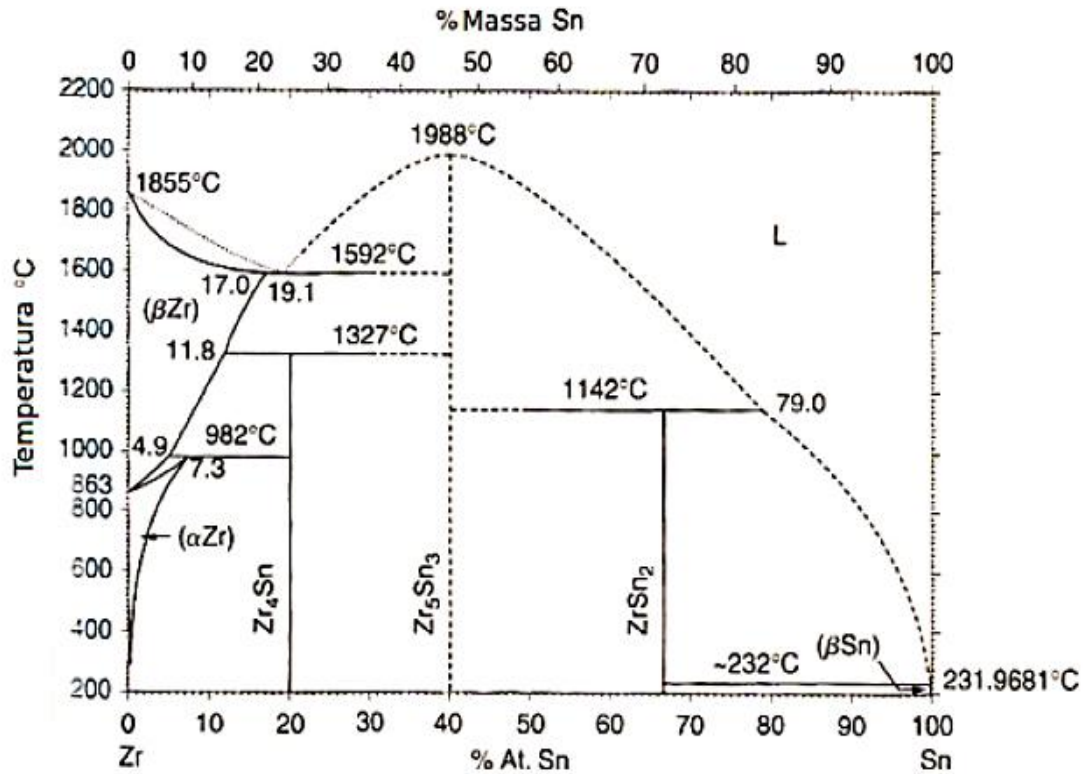


Figura 6. Diagrama de fases Zr-Sn (Adaptado de [37]).

2.7.2. Adição de ferro

É um elemento químico com símbolo Fe na tabela periódica, número atômico igual a 26, ponto de fusão de 1538°C e se localiza no grupo 8 (VIII B), sendo β-estabilizador. A temperatura de transição entre as fases α-β diminui com o aumento na quantidade desse elemento de liga, como pode ser visto no diagrama de fases Zr-Fe na Figura 7.

As fases em equilíbrio são: líquido; as soluções sólidas Zr-β (CCC), Zr-α (HC), δ-Fe (CCC), γ-Fe (CFC) e α-Fe (CCC); as fases intermetálicas Zr₃Fe, Zr₂Fe, ZrFe₂ e ZrFe₃; e a fase metaestável ω. Portanto, ocorre precipitação de compostos intermetálicos na matriz Zr-α na temperatura ambiente [29]. Como pode ser visto, o ferro possui baixa solubilidade na matriz α e também pode ficar solubilizado na fase β.

Os compostos intermetálicos Zr₂Fe e ZrFe₂ são encontrados nas Zircalloys 2 e 4 [38] e sua precipitação leva a um aumento na resistência à corrosão das ligas. Outro fator positivo da adição desse elemento é que reduz o gradiente de potencial elétrico da camada de óxido formado durante a corrosão, o que controlaria o transporte de prótons nesse filme formado e reduziria a absorção de hidrogênio na vareta [39-41].

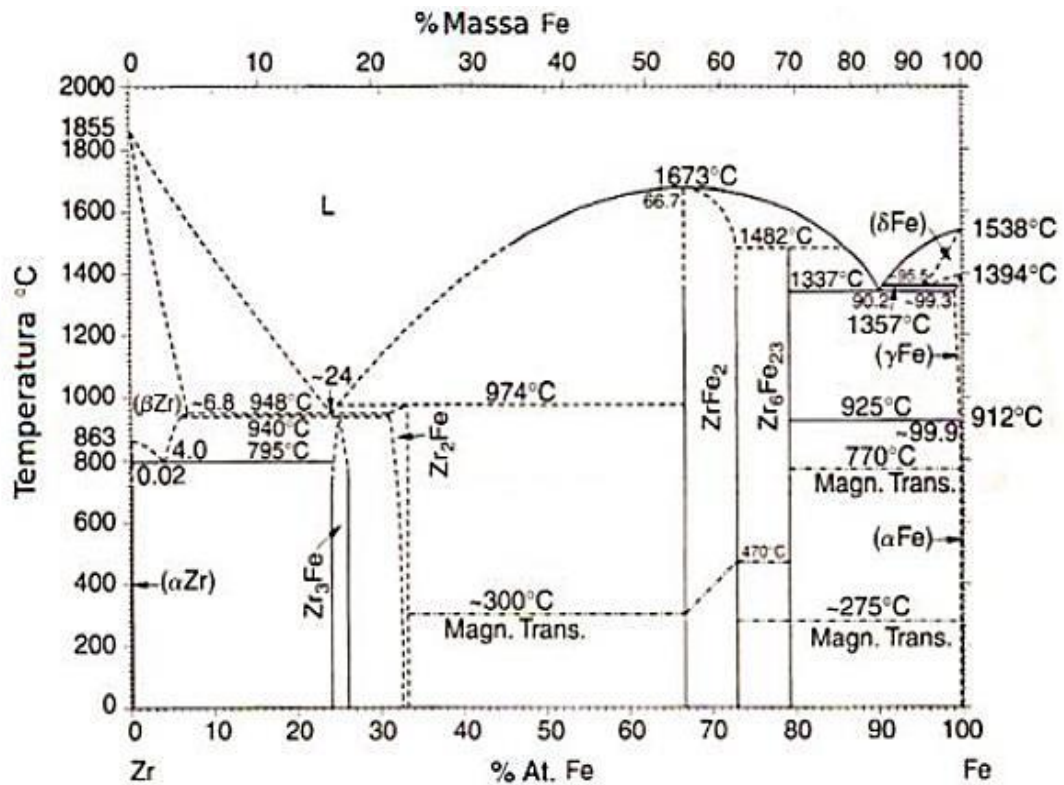


Figura 7. Diagrama de fases Zr-Fe (Adaptado de [37]).

2.7.3. Adição de nióbio

O nióbio é um elemento químico de símbolo Nb com número atômico igual a 41, ponto de fusão de 2468°C e se localiza no grupo (5B) da tabela periódica. No estado sólido apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) [29]. O Brasil é o país que possui maiores reservas de nióbio, cerca de 98% das que são conhecidas até hoje, sendo que 75% delas se encontram em Minas Gerais, 21% na Amazônia e 3% em Goiás [42].

É um elemento β -estabilizador e as fases estáveis no diagrama Zr-Nb são: líquido; as soluções sólidas CCC (Zr- β , Nb) e (Zr- β + Nb); e a solução sólida HC (Zr- α). Pode-se perceber na Figura 8 que existe uma falha de miscibilidade, e o limite de solubilidade do nióbio no Zr- α é de 0,6% at. em torno de 620°C [29].

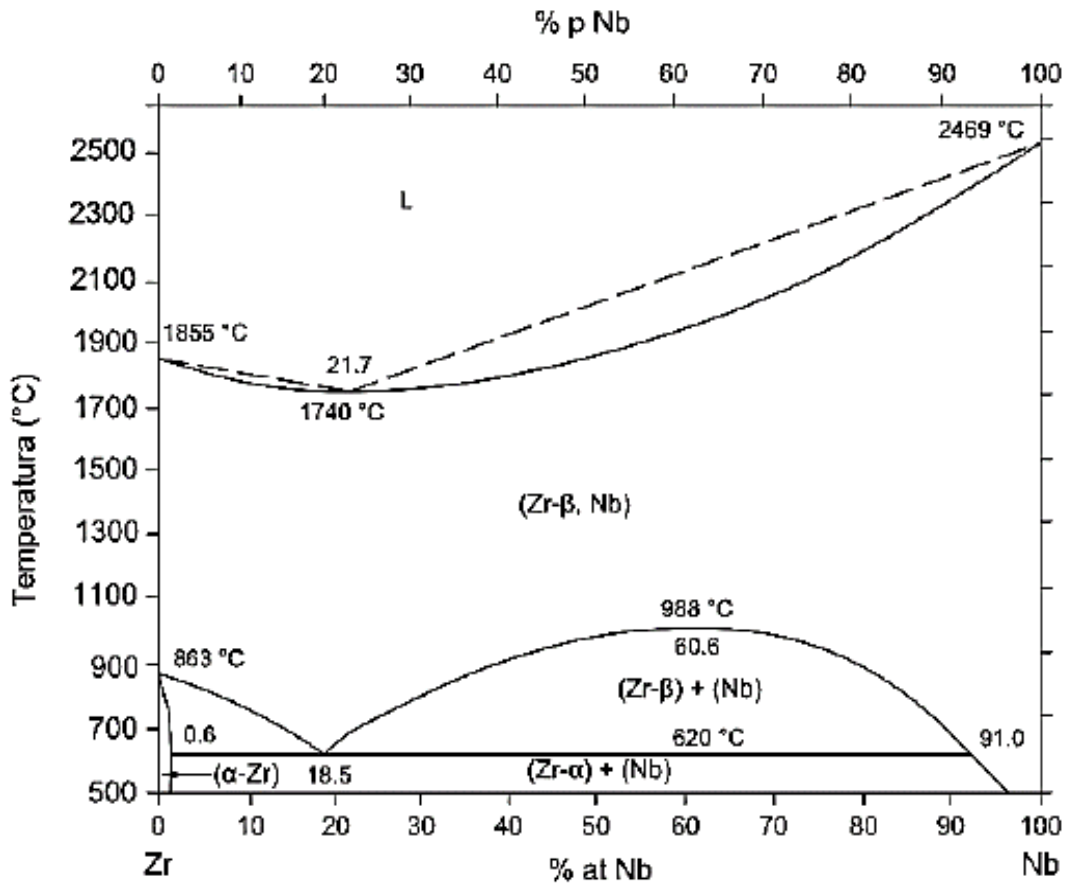


Figura 8. Diagrama de fases Zr-Nb (Adaptado de [43]).

A adição do nióbio confere melhores propriedades mecânicas e melhor resistência à corrosão devido à estabilização da camada de óxido formada, que acaba diminuindo a formação de hidretos pelas varetas. Para ligas com aplicações nucleares, é desejado que se tenha um fino e disperso precipitado da fase β rica em Nb em uma matriz de Zr- α [29], sendo que o tratamento termomecânico será determinante para a microestrutura final resultante. A Figura 9 mostra a liga comercial Zr-1Nb analisada por MET (microscópio eletrônico de transmissão), mostrando grãos equiaxiais de Zr- α e precipitados de Nb- β no interior e nos contornos de grãos.

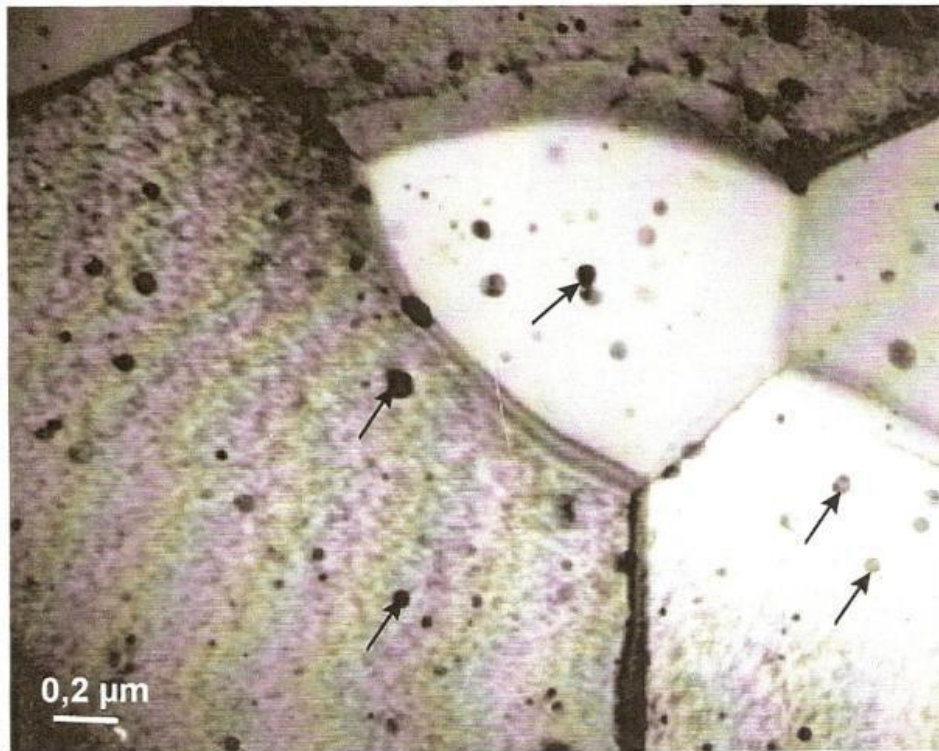


Figura 9. Micrografia obtida por MET da liga Zr-1Nb mostrando a matriz de Zr- α e os precipitados Nb- β pelas setas pretas ([15] apud [44]).

2.7.4. Adição de manganês

O manganês possui número atômico 25 e símbolo na tabela periódica Mn. Se localiza no grupo (7B) e também é um elemento de transição externa, assim como o zircônio. Seu ponto de fusão é de 1246°C [45] e na temperatura ambiente possui uma estrutura cristalina CCC, sendo um estabilizador da fase β nas ligas de zircônio [29,46].

Analisando o diagrama de fases, as seguintes fases se encontram em equilíbrio: soluções sólidas Zr- β , Zr- α , Mn- δ (CCC), Mn- γ (CFC), Mn- β (cúbico) e Mn- α (cúbico simples) e o intermetálico Mn₂Zr [47]. A Figura 10 mostra o diagrama de fases do sistema Zr-Mn.

Ribeiro [48] desenvolveu novas ligas de zircônio para aplicações nucleares e foi observado que a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn que a microestrutura pouco afetou a curva de cinética de absorção de hidrogênio e por este motivo, esta adição foi proposta nesse trabalho.

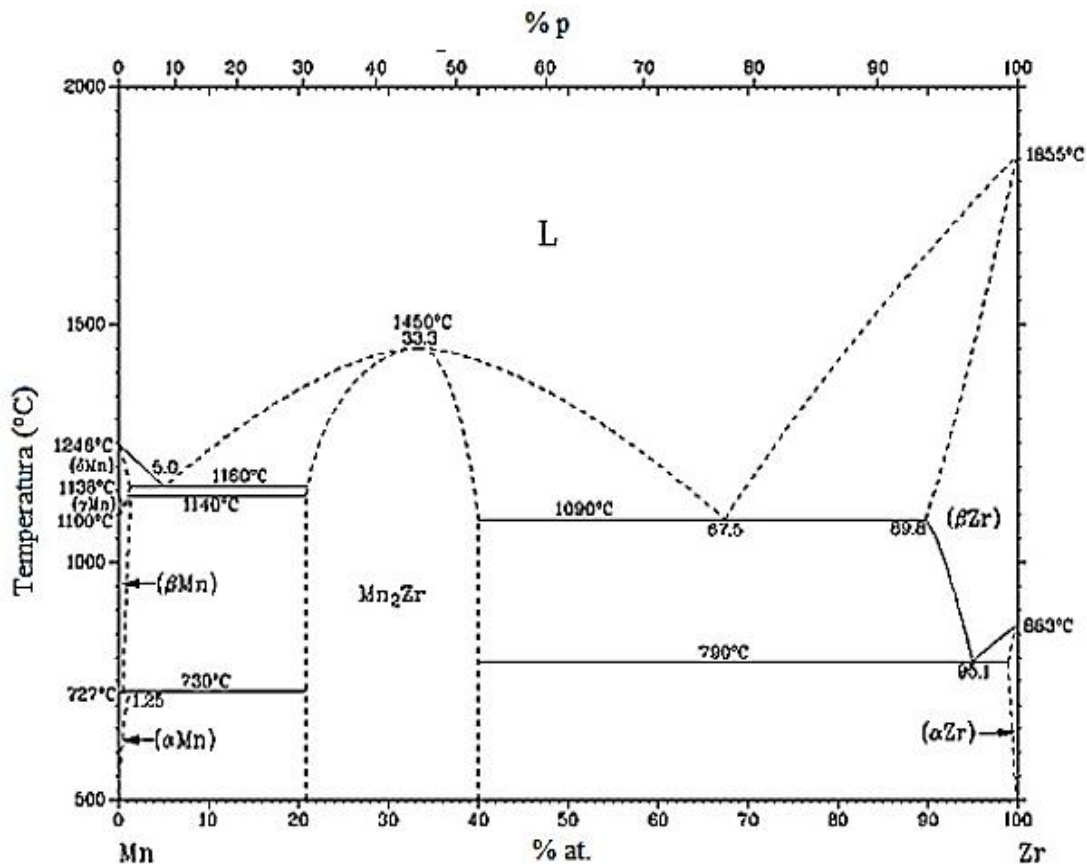


Figura 10. Diagrama de fase Zr-Mn (Adaptado de [40]).

2.8. Evolução das Ligas de Zircônio

A corrida armamentista no pós-guerra da Segunda Guerra Mundial foi um fator que contribuiu para maiores incentivos na área nuclear, inicialmente para armas, e, posteriormente, para geração de energia elétrica [51]. As ligas de zircônio passaram por alterações em sua composição química para melhorar o desempenho e aumentar a vida útil desse componente. A seguir são apresentadas as principais ligas utilizadas.

- Zircaloy-1: Zr-2,5Sn. Foi desenvolvida em 1981 e a adição do estanho tinha o objetivo de neutralizar o efeito maléfico do nitrogênio residual na corrosão [52,53] e de melhorar as propriedades mecânicas pelo processo de endurecimento por solução sólida (substitucional). Porém, em ensaios de longa duração, não foi observado essa melhora na resistência à corrosão [54].

- Zircaloy-2: Zr-Sn-O-Fe-Cr-Ni. A adição de outros elementos de liga como o ferro, cromo e níquel melhoraram a resistência à corrosão do material [54]. O oxigênio também possui grande potencial de endurecimento por solução sólida (intersticial) na temperatura ambiente, visto que sua eficiência é reduzida em altas temperaturas [55]. Com o avanço dos estudos sobre essa liga, foi observado que o níquel formava compostos intermetálicos com o zircônio (fase de Laves Zr_2Ni), que foi identificado como um potencial absorvedor de hidrogênio e acarretava na fragilização da liga pela formação de hidretos [44].

- Zircaloy-3: Zr-Sn-Fe-Cr-O. Devido ao grande potencial de absorção de hidrogênio pelo níquel, esse elemento foi retirado da Zircaloy-3. Porém, ela não chegou a ser produzida comercialmente devido à uma queda nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão.

- Zircaloy-4: Zr-Sn-Fe-O. Foi criada com objetivo de diminuir a absorção de hidrogênio e aumentar a resistência à corrosão da liga. A principal diferença entre a Zircaloy-4 e a Zircaloy-3 é o aumento significativo na quantidade de ferro para compensar possíveis perdas na resistência à corrosão devido a eliminação total do níquel. Desse modo, foi possível ter um bom balanço entre resistência à corrosão, fragilização por hidrogênio e propriedades mecânicas [54].

- Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe. A Westinghouse aperfeiçoou a Zircaloy-4 pela adição de nióbio, como resultado, a liga obteve uma maior resistência à corrosão e à fluência. Outro fator positivo é que ela possui melhor estabilidade dimensional do que a Zircaloy-4, sendo mais adequada para aplicações em altas temperaturas [56].

- Zr-1Nb-0,15O. Desenvolvida pela Framatome-Cezus, teve o objetivo de aumentar a resistência à fluência, resistência à corrosão e propriedades mecânicas das varetas. Se compararmos com a Zircaloy-4, essa liga possui maior resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas quando ocorrem variações termomecânicas [44].

2.9. Falhas nas Ligas de Zircônio

Como as varetas são submetidas a tensões mecânicas triaxiais, radiações e contato direto com a água, existem três principais tipos de degradação:

2.9.1. Dano por Radiação

A colisão elástica entre nêutrons e átomos podem amorfizar os precipitados e podem gerar lacunas e átomos auto-intersticiais. Esses defeitos pontuais atuam como obstáculos na movimentação das discordâncias e resultam em endurecimento da liga, perda de ductilidade e aumento da absorção de hidrogênio [57,58]. Outro fator negativo da irradiação por nêutrons é o aumento da taxa de corrosão uniforme, causando uma mudança na microestrutura e variações nas dimensões do material em serviço [59].

Atualmente, é bem conhecido que, na maioria dos metais, irradiações em baixas temperaturas ($<0,2T_f$) resultam na agregação de lacunas e intersticiais, como já foi citado. Porém, essas lacunas em altas temperaturas podem se agregar formando vazios, em geral, nos contornos triplícies de grãos, resultando em mudanças importantes e não desejáveis nas propriedades mecânicas e na instabilidade dimensional do material [58]. A Figura 11 mostra o gráfico tensão-deformação de um material irradiado e um não-irradiado, sendo que aquele possui maior limite de resistência e menor ductilidade e este apresentou alongamento superior e menor limite de resistência.

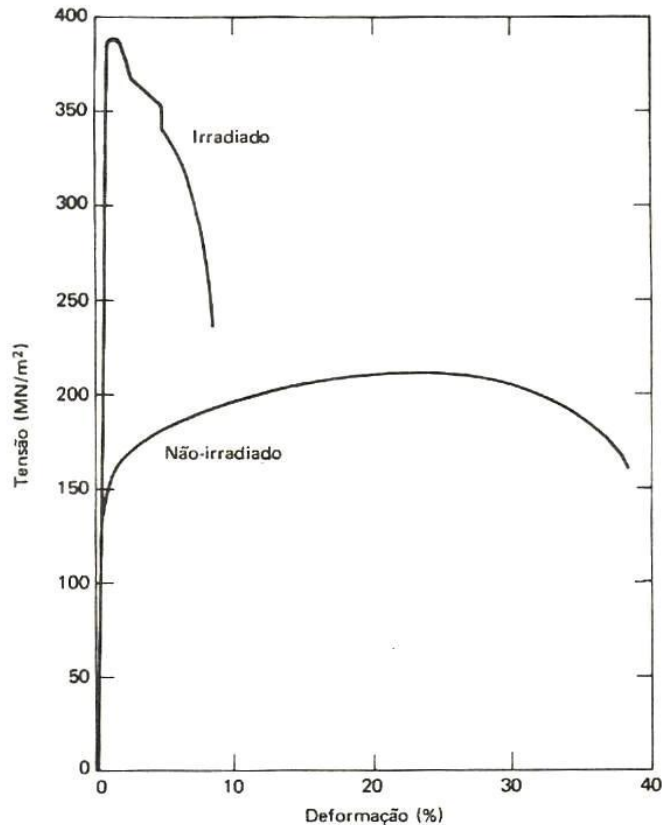


Figura 11. Curva de tensão-deformação do Zircaloy-2 irradiado e não-irradiado (Adaptado [60]).

2.9.2. Corrosão

O principal fenômeno de corrosão em ligas de zircônio para a indústria nuclear é o contato da água do sistema primário com as varetas, visto que ela retira o calor gerado pela reação de fissão nuclear. Devido às condições críticas de operação no núcleo do reator, as ligas passam por um processo de corrosão no qual se origina dióxido de zircônio na superfície do material, conforme descrito pela Equação 1 [61-63]:



Existem três estequiometrias de óxidos na natureza: o $\gamma\text{-ZrO}_{2-x}$, de estrutura cúbica, o $\beta\text{-ZrO}_{2-x}$, tetragonal, e o $\alpha\text{-ZrO}_{2-x}$, monoclinica. Durante a corrosão, a camada de óxido de zircônio cresce e quando as tensões não são altas o suficiente para estabilização da fase tetragonal, a zircônia tetragonal é transformada em zircônia monoclinica [64]. Como existe diferença de volume entre as duas fases, ocorre a formação de microtrincas na própria camada de óxido, por onde o hidrogênio irá se difundir com mais facilidade até encontrar o metal. Ou seja, a corrosão das ligas também é acompanhada de fragilização por hidrogênio.

Outro fator que deve ser levado em conta é o desgaste devido ao atrito entre as grades espaçadoras e as varetas, denominado como *fretting corrosion*, que também é conhecido como corrosão por atrito. Ocorre, geralmente, devido às vibrações nas varetas combustíveis que geram atrito entre esses tubos e as grades espaçadoras, fazendo com que ocorram novas superfícies do metal em contato com a água do sistema primário. A ação de controle mais adequada é a substituição da vareta danificada [65].

2.9.3. Fragilização pelo hidrogênio

2.9.3.1. Absorção de hidrogênio

O processo de absorção do hidrogênio se divide em quatro etapas: adsorção física do gás H_2 na superfície metálica, dissociação do H_2 , absorção através da superfície e difusão dentro do metal [66]. Os átomos que penetraram no material tendem a se concentrar ao redor de imperfeições cristalinas, como discordâncias, lacunas, contornos de grão e partículas de segunda fase, que funcionam como sítios aprisionadores desse elemento. Abaixo do limite de solubilidade, o hidrogênio causa endurecimento por solução sólida, pois existe uma grande diferença entre os raios atômicos do H (25 pm) e do Zr (155 pm), porém, acima do limite de solubilidade, ocorre precipitação de hidretos e fragilização do mesmo. A Figura 12 mostra o processo de absorção do hidrogênio pelo metal.

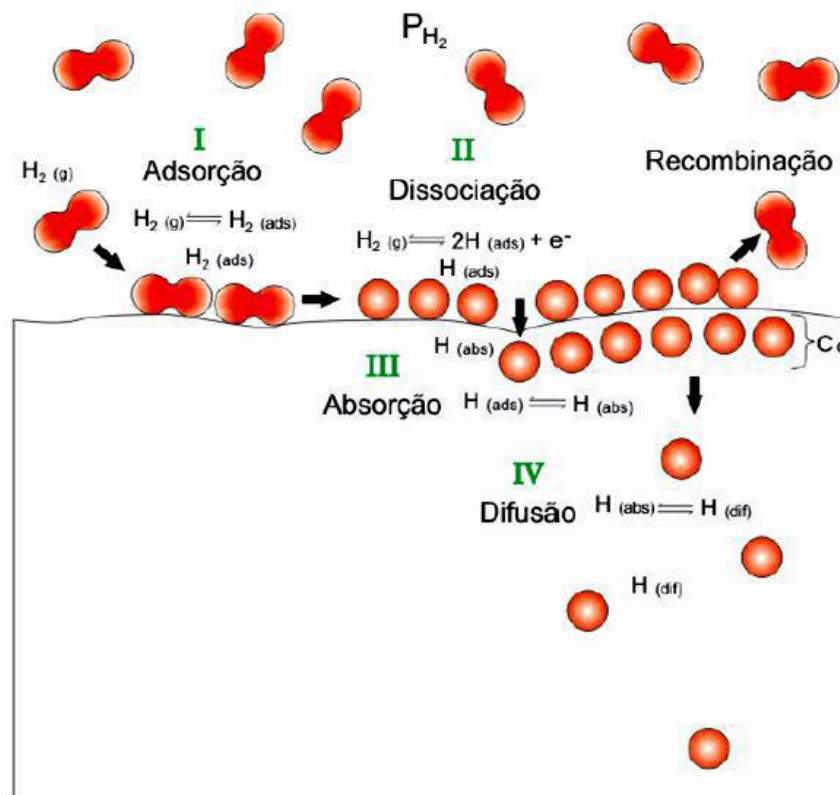


Figura 12. Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa ([32] apud [67]).

A difusividade (D) ou coeficiente de difusão representa a facilidade com que um soluto consegue se deslocar em um solvente em uma dada temperatura. A Equação 2 mostra o valor da difusividade do hidrogênio no zircônio puro, sendo que “T” é a temperatura e “R” é a constante universal dos gases [28]:

$$D = 2,17 \times 10^{-7} \exp(-8380/RT) \text{ m}^2/\text{s} \quad (2)$$

É reportado que os valores experimentais da difusividade do hidrogênio nas ligas de zircônio têm sido maiores que os valores teóricos calculados, o que indica que existem fatores que favorecem a difusão, como a presença de precipitados intermetálicos e discordâncias na matriz da liga [68].

2.9.3.2. Efeitos do hidrogênio

O hidrogênio é o menor e mais abundante elemento químico encontrado na natureza, sendo responsável por diversos fenômenos quando interage com metais, como por exemplo, a fragilização por hidrogênio [66,69,70], contaminação dos metais durante a fabricação ou em serviço [71] e reação química de formação de hidretos [72].

Quando o percentual de hidrogênio ultrapassa o limite de solubilidade da liga, ocorre a precipitação de hidretos. Como estes possuem parâmetro de rede maior do que a matriz, são criadas regiões de tensões que podem acabar gerando trincas para alívio de tensões. A principal consequência da precipitação de hidretos é a perda de ductilidade do material, sendo este fenômeno já reportado na literatura [73] como responsável pela fratura frágil em ligas de zircônio.

A degradação das propriedades mecânicas não depende somente da concentração de hidrogênio, mas também da sua distribuição, morfologia e da orientação dos hidretos em relação à tensão aplicada [15]. Os hidretos podem ser formados em duas direções nas varetas combustíveis: os radiais e os circunferenciais, como mostra a Figura 13.

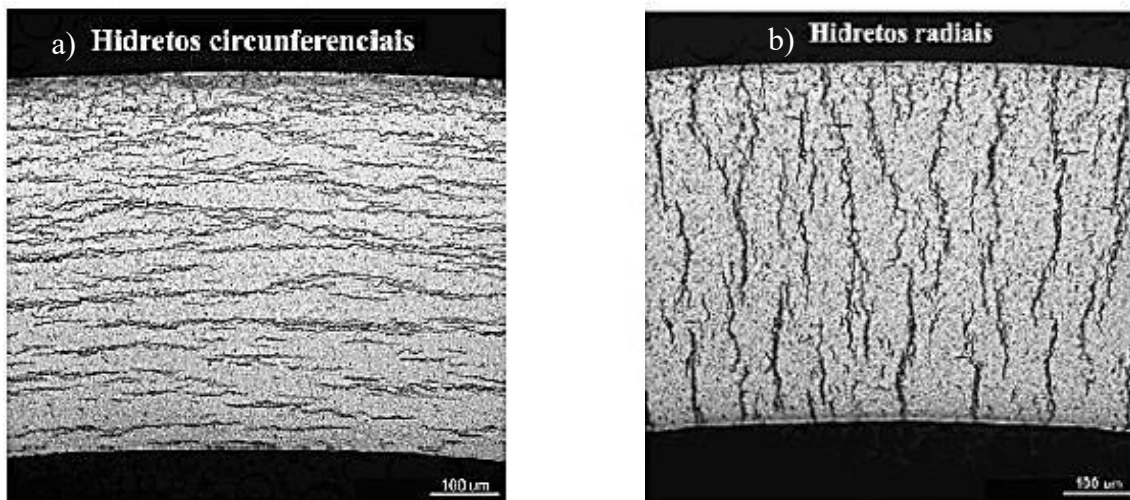


Figura 13. Orientações de hidretos na liga Zircaloy-4 a) circunferenciais e b) radiais (Adaptado de [74]).

Nas condições em que operam as varetas é inevitável a absorção de hidrogênio, sendo estratégico induzir a formação de hidretos na direção circunferencial, visto que se evita o crescimento do mesmo pela espessura do tubo. Na direção radial, as trincas partem dos hidretos e se propagam pela espessura do material, levando a exposição do material físsil ao líquido refrigerante. Para induzir a formação de hidretos na direção circunferencial deve-se utilizar métodos de conformação mecânica e tratamentos térmicos controlados para sua fabricação, determinando então, a textura cristalográfica da liga.

Uma falha ocasionada pelo hidrogênio é o trincamento retardado induzido por hidretos, sendo um mecanismo de crescimento sub-crítico de trinca dependente do tempo e comum ao zircônio e a outras ligas formadoras de hidretos. Esse processo começa quando o hidrogênio que se encontra em solução sólida vai se difundindo pela matriz até chegar na parte plástica da ponta da trinca, que acaba precipitando como um hidreto frágil. Quando os precipitados chegam em uma condição crítica, que estão relacionados ao tamanho e ao fator de intensidade de tensões K_I , eles irão se romper por clivagem e a trinca se propaga em uma distância de aproximadamente igual ao do próprio comprimento do hidreto [44]. Posteriormente, a trinca atinge a interface com a matriz dúctil, cessando o seu crescimento. Devido à difusão de outros átomos de hidrogênio que estão em solução sólida na matriz, teremos a precipitação desses novos hidretos na parte plástica da ponta da trinca, recomeçando todo o processo até que a trinca atinja um comprimento crítico que irá levar à falha do material. Esse processo está esquematizado na Figura 14.

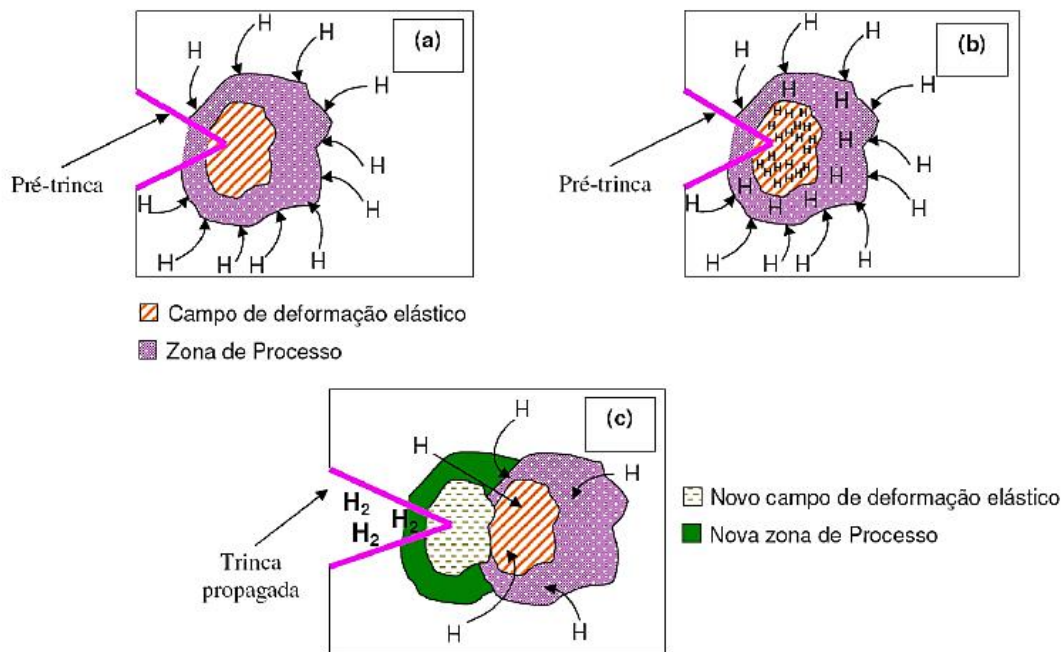


Figura 14. (a) Difusão do hidrogênio para a zona plástica de uma trinca pré existente; (b) Precipitação de hidretos frágeis na ponta da trinca; (c) Propagação da trinca e precipitação de hidretos na ponta da trinca propagada ([15] apud [75]).

Existem três diferentes estágios para o fenômeno de trincamento retardado induzido por hidretos, visto que qualquer mecanismo estável de trinca possui uma dependência

com a taxa de crescimento da trinca em relação ao fator intensidade de tensão aplicado no material [76]. A Figura 15 mostra esquematicamente os três estágios do processo. São eles [77]:

- Estágio I: Para valores de K_I logo acima de K_{IH} , teremos uma taxa de crescimento de trinca muito sensível e aumenta muito para qualquer aumento de K_I . Para valores abaixo de K_{IH} não teremos crescimento de trinca;
- Estágio II: A taxa de crescimento de trinca se torna constante, ou seja, independente de K_I ;
- Estágio III: A velocidade de crescimento de trinca aumenta abruptamente, levando a trinca a um crescimento instável. Teremos a fratura do material quando K_I ultrapassar o valor de K_{Ic} .

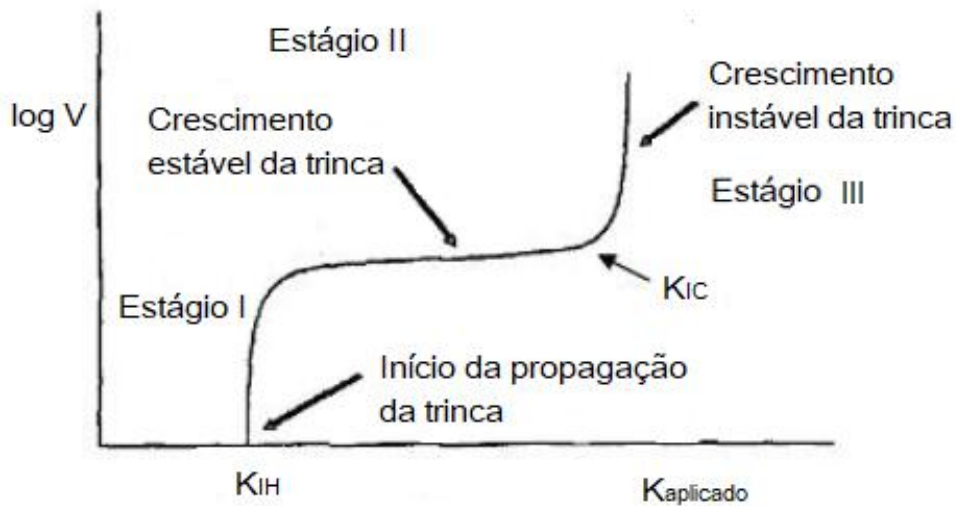


Figura 15. Representação esquemática da relação entre a taxa de propagação da trinca e o fator de intensidade de tensão K_I aplicado (Adaptado de [77]).

2.10. Localização do Hidrogênio nas Ligas

O hidrogênio pode se encontrar na estrutura da liga em diferentes formas, como por exemplo, em solução sólida, sob a forma atômica ou ligado a defeitos, exercendo pressões internas, interface entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica H^+ e formando gás H_2 ou CH_4 . Todos esses possíveis locais são sítios aprisionadores de hidrogênio, ou seja, locais de alta energia que atraem o hidrogênio para uma redução na energia livre total do sistema [66]. Alguns exemplos são as lacunas, discordâncias, contornos de grão, vazios, inclusões, impurezas e precipitados.

A Figura 16 mostra uma possível configuração energética do hidrogênio se difundindo na rede e sendo aprisionado na mesma. Pode-se observar que um sítio aprisionador possui um comportamento semelhante a um poço energético, visto que o hidrogênio só conseguiria sair se superasse essa barreira energética [78].

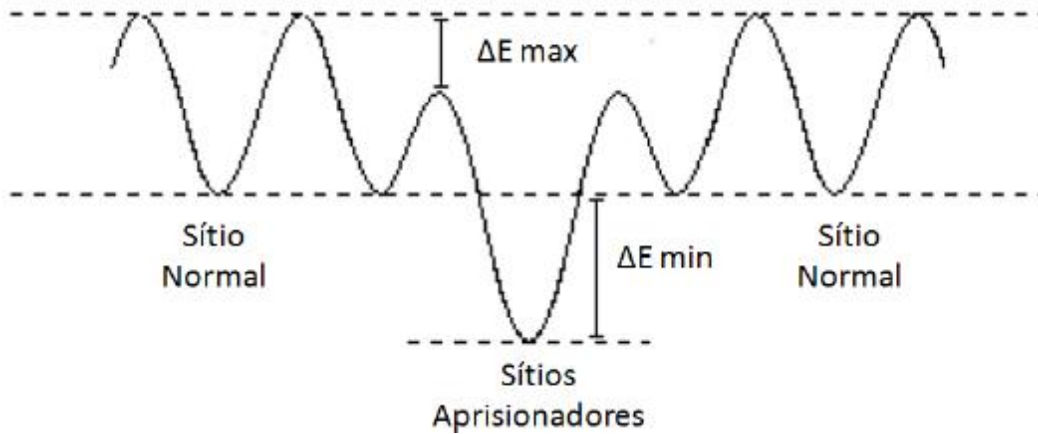


Figura 16. Esquema simplificado da distribuição de energia potencial entre H-Me próximo de um sítio aprisionador ([32] apud [66]).

2.11. Sistema Zr-H

Podemos obter diferentes fases estáveis no sistema Zr-H que dependem do teor de hidrogênio e da temperatura. A estabilidade das fases é afetada pela dissolução de hidrogênio, sendo este β -estabilizador. A Figura 17 mostra o diagrama de fases entre esses dois elementos.

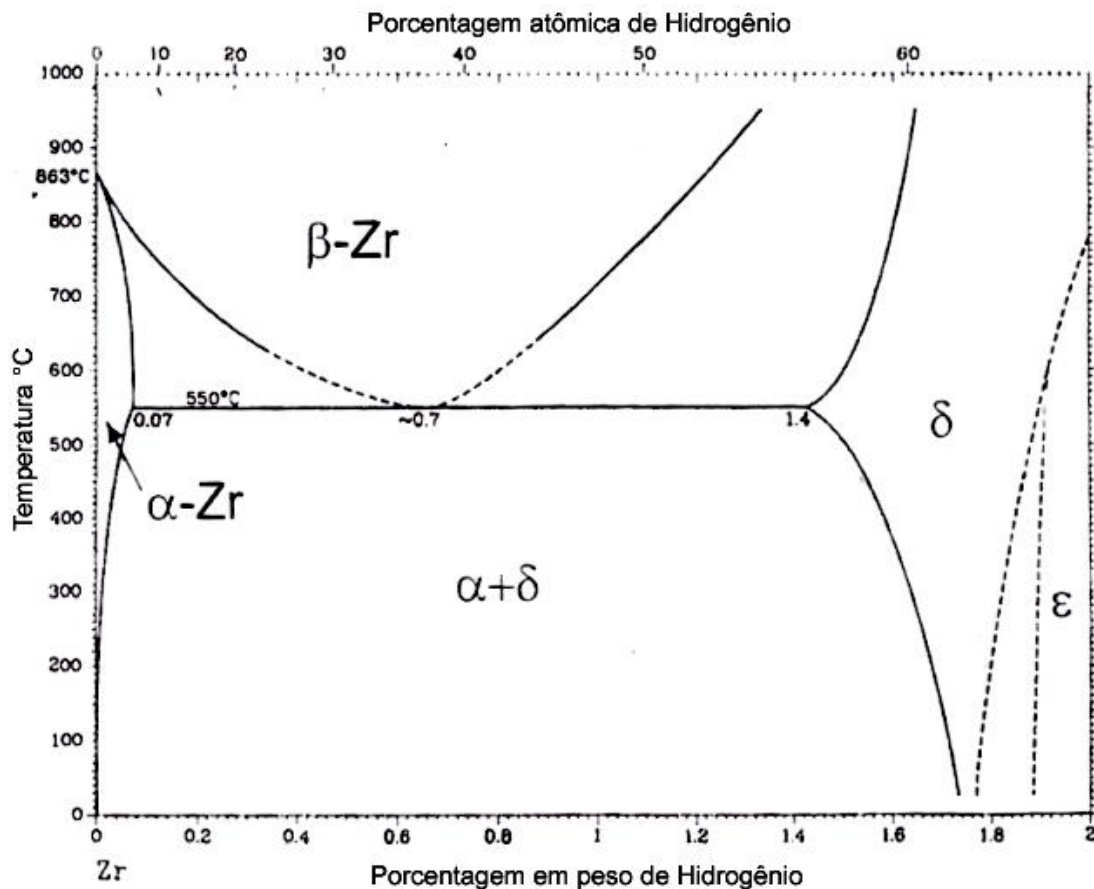


Figura 17. Diagrama de fases Zr-H (Adaptado de [79]).

Ao analisar o diagrama de fases, pode-se observar que em temperaturas abaixo de 500°C as fases em equilíbrio são [70, 80]:

- Zr- α , de estrutura HC, com o hidrogênio em solução sólida na matriz, se acomodando nos sítios intersticiais da matriz de Zr;
- Hidreto- δ , $ZrH_{1,5}$ até $ZrH_{1,66}$ de estrutura CFC e inicialmente precipitando como plaquetas de Zr- α ;
- Hidreto- ϵ , $ZrH_{1,66}$ até ZrH_2 , de estrutura TFC, vindo de uma transformação martensítica a partir do hidreto- δ . Acima de H/Zr igual a 1,8 inicia-se uma transformação de δ para ϵ , e com H/Zr igual a 1,9. A fase ϵ se estende até a estequiometria ZrH_2 .

Como pode ser visto, a solubilidade do hidrogênio é muito limitada em ligas de zircônio, sendo inferiores a 1 ppm na temperatura ambiente e cerca de 80 ppm a 300°C. Ou seja, é inevitável a precipitação de hidretos em ligas de zircônio com aplicação nuclear [33]. É estabelecido que para ligas de zircônio de alta pureza (>99,9%) o hidreto- γ é a fase predominante e estável, sendo observado um comportamento semelhante nas ligas Zr-2,5Nb [70], o que pode ser justificado pelo fato do nióbio ser um elemento β -estabilizador. Para ligas de zircônio de baixa pureza (<99,8%), a fase hidreto- γ é metaestável e, em geral, esse hidreto não é uma fase em equilíbrio em presença de elementos α -estabilizadores [81].

2.12. Fusão e Processamento das Ligas Industriais

Inicialmente são formados briquetes através da compactação dos elementos de liga desejados e o zircônio esponja [82]. Depois, esses briquetes são soldados para a formação de um eletrodo consumível que posteriormente é fundido em um forno elétrico a arco sob vácuo com cadinho de cobre refrigerado. Durante a fusão, campos eletromagnéticos são utilizados para agitar o banho metálico e reduzir as segregações. São realizadas co-fusões e refusões com o objetivo de melhorar a homogeneização da composição química.

O processamento termomecânico é uma das etapas mais importantes para determinar a microestrutura, textura cristalográfica, tamanho de grão, distribuição dos precipitados e consequentemente, as propriedades mecânicas, resistência à corrosão e a precipitação de hidretos. Por isso, essa etapa deve ser feita de forma cuidadosa para garantir as propriedades desejadas para sua aplicação [83].

A Figura 18 mostra a rota de processamento termomecânico, em geral, das ligas comerciais [48].

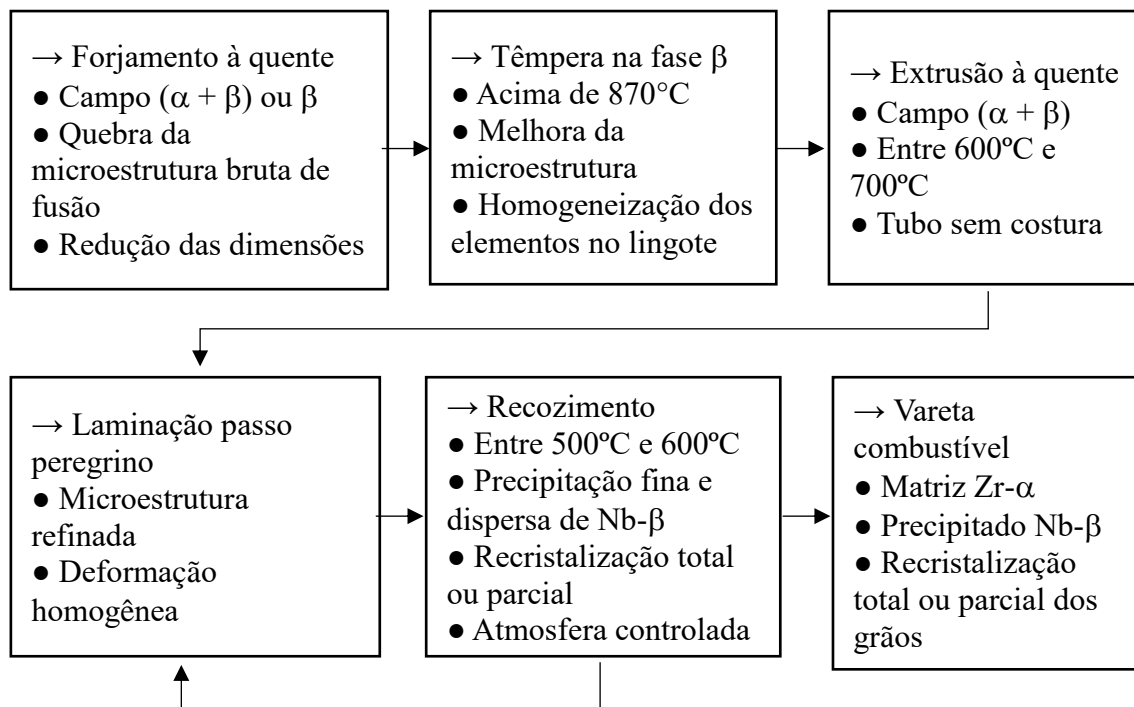


Figura 18. Rota de processamento termomecânica convencional para ligas comerciais (Adaptado de [48]).

O processamento mecânico começa com o forjamento na fase β , com uma temperatura em torno de 1050°C , ou a temperaturas mais baixas no campo $\alpha+\beta$. Devido à alta reatividade da liga, deve-se evitar altas temperaturas no processo de forjamento para tarugos com diâmetro entre 10 e 25 cm e de 10 cm para placas. O principal objetivo dessa etapa é a quebra da microestrutura bruta de fusão, visto que ocorrem os processos de recuperação e recristalização durante o forjamento à quente. Em seguida, o material é cortado em comprimentos menores e é feito um furo central em cada um destes [38].

A próxima etapa consiste em uma têmpera na fase β (CCC) com uma temperatura acima de 870°C e utilizando a água como meio de resfriamento, sendo que o objetivo dessa etapa é garantir a completa dissolução dos elementos de liga na fase β . Para não alterar a microestrutura da liga, os próximos tratamentos térmicos não devem ultrapassar a temperatura de transição entre as fases α e β [38]. Como resultado, temos um produto de grãos pequenos e microestrutura refinada para uma melhoria nas propriedades mecânicas. Para a remoção dos defeitos superficiais é realizado uma usinagem na parede externa do tubo, sendo chamado de TREX.

Em seguida, ocorre uma extrusão a quente realizada no campo $\alpha+\beta$ entre as temperaturas de 600 e 700°C , para a obtenção de um tubo sem costura. É de extrema importância o controle da temperatura, da taxa de deformação e razão de extrusão para garantir o controle das frações volumétricas das fases α e β , para que a microestrutura fibrosa gere a textura cristalográfica final bem controlada [29].

Tem-se uma laminação por passo peregrino, onde o material vai passar por cilindros e uma matriz central para redução do diâmetro e da espessura da parede, mantendo o furo central [84]. As reduções dessas dimensões podem variar entre 25 a 75% e a utilização dessa laminação com recozimentos intermediários permite o desenvolvimento de uma microestrutura mais complexa e uniforme [38].

Por último, é feito um recozimento onde a temperatura pode variar de 500 a 650°C com duração de 1 até 6 horas, com objetivo de melhorar a microestrutura da liga. Se for utilizado temperaturas abaixo de 575°C teremos grãos alongados de fase (Zr- α + Nb- β). Com temperaturas mais baixas, como 500°C por 6 horas, a recuperação é evidenciada pela presença de contornos de sub-grãos. Utilizando temperaturas mais elevadas por um período mais curto, como 600°C por 1 hora, é obtida uma microestrutura totalmente recristalizada com a presença de grãos equiaxiais de fase Zr- α com Nb- β nos contornos de grão. Para evitar a oxidação da liga, o recozimento é feito em atmosfera controlada em todos os casos citados [38].

Com o objetivo de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas das ligas, a temperatura do último tratamento térmico pode ser reduzida para evitar a recristalização completa, ou seja, irá ocorrer apenas o alívio de tensão no material com uma temperatura final máxima de 475°C. A caracterização dessa microestrutura se dá por grãos alongados e uma alta densidade de discordâncias. Como consequência, a ductilidade será maior do que o material trabalhado a frio e terá maior resistência à corrosão, explicado pela formação de uma camada de óxido [80].

3. Materiais e Técnicas Experimentais

3.1. Materiais

São propostas 3 composições de ligas inéditas a base de Zr-Nb-Mn (% p.):

- Liga A: Zr-0,8Nb-0,2Mn
- Liga B: Zr-0,9Nb-0,1Mn
- Liga C: Zr-0,6Nb-0,4Mn

Após o processamento termomecânico, os requisitos finais para a liga são: matriz de Zr- α com finos e dispersos precipitados de Nb- β contendo manganês em solução sólida. As características dos elementos utilizados para a produção dos lingotes se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos elementos utilizados na produção das ligas.

Elemento	Fornecedor	Forma	Pureza (%)
Zr	INB	Brita	99,99
Nb	CBMM	Fitas	99,70
Mn	Merck	Pó (compactado)	99,00

3.2. Métodos Experimentais

3.2.1. Fusão das Ligas

Nesta etapa, foram produzidos lingotes de aproximadamente 60 g. A quantidade de cada elemento utilizado para a fusão da carga nas três ligas estão na Tabela 3.

Tabela 3. Massa dos elementos utilizados para a produção das ligas.

Liga	Elemento	Massa (g)
A	Zr	59,4
	Nb	0,48
	Mn	0,12
B	Zr	59,4
	Nb	0,54
	Mn	0,06
C	Zr	59,4
	Nb	0,36
	Mn	0,24

Para a fusão das ligas, foi utilizado um forno a arco elétrico Buhler modelo AM-VARIO 400 com atmosfera de argônio comercial presente no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da COPPE/UFRJ, como mostra a Figura 19.



Figura 19. Forno à arco elétrico Buhler AM-VARIO 400.

3.2.2. Processamento Termomecânico

Após a fusão, os lingotes foram submetidos à rota de processamento termomecânico descrita na Figura 20.

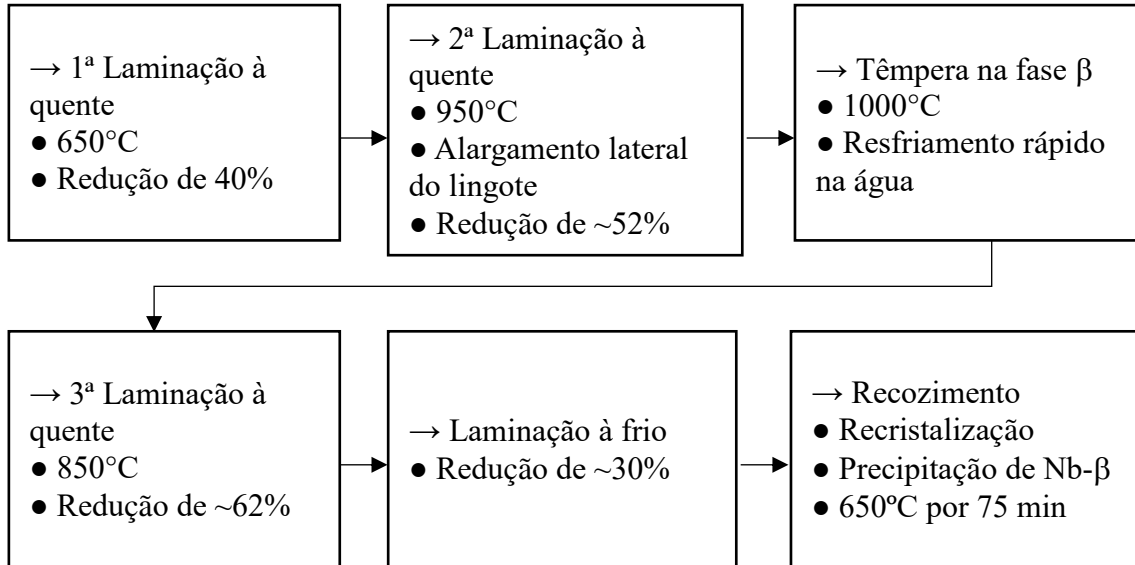


Figura 20. Fluxograma do processamento termomecânico.

As etapas de laminação foram realizadas no Laboratório de Tratamento Termomecânico do DEMM da COPPE/UFRJ utilizando o laminador FENN 150 – HARTFORD, CONN, HORSBURGH E SCOTT. No tratamento térmico de recozimento foi utilizado o forno tubular de três zonas com sistema de vácuo do Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT). As Figuras 21 e 22 mostram esses dois equipamentos.



Figura 21. Laminador utilizado no processamento mecânico.



Figura 22. Forno utilizado para o tratamento térmico.

O detalhamento de cada etapa do processamento termomecânico está apresentado a seguir.

3.2.2.1. Simulação do Tempo de Encharque

Foram realizadas simulações no software DeformTM-3D do PROPMEC para a determinação do tempo necessário de permanência dos lingotes no forno em cada etapa. Em função das ligas propostas neste trabalho possuírem um teor baixo de adição de elementos de liga, os cálculos foram realizados considerando os dados do zircônio puro, para fins de simplificação. Foram utilizadas as equações de condução e convecção com as dimensões de cada chapa para os tratamentos térmicos.

A Figura 23 mostra o gráfico $T \times t$ da simulação referente ao aquecimento para a 1ª etapa de laminação à quente. A linha contínua vermelha indica o tempo necessário para que o centro do lingote alcance a temperatura desejada. Como, nessa laminação, a temperatura objetivada é de 650°C, são necessários 1200 segundos de acordo com os resultados da simulação.

Foram feitas simulações similares para todas as outras etapas de laminações à quente, alterando as dimensões do lingote e a temperatura desejada. Os resultados embasaram os tempos de encharque para as demais etapas de laminação.

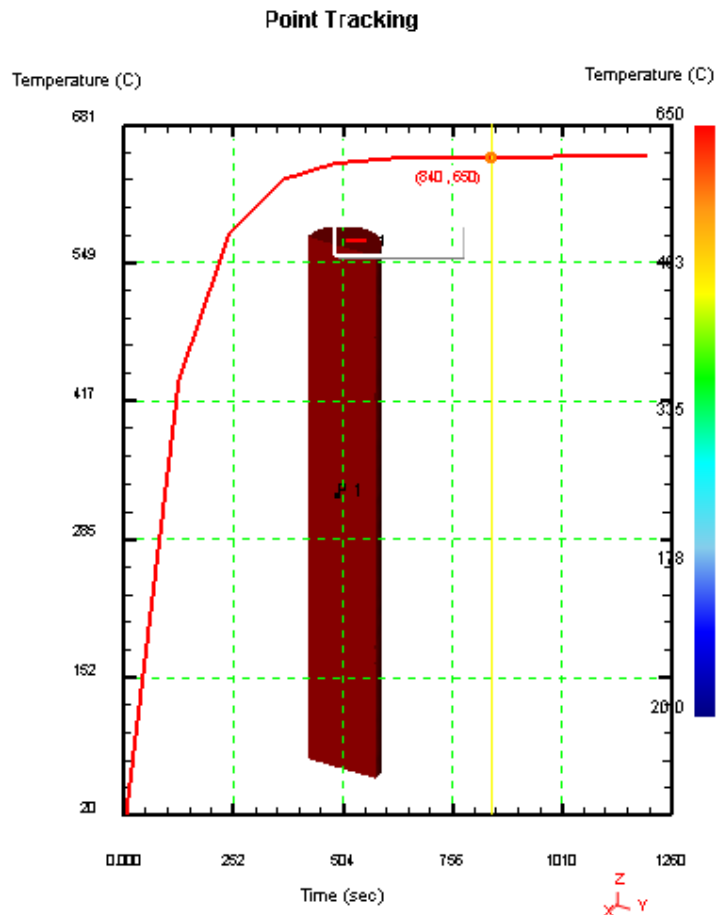


Figura 23. Simulação do tratamento térmico da 1ª laminação à quente.

3.2.2.2. Descrição do Processo de Conformação

Primeiramente, os lingotes foram laminados à quente na direção longitudinal com o objetivo de quebrar a microestrutura bruta de fusão, usando uma temperatura no forno de 650°C por 20 minutos. As três ligas tiveram um grau de redução de 40% e foram realizados 2 passes com reduções de 2 mm cada.

A segunda etapa consistiu em aquecer previamente as amostras na temperatura de 950°C por 12 minutos e, posteriormente, foram laminadas na direção transversal com o objetivo de alargamento lateral dos lingotes, visando a obtenção de mais corpos de prova para os ensaios de tração. Foram necessários 4 passes, com reduções de 2; 1,5; 1 e 0,8 mm para a obtenção de lingotes com 3,6 mm de espessura, obtendo um grau de redução em torno de 52%. Foi feita uma têmpera na fase β na temperatura de 950°C com resfriamento na água para garantir a homogeneização do lingote laminado.

Com o objetivo de melhorar a microestrutura do material, a chapa foi previamente aquecida a 850°C por 15 minutos e laminada à quente para obtenção um grau de redução em torno de 62%, sendo necessário 4 passes com reduções de 1,6; 0,9; 0,3 e 0,1 mm. Em função da limitação do equipamento e da cedagem dos rolos, foram necessários 9 passes

de pequenas reduções para a obtenção de chapas com aproximadamente 1 mm de espessura, com graus de reduções de 30%.

3.2.2.3. Recozimento

A última etapa do processamento termomecânico consistiu na realização de um tratamento térmico para a obtenção de uma microestrutura com grãos recristalizados e formação de precipitados de Nb- β . O forno foi acoplado a um sistema de vácuo para evitar a oxidação das amostras, impedindo a retirada das mesmas após o tratamento térmico. Com isso, o resfriamento foi feito no interior do forno.

Para adequar o tempo de tratamento térmico ao praticado na literatura [33], que considera o resfriamento na temperatura ambiente, as condições utilizadas neste trabalho foram 650°C por 75 minutos para o forno em questão, com as taxas de aquecimento e resfriamento apresentadas na Figura 24.

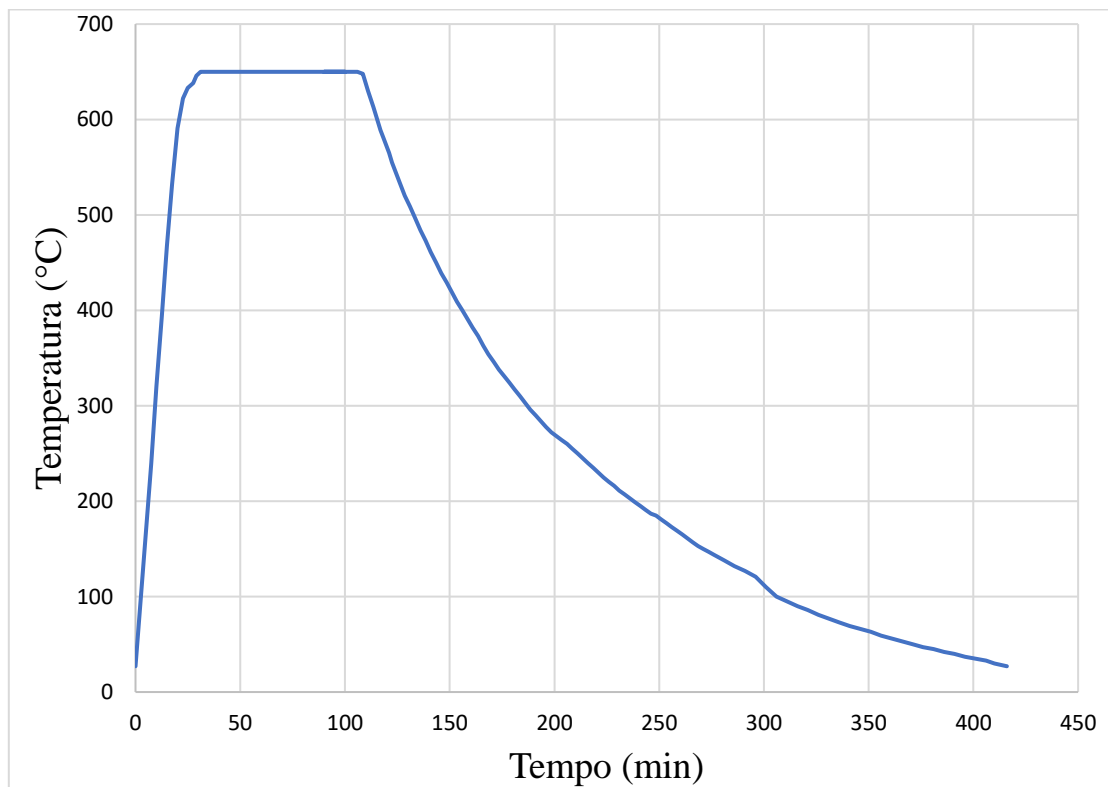


Figura 24. Gráfico da T x t do forno no tratamento de recozimento.

3.3. Caracterização

3.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Para identificação das fases presentes nas ligas após a fusão e após o processamento termomecânico foi realizado o ensaio de difração de raios-X. As amostras foram cortadas e lixadas até a lixa de SiC 1200 μm para a remoção da camada de óxido e melhorar o acabamento superficial, limpas com acetona e secadas com soprador térmico.

Foi utilizado um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Discover com detector Linx-Eye XE do Núcleo Multiusuário de Microscopia com radiação de cobre $\text{Cu-K}\alpha$, cujo o comprimento de onda é 1,5457 Å . As condições de ensaios foram: varredura contínua no intervalo 20 a 90° com passo de 0,02° e velocidade de 2°/min. Todos os resultados de difração foram comparados com os difratogramas existentes no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [85].

3.3.2. Ensaio de Tração

Os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas das ligas foram avaliados através do ensaio de tração uniaxial em amostras com a presença desse elemento e sem a sua presença, sendo utilizada a máquina EMIC 100 kN do Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) da COPPE/UFRJ. Foram feitos 4 ensaios de tração para cada liga na condição sem hidrogênio e 3 ensaios na condição com hidrogênio. A taxa de deformação foi de 0,15 mm/min em todos os ensaios e a Figura 25 mostra o equipamento utilizado para os ensaios.



Figura 25. Máquina de tração EMIC 100 kN.

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram cortados por eletroerosão de acordo com a norma ASTM E8-15 [33]. A Figura 26 mostra as dimensões do corpo de prova.

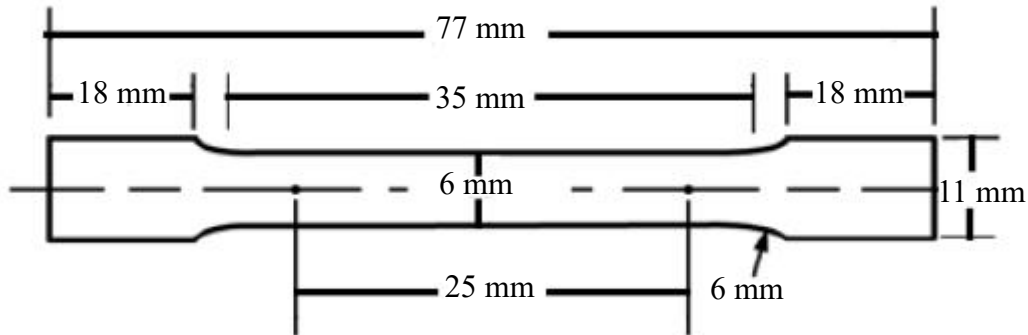


Figura 26. Corpo de prova para ensaio de tração segundo a norma ASTM E8-15 [33].

Para a hidrogenação eletrolítica dos corpos de prova para ensaio de tração, amostras das três ligas foram lixadas até a lixa SiC 2500 μm e polidas com uma solução de alumina com 10% oxálico (20 mL de alumina + 80 mL H_2O + 10 g ácido oxálico) na região útil do corpo de prova, sendo que as amostras foram padronizadas com 0,5 mm de espessura. Posteriormente, procedeu-se a hidrogenação eletrolítica usando uma corrente de 0,03 A por 72 horas com solução de hidróxido de lítio 0,01 mol/L.

Para a determinação dos parâmetros da hidrogenação, foram utilizadas as Equações 3 e 4 [65,86], sendo “J” a densidade de corrente; “i” a corrente; “A” a área superficial do corpo de prova em contato com a solução; “t” o tempo de hidrogenação; “L” a espessura da amostra e “D” o coeficiente de difusão do hidrogênio no material.

$$J = i/A \quad (3)$$

$$t = L^2/(2xD) \quad (4)$$

Foi utilizado o coeficiente de difusão experimental do hidrogênio em ligas de zircônio [32] na temperatura de 320°C e foi usado a Equação 2 [15] para o cálculo desse coeficiente na temperatura ambiente, visto que a hidrogenação eletrolítica foi feita nessa temperatura. O objetivo da hidrogenação era que as amostras absorvessem mais hidrogênio do que seu limite de solubilidade, ocorrendo a precipitação de hidretos de zircônio.

3.3.3. Microscopia Ótica

Para analisar o tamanho, morfologia, orientação e distribuição dos hidretos nas ligas, amostras hidrogenadas foram cortadas e embutidas em baquelite para a análise na seção transversal. A preparação consistiu em lixamento até a lixa SiC de 2500 μm com posterior polimento com solução de alumina com 10% oxálico (20 mL de alumina + 80 mL H_2O + 10 g ácido oxálico).

A quantificação dos hidretos foi realizada com o objetivo de analisar comparativamente a quantidade de hidretos observados nas três ligas. Foram utilizadas 3 micrografias com aumento de 25x e foi aplicada uma grade composta por linhas equidistantes na horizontal e na vertical, com dimensões de 5 mm de comprimento e 0,4 mm de largura. Foram quantificados manualmente os pontos que eram interceptados por hidretos, gerando valores descritos pela razão:

$$\% \text{ hidretos} = \text{pontos interceptados} / 10 \text{ pontos}$$

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura das amostras tracionadas com e sem hidrogênio foram observadas através do MEV. Foram utilizados dois microscópios para esta análise: JEOL JSM 6460 e o TESCAN S8000, ambos do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ e com voltagem de 20 kV no modo de elétrons secundário.

4. Resultados e Discussão

4.1. Fusão

Para retirar possíveis impurezas das britas de zircônio, esse elemento foi submerso em acetona PA e colocado numa máquina de ultrassom. Em seguida, o material foi secado com soprador térmico para minimizar sua oxidação.

Foi introduzido o pó compactado de manganês no centro do cadinho e inserido os fios finos de nióbio de forma homogênea por todo o comprimento do mesmo, sendo este cadinho resfriado a água. Em seguida, o cadinho foi completado com zircônio e foi inserida uma moeda desse elemento em outro cadinho. Essa disposição da carga no forno foi utilizada para minimizar possíveis perdas do manganês e do nióbio, sendo que qualquer alteração na quantidade de elemento de liga modificaria drasticamente as composições estudadas. A Figura 27 mostra a preparação da carga.

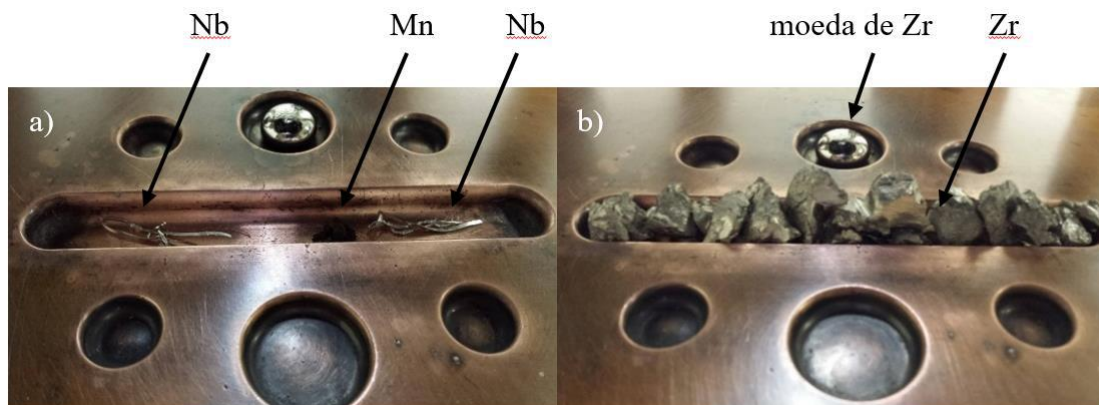


Figura 27. a) Disposição do Nb, Mn e moeda de Zr e b) cadinho preparado para a fusão.

Após o fechamento da câmara, foi realizado vácuo com uma bomba mecânica para a retirada de oxigênio. Na sequência, foram realizadas três purgas com argônio comercial, sendo que no final da última, foi inserido esse gás inerte a uma pressão de 1100 mbar para a realização do processo de fusão.

A primeira etapa consistiu na fusão da moeda de zircônio para capturar o oxigênio remanescente na câmara. Após o resfriamento da moeda procedeu-se a fusão da carga. Para garantir a homogeneização da composição ao longo do lingote foram realizadas 5 refusões, sendo que, em cada refusão, o lingote foi girado em 180° com um manipulador de amostra, ou seja, não foi necessário a abertura da câmara. A amperagem utilizada variou entre 90 e 200 A.

No final do processo de fusão, foram obtidos três lingotes com espessura média de 10 mm, 9 cm de comprimento, 1,4 cm de largura e massa aproximada de 60 g. A Figura 28 mostra o lingote da Liga A após a fusão.



Figura 28. Lingote da liga A após a fusão.

Posteriormente, os lingotes foram repesados para verificar se ocorreu perda de massa durante o processo. As variações foram inferiores a 1% em todos os lingotes e o aspecto superficial não apresentava trincas e nem áreas aparentemente não solubilizadas, mas apresentava algumas regiões com coloração dourada indicando a presença de uma fina camada de óxido.

4.2. Processamento Termomecânico

O processamento termomecânico projetado foi executado em todas as três ligas, o aspecto superficial foi considerado satisfatório, sem a presença de trincas centralizadas e apenas poucas trincas laterais, o que permitiu o aproveitamento de quase toda a chapa para a obtenção de corpos de prova para o ensaio de tração. A Figura 29 apresenta as imagens do lingote laminado da liga A após algumas etapas da conformação.

Diversos tipos de processamento têm sido propostos para ligas de zircônio para aplicação nuclear [15,26,33,48]. O desempenho no processamento mecânico das ligas deste estudo é comparável ao desempenho obtido por Oliveira [33] ao processar ligas de zircônio comerciais em condições semelhantes. A liga A já havia sido testada por Ribeiro [48] em condições de processamento mais severas (laminação a frio com grau de redução de 80%) ainda apresentando boa conformabilidade, o que indica que o manganês e o nióbio, para os teores adicionados, permitem a conformação do material sem a formação de defeitos volumétricos que impeçam a utilização do produto.

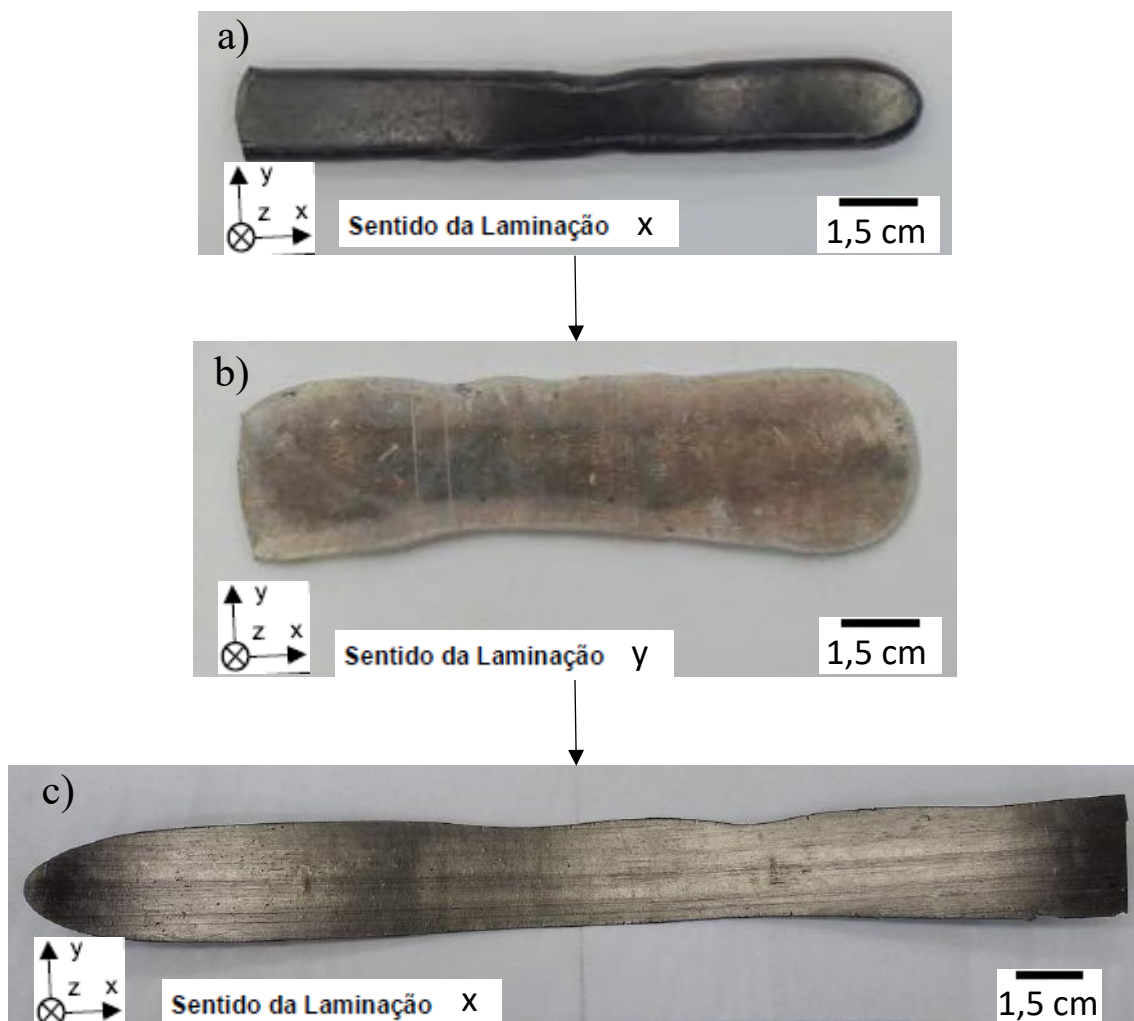


Figura 29. Liga A após as etapas: a) 1ª laminação à quente; b) 2ª laminação à quente e c) todo o processamento termomecânico.

4.3. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 30 apresenta os difractogramas das três ligas após a fusão e após todo o processamento termomecânico.

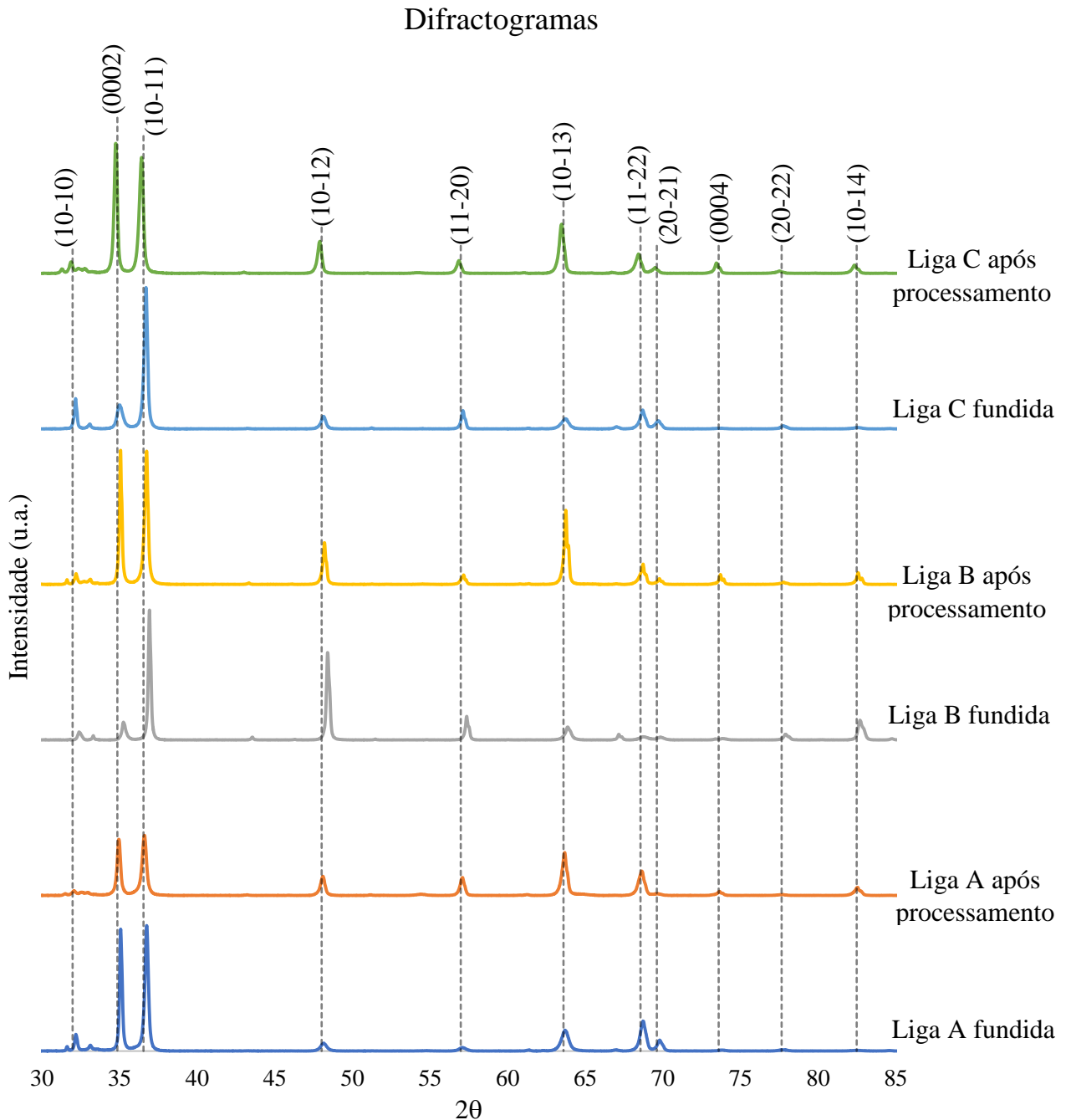


Figura 30. Difractogramas com os planos característicos da fase Zr- α .

Em todos os casos, observa-se a existência da fase Zr- α predominante (picos de maior intensidade). A baixa fração volumétrica do precipitado Nb- β geralmente obtida em tratamentos térmicos nos tempos e temperaturas utilizados neste trabalho, não permitem a sua identificação através desta técnica, conforme descrito anteriormente por [33,48,87].

Comparando os difractogramas nas duas condições, é possível reparar nas ligas B e C um aumento da intensidade do pico basal (0002) e uma diminuição do pico (10-11) após o processamento termomecânico, efeito desejável para a precipitação de hidretos circunferenciais, de acordo com Cheadle *et al.* [87]. Entretanto, na liga A, a intensidade do pico basal (0002) já era superior ao pico (10-11) após a fusão, indicando que já existia uma textura cristalográfica. A existência de uma matriz hexagonal compacta em ligas com alto teor de zircônio também é observada em ligas comerciais analisadas por Pushilina *et al.* [88], Chun *et al.* [89] e Béchade *et al.* [90].

4.4. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração uniaxiais foram realizados nas três ligas nas condições com e sem hidrogênio. A análise das curvas mostra que, para todas as composições, as ligas experimentam uma deformação plástica considerável.

As propriedades mecânicas das ligas analisadas são influenciadas pela microestrutura e pelos mecanismos de endurecimento. A literatura indica [29,50] que a presença de nióbio gera endurecimento por precipitação e a adição de manganês induz endurecimento por solução sólida, portanto, analisando os resultados da Tabela 4, a liga B foi a que apresentou maior limite de escoamento, enquanto que a liga A teve melhores resultados do limite de resistência e ductilidade. A liga C apresentou limite de escoamento e alongamento inferiores às outras duas ligas estudadas.

Tabela 4. Propriedades mecânicas sem hidrogênio.

Sem hidrogênio				
Liga	σ_{LE} (MPa)	σ_R (MPa)	σ_{LE}/σ_R	Alongamento (%)
A	278 \pm 4	455 \pm 34	0,61	23 \pm 4
B	285 \pm 24	437 \pm 16	0,65	19 \pm 7
C	254 \pm 20	447 \pm 47	0,57	18 \pm 5
Zr-1Nb [26]	274	370	0,74	41
Zr-1Nb [27]	209	380	0,55	35
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [33]	411	479	0,86	20,4
Zr-0,8Nb-0,2X [93]	400	638	0,63	18

Yang *et al.* estudaram [91] ligas binárias de Zr-Nb e foi observado que quanto maior a adição de nióbio maior será a melhora nas propriedades mecânicas, principalmente pelo refino dos grãos após o recozimento e pelo aumento da eficiência dos precipitados de Nb- β . O processo de endurecimento por solução sólida também aumenta com o incremento da quantidade desse elemento, porém, é muito menos efetivo do que o aumento causado pelo endurecimento por precipitação.

A literatura [49] indica que o manganês induz maior tempo necessário para precipitação, visto que ele diminui a difusão dos demais elementos de liga. Espera-se que a adição de manganês retarde a precipitação de Nb- β . O processo de endurecimento por solução sólida do manganês tende a ser mais efetivo do que o endurecimento por solução sólida do nióbio, visto que a diferença de raio atômico entre o Zr e Mn é maior [92].

A liga A apresentou um comportamento muito similar com as ligas comerciais. Quando comparada as ligas Zr-1Nb, estudadas por Neogy *et al.* [26] e Nikulina [27], a liga A obteve valores superiores de limite de escoamento e limite de resistência, entretanto, obteve valores inferiores de ductilidade. Deve-se citar que essas duas literaturas [26,27] utilizaram tubos nos ensaios de tração.

Com relação as ligas Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe estudada por Oliveira [33] e a Zr-0,8Nb-0,2X estudada por Bertolo [93], a liga A apresentou maior ductilidade, porém, valores inferiores de limite de escoamento e limite de resistência. A Tabela 5 apresenta os requisitos na norma ASTM B351-13 [94] para as propriedades mecânicas de tubos nas ligas de Zr-Nb com aplicação nuclear.

Tabela 5. Requisitos das propriedades mecânicas de ligas de zircônio para aplicação nuclear (Adaptado de [94]).

Condição	Temperaturas	σ_{LE} min. (MPa)	σ_R min. (MPa)	Alongamento min. (%)
Trabalhado a frio	Ambiente	345	510	10
Recozido	Ambiente	310	450	15

A liga A apresenta valor superior de limite de resistência, ligeiramente inferior de limite de escoamento e alongamento muito superior ao especificado pela norma, ou seja, teria que ser feito um ajuste do limite de escoamento. Vale ressaltar que as propriedades dessa norma são para tubos.

Para as amostras hidrogenadas, observa-se que todas as ligas apresentaram quedas significativas da ductilidade. A liga B apresentou maior valor de limite de escoamento e de resistência, enquanto que a liga A obteve maior ductilidade entre as três. Já a liga C, apresentou menores valores de limite de escoamento, limite de resistência e ductilidade. A Tabela 6 compara os resultados das propriedades mecânicas das três ligas estudadas com a literatura.

Tabela 6. Propriedades mecânicas com hidrogênio.

Com hidrogênio				
Liga	σ_{LE} (MPa)	σ_R (MPa)	σ_{LE}/σ_R	Alongamento (%)
A	262 ± 10	414 ± 16	0,63	15,5 ± 1
B	278 ± 31	438 ± 18	0,63	13,8 ± 2
C	253 ± 26	409 ± 30	0,62	13,5 ± 3
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [33]	405 ± 23	479 ± 17	0,85	19 ± 0
Zr-0,8Nb-0,2X [93]	373	524	0,71	14

Comparando a liga A com a Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe de Oliveira [33], o limite de escoamento, limite de resistência e ductilidade da liga A apresentaram valores inferiores, mas em comparação com a liga Zr-0,8Nb-0,2X estudada por Bertolo [93], a liga A apresentou maior ductilidade e valores inferiores de limite de escoamento e limite de resistência. A Tabela 7 compara a perda de ductilidade de todas as ligas com a literatura.

Tabela 7. Queda no alongamento total em todas as ligas nas duas condições.

Liga	Alongamento s/ H (%)	Alongamento c/ H (%)	Redução (%)
A	23 ± 4	15,5 ± 1	39
B	19 ± 7	13,8 ± 2	32
C	18 ± 5	13,5 ± 3	28
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [33]	20,4	19 ± 0	7
Zr-0,8Nb-0,2X [93]	18	14	25

Analisando as propriedades mecânicas com e sem hidrogênio, pode-se dizer que não ocorreram mudanças significativas no limite de escoamento e limite de resistência das três ligas analisadas. Os estudos de Oliveira [33] também não observaram mudanças nessas propriedades mecânicas.

Com relação ao alongamento total das amostras, apresentaram quedas significativas com a presença do hidrogênio, sendo que a liga A foi a que obteve maior queda na ductilidade e a liga C a menor. Fato que provavelmente ocorreu devido a maior formação de hidretos na liga A, porém esta liga continuou com melhor resultado de ductilidade entre as três.

Analisando a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe de Oliveira, esta apresentou uma perda de 7% na ductilidade, sendo muito distante dos 28% da liga C, mas a liga Zr-0,8Nb-0,2X estudada por Bertolo [93] apresentou uma diminuição no alongamento de 25%, sendo muito próximo da diminuição encontrada na liga C. Vale destacar que no trabalho de Bertolo [93] as ligas estudadas foram hidrogenadas por 48 horas e, no presente trabalho, as mesmas foram submetidas a 72 horas, o que resultou numa maior oferta de hidrogênio para as ligas. É importante ressaltar que, para cada condição estudada, com e sem

hidrogênio, as três ligas apresentaram resultados estatisticamente similares, sendo necessário analisar as ligas por outros métodos.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura das três ligas após ensaio de tração na condição sem hidrogênio foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, e a Figura 31 mostra as fractografias na condição sem hidrogênio.

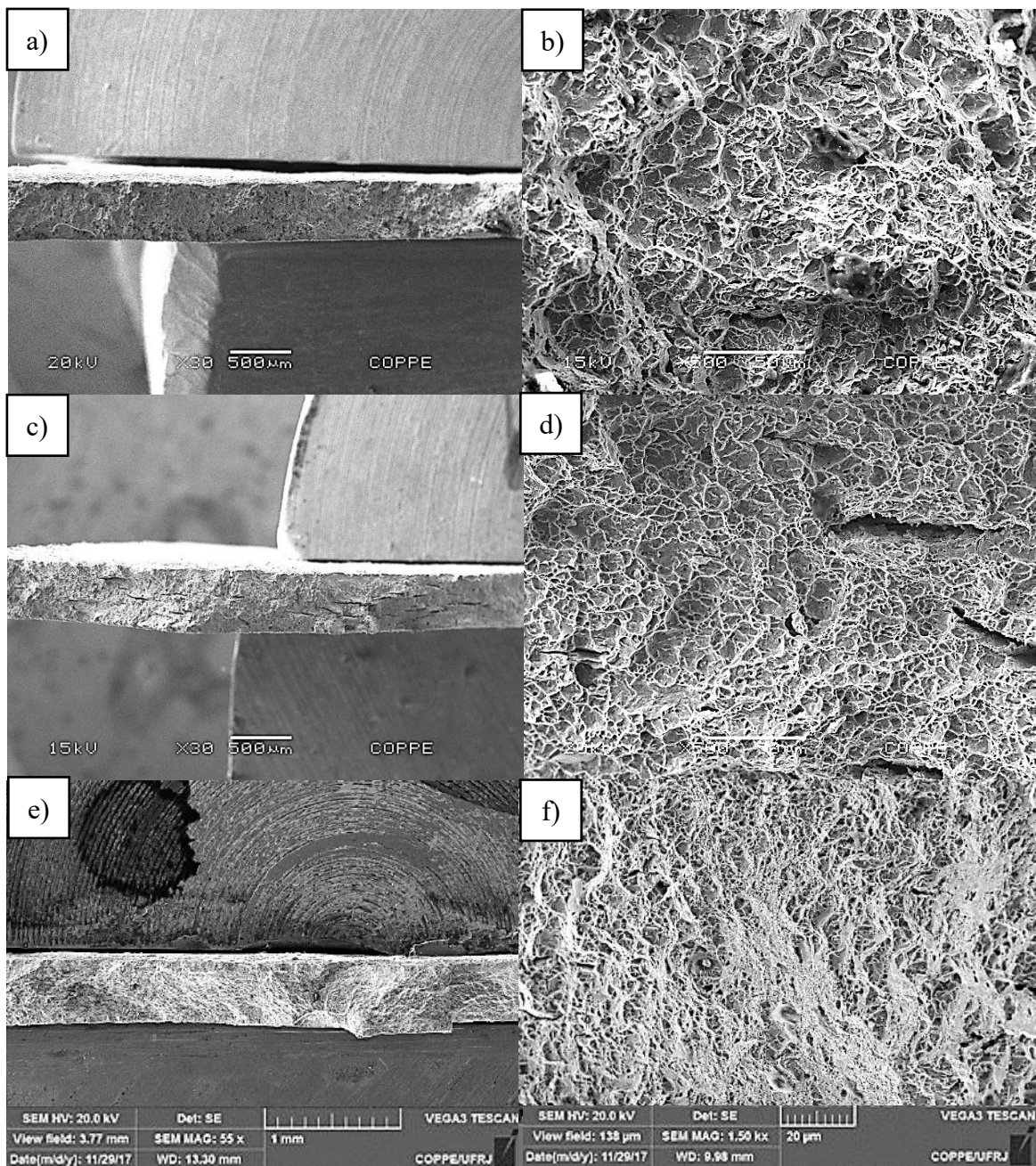


Figura 31. a) liga A 30x; b) liga A 1500x; c) liga B 30x; d) liga B 1500x; e) liga C 55x; f) liga C 1500x.

Analisando as fractografias das ligas sem hidrogênio, a liga A apresentou poucas trincas e com comprimento em torno de 20 μm , orientadas paralelamente a seção transversal. Praticamente toda a superfície de fratura apresentou *dimples* profundos, principalmente no centro da amostra.

A liga B apresentou grande quantidade de trincas com comprimento médio em torno de 250 μm e orientadas na direção paralela à seção transversal, sendo que toda a superfície de fratura apresentou *dimples* profundos. A liga C apresentou poucas trincas pequenas com comprimento médio em torno de 10 μm e orientadas, principalmente, na direção paralela a seção transversal, mas algumas trincas estavam orientadas aleatoriamente. As superfícies de fratura das bordas estavam mais lisas e no centro mais rugosa, mas foi observado a presença de *dimples* em toda a amostra.

Comparando-se as superfícies de fratura das três ligas na condição sem hidrogênio, infere-se que a liga B foi a que mais apresentou trincas e com comprimentos superiores às das outras duas. Sugere-se que essa maior formação de trincas ocorreu por ser a liga com maior quantidade de nióbio, ou seja, possui maior probabilidade de ter precipitados de Nb- β . A liga C foi a que apresentou menor quantidade de trincas, provavelmente pela menor quantidade de nióbio. Já foram reportados na literatura [33] trincas na superfície de fratura em amostras sem hidrogênio causadas pela formação de precipitados, visto que esses precipitados dificultam o deslocamento das discordâncias.

Infere-se que os *dimples* da liga A foram mais profundos do que a liga B, sendo este último mais profundo do que a liga C. Pela orientação das trincas, sugere-se que a liga B estaria menos recristalizada do que as outras e a liga C, a mais recristalizada. Para confirmação é necessário a análise da microestrutura por MET.

A Figura 32 apresenta as micrografias das três ligas estudadas na condição com hidrogênio e a Figura 33 mostra as três ligas com e sem hidrogênio, com aumento de 1500x. Na condição com hidrogênio, a liga A apresentou maior quantidade de trincas, com comprimento médio em torno de 45 μm e na direção paralela a seção transversal, sendo que elas estavam muito próximas entre si. Toda a superfície de fratura apresentou *dimples* profundos, mas as trincas se concentravam principalmente no centro da amostra. A liga B apresentou trincas com comprimento médio em torno de 500 μm por toda a superfície analisada, sendo que também apresentou *dimples* em toda a amostra. Na liga C, as trincas analisadas possuíam comprimento médio de 20 μm e estavam orientadas de forma aleatória por toda a superfície de fratura, sendo que foi observado regiões muito lisas e outras mais rugosas.

Comparando-se as três ligas na condição com hidrogênio, infere-se que os *dimples* da liga A foram mais profundos do que a B, e esse último foi mais profundo que a da liga C. A única liga que teve orientação dos hidretos aleatória foi a liga C, as outras duas, paralelas a seção transversal. As distâncias entre trincas na liga B eram maiores do que as outras, sendo que o comprimento médio das mesmas nessa liga foi muito superior do que as outras, provavelmente, pela maior quantidade de precipitado Nb- β .

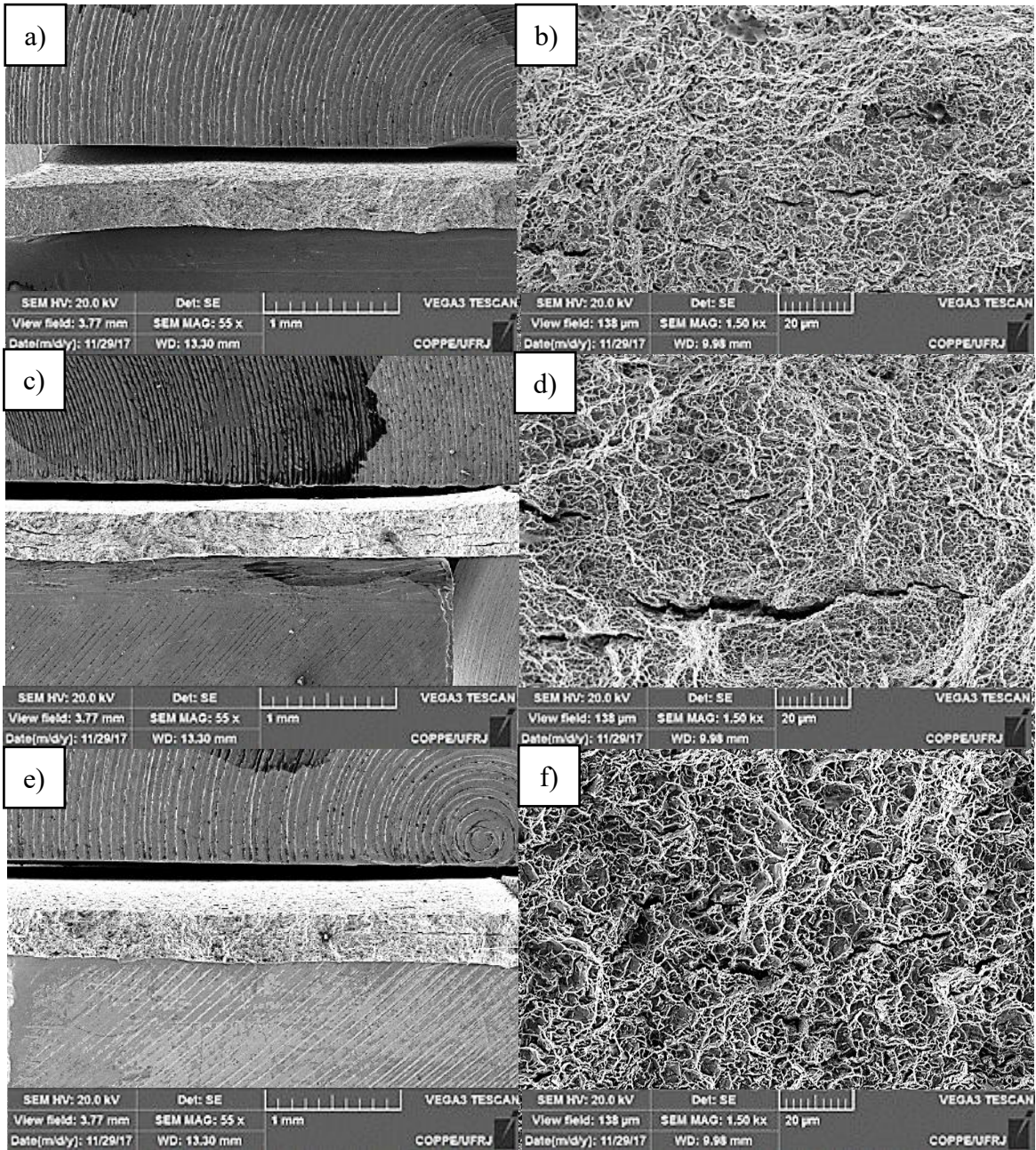


Figura 32. a) liga A 55x; b) liga A 1500x; c) liga B 55x; d) liga B 1500x; e) liga C 55x e f) liga C 1500x.

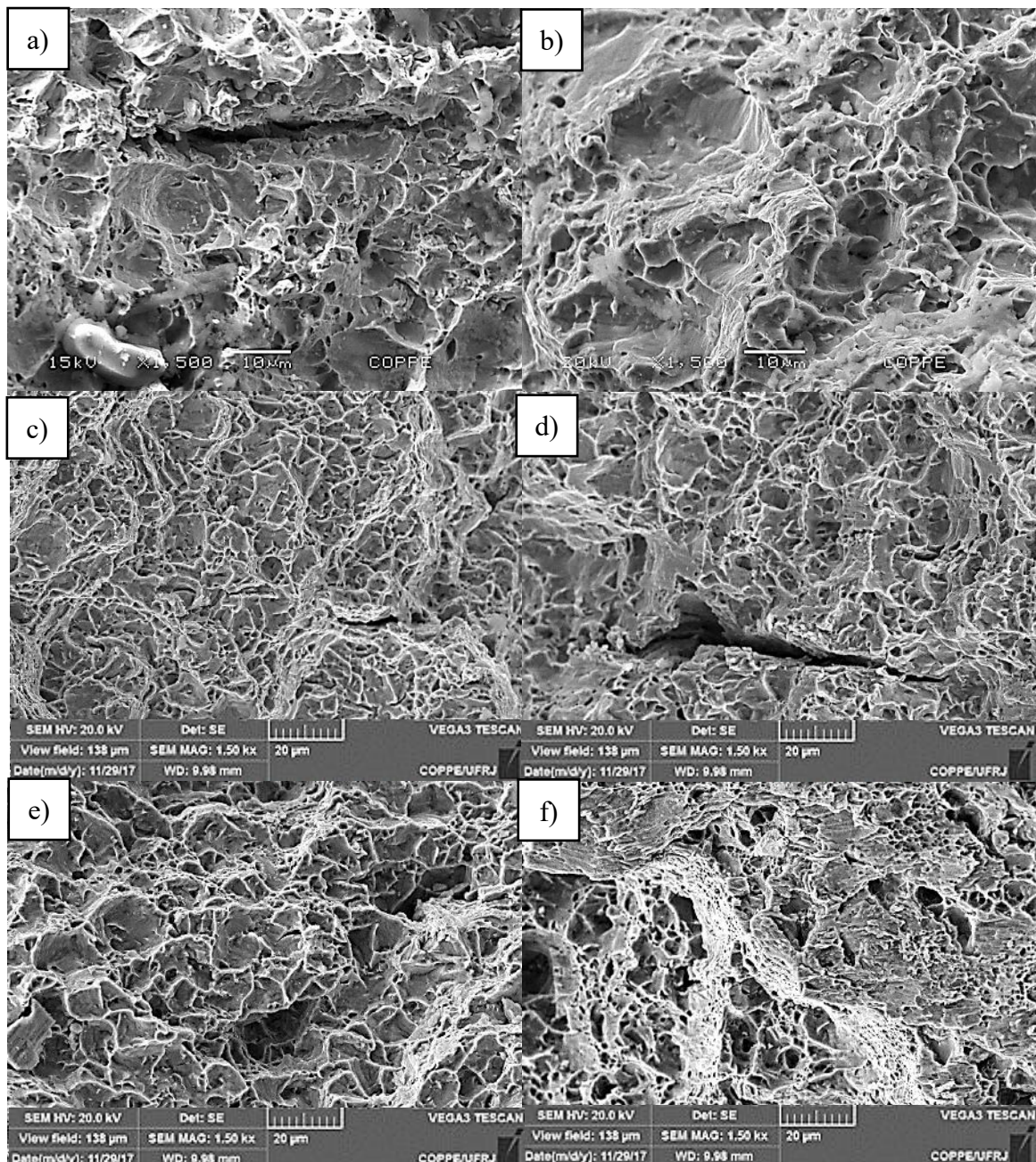


Figura 33. a) liga A sem H; b) liga A com H; c) liga B sem H; d) liga B com H; e) liga C sem H e f) liga C com H.

Todas as ligas nas duas condições apresentaram *dimples*, caracterizando uma fratura dúctil. Entretanto, todas as três ligas tiveram perdas na ductilidade e mais trincas na condição com hidrogênio. Em relação aos comprimentos de trinca, a liga B apresentou os maiores valores nas duas condições. Somente a liga C apresentou orientações aleatórias de trincas, as outras duas, paralelas a seção transversal.

A análise das fractografias em conjunto com as curvas de tração mostram que os parâmetros de hidrogenação resultaram em quedas consideráveis na ductilidade das três

ligas estudadas. Trabalhos anteriores [15,95] mostram que a precipitação de hidretos em ligas de zircônio serve como pontos de nucleação de trincas por serem fases frágeis, resultando na perda de ductilidade das ligas.

4.6. Microscopia Ótica

A Figura 34 apresenta as micrografias das três ligas estudadas após a hidrogenação.

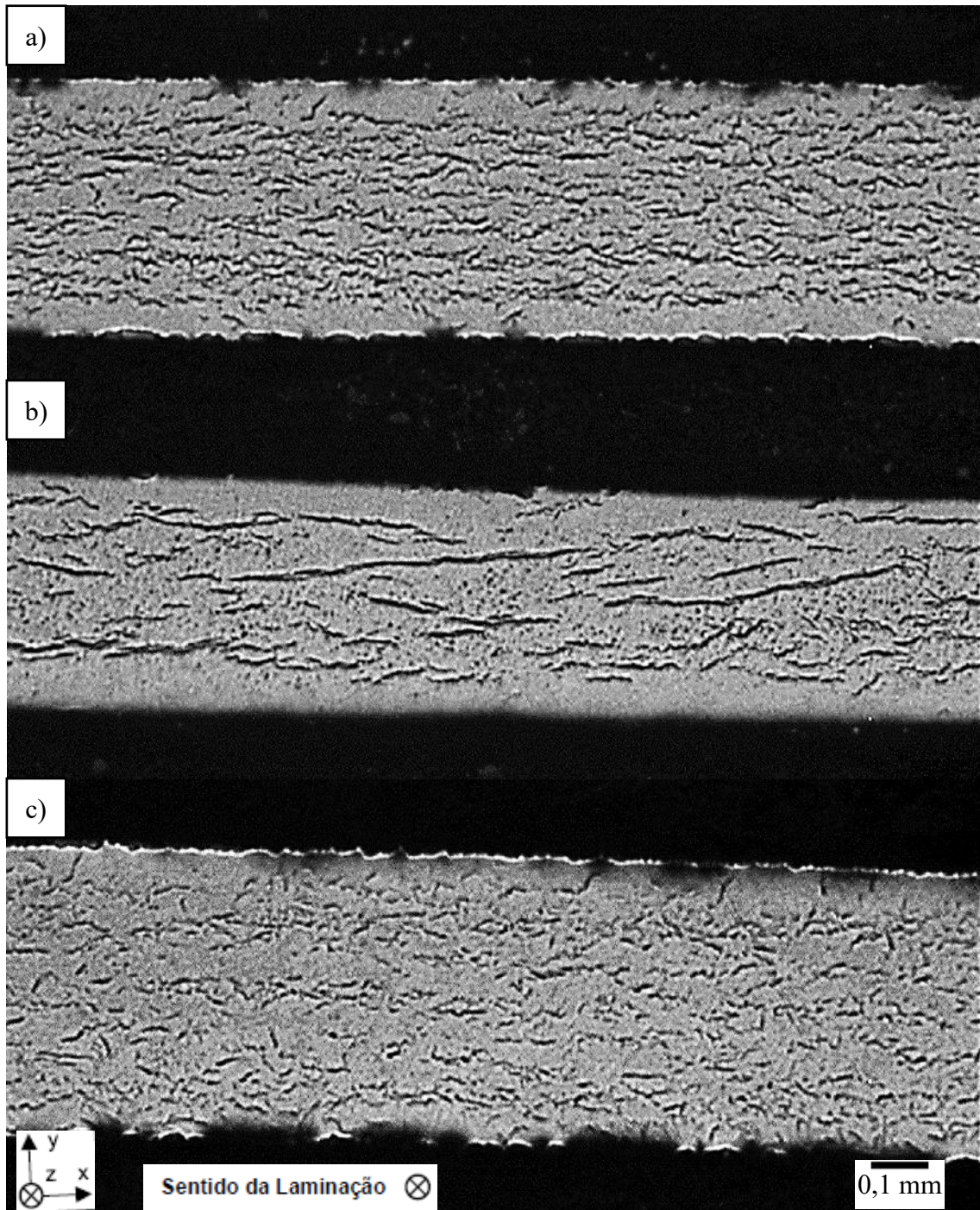


Figura 34. Micrografia com aumento de 25x da seção transversal: a) liga A; b) liga B e c) liga C.

Analisando as imagens é possível observar a formação de hidretos em todas as três ligas. A Figura 34 (a) mostra hidretos na liga A orientados paralelamente à seção transversal e relativamente curtos. Já na Figura 34 (b) observa-se a presença de hidretos na liga B longos, também orientados paralelamente à seção transversal e alguns hidretos mais curtos, em sua maioria, alinhados, mas existe alguns com perda de alinhamento preferencial.

Na Figura 34 (c), a liga que contém maior teor de manganês (liga C), os hidretos formados são mais curtos e distribuídos de forma aleatória ao longo da espessura da amostra. Uma vez que as três ligas foram submetidas às mesmas condições de processamento termomecânico e hidrogenação, sugere-se que o aumento da adição de manganês (em substituição ao nióbio) altera o perfil de formação dos hidretos. Para um melhor entendimento deste fenômeno, análises de textura cristalográfica e MET devem ser realizadas, no entanto, sugerem-se algumas explicações sobre a possível influência do aumento do teor de manganês na microestrutura e formação de hidreto:

A análise da orientação dos hidretos sugere que a liga B foi a que menos recristalizou entre as três, visto que quase todos os hidretos estão paralelos a seção transversal. Em contrapartida, a liga C foi a que mais recristalizou, pois apresentou orientação aleatória dos hidretos. Cotterill [96] observou que o nióbio retarda os processos de recuperação e recristalização em ligas de zircônio, defendendo a hipótese de que a liga B foi a menos recristalizada entre as três.

Os hidretos da liga B foram os que tiveram maior comprimento, enquanto que os da liga C o menor. Estudos de Ribeiro [48] indicam que ligas apenas laminadas a frio possuem maiores comprimentos de trinca do que laminadas a frio com posterior recozimento. Ou seja, a liga com maior densidade de discordâncias, nesse estudo é a liga B (menor recristalização), vai possuir maiores comprimentos de trinca. Em contrapartida, a liga C, que é a mais recristalizada, vai apresentar trincas menores, como foi observado.

O fato da liga B também possuir maior quantidade de nióbio também suporta os estudos de Ribeiro [48], visto que o nióbio possui maior raio atômico que o manganês e, portanto, distorce ainda mais a matriz de Zr- α , o que aumenta a quantidade de discordâncias e defeitos. A Tabela 8 mostra os resultados da quantificação dos hidretos para as três ligas estudadas.

Tabela 8. Quantificação dos hidretos com desvio padrão.

Liga	% de hidretos	Desvio padrão
A	6,3	0,8
B	3,7	1,9
C	3,1	1,4

A liga A foi a que mais precipitou hidretos entre as três ligas estudadas, sendo que o desvio padrão foi baixo devido à distribuição relativamente homogênea desses hidretos

por toda a seção transversal. No caso das outras duas ligas, o desvio padrão foi mais elevado, pois existem regiões com muitos hidretos e outras sem nenhum, principalmente na liga B. Cotterill [96] estudou sobre a influência do nióbio na formação de hidretos e foi visto que a adição desse elemento aumenta a distância inter-hidretos, como foi visto na liga B estudada nesse trabalho.

A literatura [97] indica que a adição de nióbio também influencia no limite de solubilidade do hidrogênio na liga, ou seja, o fato da liga A apresentar maior quantidade de hidretos não prova que foi a liga que mais absorveu hidrogênio, sendo necessário realizar ensaios de cinética de absorção de hidrogênio para essas ligas.

5. Conclusões

As principais conclusões sobre os efeitos do hidrogênio e da formação de hidretos nas propriedades mecânicas das ligas estudadas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear foram:

- 1) Os processos propostos de fusão, processamento termomecânico e recozimento permitiram produzir chapas com qualidade superficial suficiente para realizar a caracterização das ligas através dos ensaios. Todas as três ligas apresentaram o mesmo aspecto superficial das ligas comerciais com apenas pequenas trincas nas bordas das chapas laminadas.
- 2) A análise do DRX mostrou que o tratamento térmico proposto permitiu a formação de uma matriz de Zr- α , o que é desejável para as ligas nesta aplicação. Apesar da precipitação de Nb- β não ter sido identificada por esta técnica, sua formação é prevista na literatura para condições similares às propostas neste trabalho.
- 3) A comparação das propriedades mecânicas indica que as ligas tiveram propriedades mecânicas muito parecidas, mas a liga A apresentou maior limite de resistência e ductilidade na condição sem hidrogênio. Mesmo com a maior redução da ductilidade na condição com hidrogênio, a liga A continuou com o melhor alongamento entre as três ligas e, portanto, apresentou as propriedades mais adequadas para a aplicação nuclear.
- 4) O aumento na quantidade e tamanho das trincas transversais à aplicação da carga dos ensaios de tração após a hidrogenação, evidenciou seu efeito fragilizante apesar de todas as ligas ainda apresentarem características de fratura dúctil, conforme mostra as imagens das superfícies de fratura. Comparativamente, a liga A obteve melhor desempenho pois os *dimples* eram mais profundos e quase não foi observado trincas na condição sem hidrogênio, sendo que as poucas trincas tinham comprimento médio de 20 μm . Na situação com hidrogênio, a quantidade de trincas aumentou, porém o comprimento médio permaneceu baixo, em torno de 45 μm , sendo que toda a superfície de fratura apresentou *dimples*.
- 5) As micrografias do microscópio ótico indicam que os hidretos das ligas A e B apresentaram orientação paralela a direção transversal, similar aos hidretos circunferenciais, no entanto, o comprimento dos hidretos na liga B eram os maiores e com maior espaçamento inter-hidretos, o que torna a liga A menos suscetível à fratura prematura. Já na liga C, os hidretos estavam distribuídos ao longo da espessura de forma aleatória, apesar de possuírem comprimento menor.
- 6) O conjunto de resultados deste trabalho permite concluir que a liga A está parcialmente dentro dos requisitos necessários para aplicação em reatores PWR, sendo que uma adequação no processamento termomecânico e no tratamento térmico de recozimento, concomitante à caracterização de outras propriedades essenciais como resistência à corrosão e textura cristalográfica, podem tornar esta liga promissora à aplicação nuclear.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar a análise por MET das microestruturas das três ligas após o recozimento, assim como a análise da dureza durante o processamento termomecânico;
- Analisar a textura cristalográfica das ligas;
- Realizar ensaios para medir a cinética de absorção de hidrogênio para as ligas estudadas;
- Estudar diferentes quantidades de manganês para uma composição fixa de Zr-Nb com o objetivo de analisar apenas os efeitos do Mn.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Plano Nacional de Energia 2030, pp. 412, 2007.
- [2] Governo do Brasil, Programa de Aceleração do Crescimento. Disponível em: <<http://www.pac.gov.br/noticia/13554306>>. Acesso em: Out 2017.
- [3] Infopetro, Grupo de Economia de Energia do Instituto UFRJ. Disponível em: <<https://infopetro.wordpress.com/2016/09/12/o-avanco-da-energia-solar-fotovoltaica-no-brasil-boas-ou-mas-noticias/#more-6856>>. Acesso em: Out 2017.
- [4] O Globo, Crise da Água. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/opiniao/crise-da-agua-faz-repensar-valores-15529461>>. Acesso em: Out 2017.
- [5] Bluesol, Tendência Mundial no Uso de Energia Limpa. Disponível em: <<http://blog.bluesol.com.br/energia-limpa-a-tendencia-mundial-no-uso-das-renovaveis/>>. Acesso em: Out 2017.
- [6] Nuclear Power in the World Today, World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>>. Acesso em: Nov 2017.
- [7] Globo, Monopólio Brasileiro do Nióbio Gera Cobiça Mundial. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>>. Acesso em: Set 2017.
- [8] Exame, Os 10 Senhores Mundiais do Urânio no Mundo. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/economia/os-10-senhores-mundiais-do-uranio-no-mundo/>>. Acesso em: Set 2017.
- [9] Rotaenergia, Maiores Produtores de Energia Nuclear no Mundo. Disponível em: <<https://rotaenergia.wordpress.com/2011/03/17/10-maiores-produtores-de-energia-nuclear-do-mundo/>>. Acesso em: Out 2017.
- [10] Eletronuclear, Usina Nuclear de Angra 1. Disponível em <<http://www.eletronuclear.gov.br/Aempresa/CentralNuclear/Angra1.aspx>>. Acesso em: Out 2017.
- [11] Eletronuclear, Usina Nuclear de Angra 2. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Aempresa/CentralNuclear/Angra2.aspx>>. Acesso em: Out 2017.
- [12] Globo, Angra 1 e Angra 2 Batem Recorde de Geração de Energia de Acordo com Eletrobras. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/noticia/2013/01/angra-1-e-2-batem-recorde-de-geracao-de-energia-diz-eletobras.html>>. Acesso em: Out 2017.
- [13] Valor, Plano de Energia até 2050 com Novas Usinas Nucleares. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/4541355/plano-de-energia-ate-2050-incluir-novas-usinas-nucleares-diz-mme>>. Acessado em: Out 2017.
- [14] Folha Uol, Governo Vê Licitação para Angra 3 em 2018, Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/mercado/2017/03/1868396-governo-ve-licitacao-para-angra-3-em-2018-e-concluir-usina-ate-2024.shtml>>. Acesso em: Out 2017.
- [15] 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/ UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. 2009.

- [16] European Nuclear Society. Nuclear power plants, world-wide, reactor types. Disponível em: <<http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/n/npp-reactortypes>>. Acesso em: Nov 2017.
- [17] Conhecimento Nuclear, Funcionamento de um Reator PWR. Disponível em: <<http://conhecimentonuclear.blogspot.com.br/2011/07/funcionamento-de-um-reatorpwr.html>>. Acesso em: Nov 2017.
- [18] UFSM, Energia Nuclear. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/gef/Nuclear11.htm>>. Acesso em: Set 2017.
- [19] GROS, J.P., WADIER, J.F., “Precipitate Growth Kinetics in Zircaloy-4”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 172, pp. 85-96, 1990.
- [20] CNEN, Energia Nuclear. Disponível em: <www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf>. Acesso em: Nov 2017.
- [21] Combustível, E. Nuclear Power. Nuclear Power. Disponível em: <<http://www.nuclear-power.net/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/>>. Acesso em: Nov 2017.
- [22] Nuclear Fuel, PWR. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/fuel-fabrication.aspx>>. Acesso em: Nov 2017.
- [23] Indústrias Nucleares do Brasil, Energia Nuclear. Disponível em: <www.inb.gov.br>. Acesso em: Nov 2017.
- [24] Nuclear Fuel Fabrication, World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/fuel-fabrication.aspx>>. Acesso em: Nov 2017.
- [25] O Globo, Substituição de Combustível de Angra 2. Disponível em: <<http://blogs.oglobo.globo.com/george-vidor/post/substituicao-de-combustivel-de-angra-2-494429.html>>. Acesso em: Nov 2017.
- [26] NEOGY, S., SRIVASTAVA, D., TEWARI, R., SINGH, R.N., DEY, G.K., BANERJEE, S., “Microstructural Study of Hydride Formation in Zr-1Nb Alloy”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, pp. 195-203, 2003.
- [27] NIKULINA, A. et al., "Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod cladding and other components of VVER and RBMK cores". In: **Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium**, 1996.
- [28] GABRIEL, C.W., *Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas de Zircônio Usadas em Reatores Nucleares: Estudo das Propriedades Mecânicas e Difusão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [29] BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformation** - Examples from titanium and zirconium alloys. 1 ed. ed. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2007.
- [30] Departamento Nacional de Produção Mineral, Governo do Brasil. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/zirconio.pdf>>. Acesso em: Nov 2017.
- [31] KEYS, L. H.; JOHANSON, G.; MALIN, A. S. “The physical metallurgy of high strength zirconium alloys”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 59, p. 137-148, 1976.
- [32] PINTOR, T. B., *Desenvolvimento de Testes Híbridos de Permeação de Hidrogênio em Metais e Ligas Metálicas*. Projeto de Graduação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Agosto 2015.
- [33] OLIVEIRA, L. M., *Síntese e Caracterização de Ligas a Base de Zr-Nb para Uso em Reatores Nucleares*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [34] ASTM, I., Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, **Metals Handbook**, 1990.

- [35] BOUVIER, P., GODLEWSKI, J. e LUCAZEAU, G., "A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure–temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation", *Journal of Nuclear Materials*, v. 300, n. 2–3, pp. 118-126, 2002.
- [36] ZHILYAEV, A.P. e SZPUNAR, J.A., "Influence of stress developed due to oxide layer formation on the oxidation kinetics of Zr–2.5%Nb alloy", *Journal of Nuclear Materials*, v. 264, n. 3, pp. 327-332, 1999.
- [37] GALE, W. F.; TOTEMEIER, T. C., **Smithells Metals Reference Book**. 8 ed. Amsterdam, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- [38] LEMAIGNAN, C. Zirconium Alloys: Properties and Characteristics. In: **KONINGS, R. J. M. Comprehensive Nuclear Materials**. França: Elsevier Ltd, 2012.
- [39] Kakiuchi, K. et al., Effect of iron non hydrogen absorption properties of zirconium alloys. *Journal of physics and chemistry of solids*, Yokohama, v. 66, n. 2, p. 308-311. Fev 2005.
- [40] ASM INTERNATIONAL, Alloy Phase Diagrams. Ohio: **ASM Handbook**, v. 3, 2016.
- [41] WILLIAMS, C. D.; GILBERT, R. W. Tempered structures of a Zr-2.5 wt% Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, Ontario, v. 18, n. 2, p. 161-166, fev. 1966.
- [42] Globo, Controvérsia e Mitos do Nióbio. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>>. Acesso em: Nov 2017.
- [43] DOUGLAS, D. L. **The Metallurgy of Zirconium: Atomic Energy Review Supplement**. Ed. IAEA, Viena, 1971.
- [44] LELIEVRE, G., *Etude du Rôle des Précipités Intermetalliques dans L’Absorption D’Hydrogène lors de la Corrosion Aqueuse D’ Alliages de Zirconium*, Tese de D.Sc., Université Joseph Fourier, Grenoble, França, 1998.
- [45] FELTRE, R. **Química Geral**. 6. ed. São Paulo: Moderna, v. 1, 2004.
- [46] MSPC, Manganês no Brasil e no Mundo. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_025.shtml>. Acesso em: Nov 2017.
- [47] Infomet, Diagrama de Fase Binário Mn-Zr. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=314>>. Acesso em: Nov 2017.
- [48] RIBEIRO, R. M., *Interação Hidrogênio-Microestrutura da Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares*. Dissertação de M.Sc, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ UFRJ. Rio de Janeiro. 2014.
- [49] AKBEN, M. G.; WEISS, I.; JONAS, J. “Dynamic Precipitation and Solute Hardening in a V Microalloyed Steel and Two Nb Steel Containing High Levels of Mn”. *Acta Metallurgica, Canadá*, v. 29, p. 111 - 121, 1981.
- [50] RIBEIRO, R. M. *et al.* “Effect of microstructure and addition of alloying elements on hydriding kinetics of ZrNb-based alloy”. *International journal of hydrogen energy*, Brazil, v. 40, p. 17118-17127, 2015.
- [51] Exame, Corrida Armamentista. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/mundo/confira-as-datas-importantes-da-corrida-armamentista-nuclear/>>. Acessado em: Nov 2017.
- [52] ASTM. Disponível em: <www.astm.org/cgi-bin/scholar.cgi?JAI12942>. Acesso em: Nov 2017.
- [53] RARE METALS HANDBOOK, 2ª ed, Reinhold Publishing Corporation, 1961.
- [54] MURTY, K. L.; CHARIT, I. “Texture development and anisotropic deformation of zircalloys”. *Progress in nuclear energy*, USA, v. 48, p. 325-359, 2006.

- [55] METALS HANDBOOK, Desk Edition, 2^a ed, ASM International, 1998.
- [56] TANWEER, A. *et al.* “A review on the clad failure studies”. **Nuclear Engineering and Design**, Índia, 241, 2011. 3658– 3677.
- [57] VIZCAÍNO, P., BANCHIK, A.D., ABRIATA, J.P., “Solubility of Hydrogen in Zircaloy-4: Irradiation Induced Increase and Thermal Recovery”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 304, pp. 96-106, 2002.
- [58] MEYERS, M.A., CHAWLA, K.K., **Princípios de Metalurgia Mecânica**, Editora Edgard Blücher Ltda., 1982.
- [59] GRIFFITHS, M., GILBERT, R.W., FIDLERIS, V., TUCKER, R.P., ADAMSON, R.B., “Neutron Damage in Zirconium Alloys Irradiated at 644 to 710K”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 150, pp. 159-168, 1987.
- [60] ROBERTS, J.T.A., “Radiation Effects Problems in Nuclear Fuel Rods”, **IEEE Transformation on Nuclear Science**. NS22, 2219, 1975.
- [61] LEE, B.H., KOO, Y.H., OH, J.Y., SOHN, D.S., “Zircaloy-4 Cladding Corrosion Model Covering a Wide Range of PWR Experiences”, **Journal of Nuclear Materials**, article in press, 2008.
- [62] PARK, J.Y., YOO, S.J., CHOI, B.K., JEONG, Y.H., “Corrosion and Oxide Characteristics of Zr-1,5Nb-0,4Sn-0,2Fe-0,1Cr Alloys in 360oC Pure Water and LIOH Corrosion”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 373, pp. 343-350, 2008.
- [63] YILMAZBAYHAN, A., BREVAL, E., MOTTA, A.T., COMSTOCK, R.J., “Transmission Electron Microscopy Examination of Oxide Layers Formed on Zr alloys”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 349, pp. 265-281, 2006.
- [64] AZAMBUJA, M. M., *Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores Nucleares*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [65] GENTIL, V., 2003, **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- [66] MIRANDA, P.E.V., “Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Austeníticos”. In: Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia**, Editora Didática Científica Ltda, RJ, 1994.
- [67] TORRES, L. F. L. *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de D. Sc. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2011.
- [68] IAEA Publications, Nuclear Energy. Disponível em: <http://wwwpub.iaea.org/MTCd/publications/PDF/te_1410_web.pdf>. Acesso em: Nov 2017.
- [69] BERTOLINO, G., IPIÑA, J.P., MEYER, G., “Influence of the Crack-tip Hydride Concentration on the Fracture Toughness of Zircaloy-4”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 348, pp. 205-212, 2006.
- [70] BERTOLINO, G., MEYER, G., IPIÑA, J.P., “Degradation of the Mechanical Properties of Zircaloy-4 Due to Hydrogen Embrittlement”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330-332, pp. 408-413, 2002.
- [71] MUNDIM, M.J., CAMPOS, E.B., “Comportamento do Hidrogênio na Fabricação dos Aços”. In: Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia**, Editora Didática Científica Ltda, RJ, 1994.
- [72] ELLS, C.E., “Hydrides Precipitates in Zirconium Alloys”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 28, pp. 129-151, 1968.
- [73] HUANG, J.H., HUANG, S.P., HO, C.S., “The Ductile-Brittle Transition of a Zirconium Alloy Due to Hydrogen”, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 28, pp. 1537-1542, 1993.

- [74] Senado do Brasil, INB. Disponível em: <http://www.senado.gov.br/web/comissoes/cct/ap/AP20080702_ProdEnergiaNuclear_INB.pdf>. Acesso em: Nov 2017.
- [75] GONZALEZ, C.S., *Efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas e microestruturais dos aços inoxidáveis austeníticos utilizados na indústria petrolífera*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [76] IAEA. Disponível em: <http://wwwpub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1410_web.pdf>. Acesso em: Nov 2017.
- [77] KIM, Y.S., PARK, S.S., “Stage I and II Behaviors of Delayed Hydride Cracking Velocity in Zirconium Alloys”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, pp. 210-214, 2008.
- [78] TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.; FERRISS, D. H. “Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals”. **Materials Science and Engineering**, v. 238, p. 317-328, 1997.
- [79] FUKAI, Y., “The metal-hydrogen system”, **Springer Series in Materials Science**, 21, 1993.
- [80] ZUZEK, E., ABRIATA, J.P., MARTIM, A.S., MANCHESTER, F.D., in: F.D. MANCHESTER (Ed.), Hydrogen-Zirconium, **Phase Diagrams of Binary Alloys**, 2000, p.309.
- [81] LANZANI, L., RUCH, M., “Comments on the Stability of Zirconium Hydride Phases in Zircaloy”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 324, pp. 165-176, 2004.
- [82] KRISHNA, K. V. M. *et al.* “Microstructural and textural developments during Zircaloy-4 tube fabrication”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, p. 78-85, 2008.
- [83] Nuclear Power. Disponível em: <<http://www.nuclear-power.net/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/>>. Acesso em: Nov 2017.
- [84] SAIBABA, N., “Fabrication of seamless calandria tubes by cold pilgering route using 3-pass and 2-pass schedules”, **Journal of Nuclear Materials**, v.383, n.1-2, pp. 63-70, Dec. 2008.
- [85] Base de Estruturas Cristalinas. Disponível em: <<http://bdec.dotlib.com.br/base/acessar/5>>. Acesso em: Out 2017.
- [86] QUEIROZ, V. F. M., *Estudo dos Efeitos da Permeação do Hidrogênio em Aços 9Ni*. Dissertação de M.Sc. Março de 2016.
- [87] CHEADLE, B.A., ELLS, C.E. e EVANS, W., "The development of texture in zirconium alloy tubes", **Journal of Nuclear Materials**, v. 23, n. 2, pp. 199-208, 1967.
- [88] PUSHILINA, N.S. *et al.*, "Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 645, Supplement 1, pp. 476-479, 2015.
- [89] CHUN, Y.B. *et al.*, "Abnormal grain growth of Zr-1wt.%Nb alloy and the effect of Mo addition". **Scripta Materialia**, v. 40, n. 10, pp. 1165-1170, 1999.
- [90] BÉCHADE, J.L. *et al.*, "X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline". **Journal of Nuclear Materials**, v. 437, n. 1–3, pp. 365-372, 2013.
- [91] YANG, H. L. *et al.*: “Investigation on microstructural evolution and hardening mechanism in dilute Zr–Nb binary alloys. **Journal of Nuclear Materials**”, v. 481, p. 117-124, 2016.
- [92] DIETER G. E.; BACON, D. J. **Mechanical metallurgy**. New York: McGraw-hill, 1986.

- [93] BERTOLO, V. M. B., *Influência do Processamento Termomecânico na Formação de Hidretos em Liga de Zircônio para Aplicação Nuclear*. Projeto de Graduação. Janeiro de 2016.
- [94] ASTM, I., Standard Specification for Hot-Rolled and Cold-Finished Zirconium and Zirconium Alloy Bars, Rod, and Wire for Nuclear Application, B351, 2013, pp. 7.
- [95] SILVA, R. V., *Efeito da Adição de Elementos de Liga na Absorção de Hidrogênio e na Formação de Hidretos em Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação Nuclear*. Projeto de Graduação. Novembro de 2017.
- [96] COTTERILL, P.; MOULD, P. "Recrystallization and grain growth in metals". **Journal of Nuclear Materials**. Flórida: Krieger Pub Co, 1976.
- [97] OH, S. et al. "Effect of Nb on hybrid embrittlement of Zr-xNb alloys". **Materials Science and Engineering**. A, Daejeon, v. 527, n. 6, p. 1306-1313. Março 2010.