



INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA TEXTURA
CRISTALOGRÁFICA DE LIGAS DE Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Bernardo Pompermayer Eduardo

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

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro

Março de 2020

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA TEXTURA
CRISTALOGRÁFICA DE LIGAS DE Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Bernardo Pompermayer Eduardo

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

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Aprovada por: Prof. Rafaella Martins Ribeiro
Prof. Adriana da Cunha Rocha
Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2020

Eduardo, Bernardo Pompermayer

Influência do processamento na textura cristalográfica de ligas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear/Bernardo Pompermayer Eduardo. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020. XIV, 102 p.: il.; 29,7cm.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Dissertação (mestrado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 97-102.

1. Ligas a base de Zr-Nb. 2. Textura cristalográfica. 3. Indústria Nuclear. I. Ribeiro, Rafaella Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À minha mãe e irmã
Rita e Mariana.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por permitir mais essa conquista em minha vida e sobretudo por me mostrar que para todo esforço e perseverança existe uma vitória.

Aos meus pais, em especial minha mãe Rita, a minha irmã Mariana e a minha avó Maria por todo apoio incondicional, abraçando junto comigo todos os meus sonhos.

A toda minha família por acreditarem nos meus objetivos e por todo incentivo.

Ao Mateus, pelas palavras e atitudes de incentivo, toda compreensão e por sempre acreditar no meu potencial não me deixando desanimar em nenhum momento.

A minha orientadora professora Rafaella Martins Ribeiro, por todo apoio, dedicação, incentivo e compreensão durante todo o trabalho. Pelos ensinamentos e principalmente por acreditar que com dedicação todos os objetivos podem ser alcançados, toda minha gratidão.

Aos professores Luiz Paulo e Adriana Rocha por aceitarem o convite de participarem da banca.

Ao Professor Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e ao João Rodrigues da Universidade Federal do Ceará pela ajuda na interpretação dos resultados e utilização do MTEX.

Ao Professor Luiz Paulo Brandão por permitir a utilização do Laboratório de Difração de Raios-x do IME, onde foram feitas as análises de textura. Minha gratidão também a Talita Gama por me receber no laboratório e disponibilizar prontamente seu tempo e conhecimento para realização dos ensaios.

Ao Arthur e ao Werley pela ajuda com o MTEX.

Aos técnicos Nelson e Oswaldo pelo auxílio na preparação das amostras.

Aos meus amigos Matheus, Edna, Rafael, Ingrid e Tiago por tornarem os anos de mestrado mais especiais com os bons momentos vividos.

Ao professor Marcelo Costa Cardoso da UFRJ-Macaé, por acreditar no meu potencial e motivar meu ingresso no Mestrado.

A todos os professores, funcionários e técnicos do PEMM que colaboraram direta e indiretamente para o bom êxito deste trabalho.

Ao Cnpq pela bolsa cedida ao longo dos dois anos de mestrado.

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

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA TEXTURA
CRISTALOGRÁFICA DE LIGAS DE Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Bernardo Pompermayer Eduardo

Março/2020

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ligas de zircônio são utilizadas na fabricação de varetas combustíveis devido sua baixa absorção de nêutrons, propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão. As varetas compõem o elemento combustível dos reatores nucleares, e durante o seu processamento é desenvolvido a textura cristalográfica sobre esse material. Nesse contexto, se faz necessário o estudo da influência do processamento termomecânico na textura de ligas para aplicação nuclear. Esse trabalho tem como objetivo o estudo da influência da adição de Mn, em ligas inéditas a base de Zr-Nb, no desenvolvimento da textura ao longo da rota de processamento adotada, que consiste basicamente em laminação a quente, laminação a frio e recozimento final. Durante a operação, as varetas podem absorver hidrogênio e precipitar hidretos, fase deletéria para esse componente. A orientação dos hidretos tem uma forte relação com a textura e idealmente é necessário que os planos basais estejam paralelos à superfície do tubo promovendo hidretos na direção circunferencial. Após análise via DRX, foi verificado que a liga Zr-0,9Nb-0,1Mn mostra-se a mais promissora pois apresenta textura basal mais intensa onde os polos basais estão orientados paralelamente a superfície da chapa. A textura da liga de composição Zr-0,8Nb-0,2Mn se apresenta mais aleatória comparado à composição de menor teor de Mn em que componentes distantes da fibra basal são fortalecidas. A liga Zr-0,6Nb-0,4Mn apresenta a menor intensidade de fibra basal dentre as três composições estudadas. Assim, foi possível inferir que a adição de Mn reduz a orientação preferencial dos polos basais orientados paralelamente a direção normal da chapa.

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

INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL PROCESSING IN CRYSTALLOGRAPHIC
TEXTURE OF Zr-Nb-Mn ALLOYS FOR NUCLEAR APPLICATION

Bernardo Pompermayer Eduardo

Março/2020

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Zirconium alloys are used in the manufacture of fuel rods due to their low neutron absorption, mechanical properties and good corrosion resistance. The fuel rods integrate the fuel element of nuclear reactors, and during its processing the crystallographic texture on this material is developed. In this context, it is necessary to study the influence of thermomechanical processing on the texture of new alloys for nuclear application. The aim of this work is to study the influence of the addition of Mn, in new alloys based on Zr-Nb, on the development of the crystallographic texture along the adopted processing route, which basically consists of hot rolling, cold rolling and annealing. During operation, the rods can absorb hydrogen and precipitate hydrides, a deleterious phase for this component. The orientation of the hydrides has a strong relationship with texture and ideally it is necessary that the basal planes are parallel to the surface of the tube promoting hydrides in the circumferential direction. After analysis by XRD, it was verified that the Zr-0.9Nb-0.1Mn alloy is the most promising because it presents a more intense basal texture where the basal poles are oriented parallel to the sheet surface. The texture of the alloy composition Zr-0.8Nb-0.2Mn is more random compared to the composition with lower Mn content in which components distant from the basal fiber are strengthened. The Zr-0.6Nb-0.4Mn alloy has the lowest basal fiber intensity among the three studied compositions. Thus, it was possible to infer that the addition of Mn reduces the preferential orientation of the basal poles oriented parallel to the normal direction of the sheet.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Panorama do Cenário Mundial da Energia Nuclear	3
2.2 Energia Nuclear no Brasil.....	5
2.2 Reatores nucleares	7
2.2.1 Elemento combustível.....	11
2.3 Zircônio.....	12
2.3.1 Ligas de zircônio para aplicação nuclear	13
2.3.2 Adição de elementos de liga	18
2.3.2.1 Adição de Estanho	19
2.3.2.2 Adição de Oxigênio	20
2.3.2.3 Adição de Nióbio	21
2.3.2.4 Adição de Manganês.....	23
2.4 Processamento da vareta combustível	25
2.5 Microestrutura resultante do processamento termomecânico.....	33
2.6 Degradação das varetas combustíveis por hidretos	40
2.7 Textura Cristalográfica	44
2.7.1 Caracterização da textura cristalográfica.....	45
3.7.1.1 Função distribuição de orientações cristalinas (FDOC)	47
2.7.2 Deformação em materiais hexagonais compactos	48
2.7.3 Textura de deformação	50
2.7.4 Textura de recozimento	60
3 MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1 Materiais	65
3.2 METODOLOGIA.....	66
3.2.1 Fusão e processamento termomecânico das ligas.....	66
3.2.2 Caracterização da textura cristalográfica.....	69
3.2.2.1 Medição de textura cristalográfica por difração de raios-X	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74

4.1	Análises de textura.....	74
4.1.1	Liga Zr-0,9Nb-0,1Mn	74
4.1.2	Liga Zr-0,8Nb-0,2Mn	79
4.1.3	Liga Zr-0,6Nb-0,4Mn	84
5.	Conclusão	94
6.	Sugestões para trabalhos futuros	96
	REFERÊNCIAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção de energia nuclear no mundo. Adaptado de [1].	3
Figura 2: Oferta interna de energia elétrica por fonte. Adaptado de [9].	5
Figura 3: Número total de reatores em operação no mundo. Adaptado de [16].	8
Figura 4: Esquema de geração de energia utilizando reator PWR. Adaptado [17].	9
Figura 5: Componentes do elemento combustível de um reator PWR. Adaptado de [2].	11
Figura 6: Diagrama temperatura-pressão do Zr. Adaptado de [21].	13
Figura 7: Diagrama Zr-Sn. Adaptado de [21].	20
Figura 8: Diagrama de fases Zr-O. Adaptado de [21].	21
Figura 9: Diagrama de fases Zr-Nb. Adaptado de [21].	22
Figura 10: Diagrama de fases Zr-Mn. Adaptado de [35].	24
Figura 11: Etapas de fabricação de tubos de zircônio para aplicação nuclear. Adaptado de [28].	26
Figura 12: Esquema da laminação por passo peregrino. Adaptado de [40,41].	27
Figura 13: Rota para fabricação de tubos da liga Zr-2,5Nb. Adaptado de [42].	28
Figura 14: Microestrutura da liga Zr-2,5Nb: (a) Após extrusão a quente e; (b) após recozimento final. Adaptado de [42].	29
Figura 15: Rota de processamento para liga Zr-1Nb sugerido por Yanzhang <i>et al.</i> Adaptado de [43].	30
Figura 16: Rota de processamento para liga Zr-0,4Sn-1Nb-0,3Fe. Adaptado de [46].	31
Figura 17: Microestruturas da liga Zr-0.4Sn-1Nb-0.3Fe após processamento termomecânico que foram submetidas a: (a) laminação em 620°C, (b) laminação em 700°C. Adaptado de [44].	31
Figura 18: Diâmetro médio dos precipitados em função de diferentes temperaturas de laminação a quente durante processamento. Adaptado de [44].	32
Figura 19: Microestruturas da liga Zr-1Nb após: (a) extrusão, (b) trabalho a frio por laminação com deformação de 90%, (c) recozimento a 580°C/1 h, (d) recozimento a 580°C/4 h, (e) recozimento a 630°C/1 h e (f) recozimento a 630°C/4 h. Adaptado de [31].	34
Figura 20: Microestrutura da liga Zr-Nb-Sn-Fe submetidas a recozimento final de 550°C por 24h após: (a) e (b) têmpera, (c) e (d) 20% de redução. Adaptado de [47].	36

Figura 21: Microestrutura da liga Zr-Nb-Sn-Fe (a) e (b) após 20% de redução, (c) após redução de 40% e (d) após redução de 60%. Adaptado de [47].	37
Figura 22: Micrografia da liga Zr-1,2Nb-0,3Mo após recozimento de 24 h. Adaptado de [49].	38
Figura 23: Liga a base de Zr-Sn-Nb-Fe-Cu: (a) Figura de polo inversa obtida por EBSD. (b) Micrografia obtida por MET. Adaptado de [50].	39
Figura 24: Microestrutura da liga Zr-0,8Nb-0,2Mn apresentando grãos equiaxiais e precipitados no interior e no contorno de grão após recozimento de 750°C por 2h. Adaptado de [51].	40
Figura 25: Hidretos em tubos de Zircaloy-4. (a) hidretos circunferenciais e (b) hidretos radiais. Adaptado de [55].	42
Figura 26: Micrografia com aumento de 25x da seção transversal da liga: (a) Zr-0,8Nb-0,2Mn; (b) Zr-0,9Nb-0,1Mn e (c) Zr-0,6Nb-0,4Mn. Adaptado de [52].	43
Figura 27: Esquema da diferença entre microtextura e macrottextura. Adaptado de [58].	45
Figura 28: Chapa laminada representando diferentes tipos de texturas: (a) textura aleatória; (b) material com textura muito forte na orientação (100) [010]; (c) representação de textura com duas componentes principais (100) [010] e (110)	46
Figura 29: (a) Esquema com os 3 ângulos de Euler. (b) Representação tridimensional do espaço de Euler. Adaptado de [59].	47
Figura 30: Sistemas de deslizamento para o zircônio. Adaptado de [60].	49
Figura 31: Sistemas de maclagem para o zircônio. Adaptado de [60].	50
Figura 32: Representação esquemática da figura de polo de texturas em metais hc com diferentes relações c/a. DL = Direção de Laminação, DT = Direção Transversal, DN = Direção Normal. Adaptado de [60].	51
Figura 33: Esquema de deformação resultando em diferentes texturas cristalográficas. DR = Direção Radial, DTG = Direção Tangencial, DA = Direção Axial, DN = Direção Normal da Chapa, DL = Direção de Laminação da Chapa, DT = Direção Transversal da Chapa. Adaptado de [60].	52
Figura 34: Figura do polo de uma chapa de Zircaloy-4 laminada a frio com 70% de redução. Adaptado de [62].	53
Figura 35: (a) Figuras de polo {0001}, {1120} e {1010} do Zr- α no tubo Zircaloy-4 laminado por passo peregrino; (b) diagrama esquemático da orientação principal no tubo	

Zircaloy-4; (c) diagrama esquemático da relação entre a orientação principal no tubo Zr-4 e a geometria do tubo. Adaptado de [64].	54
Figura 36: Figuras do polo de diferentes seções de uma barra de Zircaloy-4: (a) plano DN-DE e (b) plano DN-DT. Adaptado de [65].	56
Figura 37: Figuras de polo (0002) da liga Zircaloy-4, ao longo do plano ND-ED, laminada em: (a) 25%, (b) 50%, (c) 70% e (d) 90% de redução à temperatura ambiente. Adaptado de [65].	57
Figura 38: Figuras de polo (0002) da liga Zircaloy-4, ao longo do plano DN-DT, laminada em: (a) 25%, (b) 50%, (c) 70% e (d) 90% de redução à temperatura ambiente. Adaptado de [65].	57
Figura 39: Textura inicial da liga Zr-2,5Nb: (a) Figuras de polo {0002} e {1010}, (b) Função distribuição de orientações cristalinas representadas nas seções $\varphi_2=0^\circ$, $\varphi_2=15^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$. Adaptado de [66].	58
Figura 40: Figuras de polo {0002} e {1010} para uma liga Zr-2,5Nb laminada a quente em diferentes reduções e temperaturas: (a) 75% de redução a 700°C; (b) 87,5% de redução a 700°C; (c) 75% de redução a 775°C; (d) 87,5% de redução a 775°C; (e) 75% de redução a 800°C; (f) 87,5% de redução a 800°C. Adaptado de [66].	59
Figura 41: ODF para uma liga Zr-2,5Nb laminada a quente em diferentes reduções e temperaturas: (a) 75% de redução a 700°C; (b) 87,5% de redução a 700°C; (c) 75% de redução a 775°C; (d) 87,5% de redução a 775°C; (e) 75% de redução a 800°C; (f) 87,5% de redução a 800°C. Adaptado de [66].	60
Figura 42: Figuras de polo (a) (0001); (b) (1120) e (c) (1010) da liga Zr-2Nb recozida a 580°C por 10 h. Adaptado de [34].	61
Figura 43: Figuras de polo (0002) e (1010) de uma chapa de Zircaloy-4 (a) após laminação a frio, seguidos de recozimento por 30 minutos a várias temperaturas: (b) 400°C, (c) 450°C e (d) 500°C. Adaptado de [67].	63
Figura 44: Função distribuição de orientações cristalinas representadas nas seções $\varphi_2=0^\circ$ e $\varphi_2 = 30^\circ$ de uma chapa de Zircaloy-4 após laminação a frio, seguida de recozimento ao longo do plano DN – DE em diferentes temperaturas: (a) 400°C; (b) 450°C; e (c) 500°C. Adaptado de [67].	64
Figura 45: Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400.	66
Figura 46: Rota de processamento das ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn; Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn.	67
Figura 47: Laminador FENN 150.	68

Figura 48: Forno tubular de três zonas equipado com sistema a vácuo.	69
Figura 49: Principais componentes de textura para materiais hc na notação de Bunge. (a) Componentes para as seções $\varphi_2=0^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$. (b) Fibras para as seções $\varphi_2=0^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$. Adaptado de[67,70]	72
Figura 50: Difratômetro Pamalytical X'PERT PRO.....	73
Figura 51: Figuras de polo (0002) e (1010) para liga Zr-0,9Nb-0,1Mn: (a) laminada a quente a 850°C; (b) laminada a frio e; (c) tratada termicamente.....	75
Figura 52: Função distribuição de orientação cristalina da liga Zr-0,9Nb-0,1Mn para seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° : (a) Laminada a quente a 850°C, (b) laminado a frio e (c) tratada termicamente.	78
Figura 53: Figuras de polo (0002) e (1010) para liga Zr-0,8Nb-0,2Mn: (a) laminada a quente a 850°C; (b) laminada a frio e; (c) tratada termicamente.....	80
Figura 54: Função distribuição de orientação cristalina da liga Zr-0,8Nb-0,2Mn para seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° : (a) Laminada a quente a 850°C, (b) laminado a frio e (c) tratada termicamente.	83
Figura 55: Figuras de polo (0002) e (1010) para liga Zr-0,6Nb-0,4Mn: (a) laminada a quente a 850°C; (b) laminada a frio e (c) tratada termicamente.....	85
Figura 56: Função distribuição de orientação cristalina da liga Zr-0,6Nb-0,4Mn para seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° : (a) Laminada a quente a 850°C, (b) laminado a frio e (c) tratada termicamente.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades importantes para aplicação nuclear. Adaptado de [25 26].	14
Tabela 2: Composição química das ligas da série Zircaloy. Adaptado de [23].	16
Tabela 3: Composição química das ligas da série E110, E125, E635. Adaptado de [27].	17
Tabela 4: Composição química das ligas da série ZIRLO™. Adaptado de [27].	17
Tabela 5: Composição química das ligas M5™ e X5A. Adaptado de [27].	18
Tabela 6: Dimensão de espessura das ligas de zircônio antes do processamento e após etapa de laminação a frio.	68
Tabela 7: Nomenclatura para as amostras com diferentes composições e estágios de processamento.	70
Tabela 8: Fatores de Kearns para as ligas 0,1Mn, 0,2Mn e 0,4Mn.	89
Tabela 9: Principais componentes de textura apresentados no decorrer do processamento para as ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn, Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn.	90

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia no mundo e o desenvolvimento sustentável são assuntos crescentes no panorama mundial da indústria energética. A nova capacidade de geração, tanto para substituir as antigas unidades de combustíveis fósseis, que emitem muito dióxido de carbono, quanto para atender à crescente demanda por eletricidade fomentam o estudo de novas fontes de energia. A World Nuclear Association propõe a adição de 1.000 GWe de nova capacidade nuclear até 2050, para fornecer 25% da eletricidade mundial [1]. Fornecer um quarto da eletricidade mundial através de energia nuclear reduziria substancialmente as emissões de dióxido de carbono.

Nesse contexto, surge a necessidade de desenvolver tecnologias para produção de energia nuclear bem como os suprimentos necessários para operação das usinas nucleares. A matriz nuclear brasileira conta com reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) nas usinas de Angra 1 e 2. A vareta combustível, um dos principais componentes do reator PWR, é fabricado em ligas de zircônio e abriga a coluna de pastilhas combustível prensada por uma mola em seu interior [2].

O desempenho em operação das varetas está fortemente ligado com propriedades desenvolvidas ao longo do processamento termomecânico das ligas de zircônio da qual são fabricadas. Dependendo da rota de fabricação das varetas combustíveis, diferentes texturas cristalográficas podem ser desenvolvidas nesses materiais e a textura final exerce um papel fundamental na orientação dos hidretos.

Os hidretos formados pela absorção do hidrogênio durante a operação, tendem a formar placas paralelas ao plano basal com orientação $(0002)\langle uvtw \rangle$. Logo, podem estar orientados na direção circunferencial ou radial do tubo. Os hidretos radiais funcionam como nucleadores de trincas que se propagam na direção do tubo, uma vez que a maioria das tensões nesses componentes de ligas de zircônio em reatores nucleares estão na direção circunferencial [3]. Então, para evitar a fratura, o plano basal da estrutura hexagonal do zircônio deve se manter paralelo a superfície do tubo, fazendo com que sejam formados hidretos circunferenciais, que serão comprimidos pelas tensões atuantes no tubo durante a operação, reduzindo o problema e mantendo a confiabilidade do componente.

Assim, para prolongar o tempo de vida e a segurança destes componentes em serviço, novas ligas e processamentos são desenvolvidos. Deste modo, esse estudo tem como objetivo a compreensão da evolução da textura cristalográfica durante as etapas

principais do mesmo processamento adotado, a saber: laminação a frio, laminação a quente e recozimento final, de ligas experimentais a base de Zr-Nb-Mn contendo 0,1%p, 0,2%p e 0,4%p de manganês.

Para avaliação da textura cristalográfica, serão executadas análise por difração de raios-X de modo a obter as figuras de polo e a função distribuição de orientações cristalinas para as principais etapas do processamento termomecânico.

Ao final das análises e tratamento de dados, pretende-se entender o desenvolvimento da textura cristalográfica final das ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn; Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn, avaliar se a rota de processamento adotada é ideal para fabricação de componentes nucleares e comparar o desempenho das composições entre si e com as ligas comerciais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Panorama do Cenário Mundial da Energia Nuclear

No curso do desenvolvimento das armas nucleares e após a Segunda Guerra Mundial, um novo foco em aproveitar a grande potência atômica para produzir vapor e eletricidade foi instaurado. A partir de 1945, foi dada atenção ao aproveitamento da energia de fissão nuclear de forma controlada para a propulsão naval e para a produção de eletricidade. O primeiro reator nuclear a produzir eletricidade, ainda que de forma trivial, foi o pequeno *Experimental Breeder Reactor* (EBR-1) projetado e operado pelo Argonne National Laboratory localizado em Idaho, EUA [4].

A primeira usina nuclear começou a operar na Rússia em 1954 no Institute of Physics and Power Engineering (FEI) na cidade de Obninsk, com capacidade de 5 MWe. Nos EUA, a Westinghouse projetou o primeiro PWR totalmente comercial de 250 MWe, o Yankee Rowe, que operou de 1960 até 1992 [4].

A Figura 1 mostra a evolução na produção de energia nuclear. É possível constatar que em 2018 as centrais nucleares forneceram 2.563 TWh, aproximadamente cinco vezes mais energia quando comparado ao ano de 1978 [1]. Embora apresente pequenas oscilações, é notado a tendência de constante crescimento da produção de energia nuclear ao longo das décadas. Em 2017, 10,2% de toda eletricidade mundial teve como fonte usinas nucleares. A França recebe cerca de três quartos de sua eletricidade da energia nuclear, enquanto a Hungria, a Eslováquia e a Ucrânia obtêm mais da metade [1].

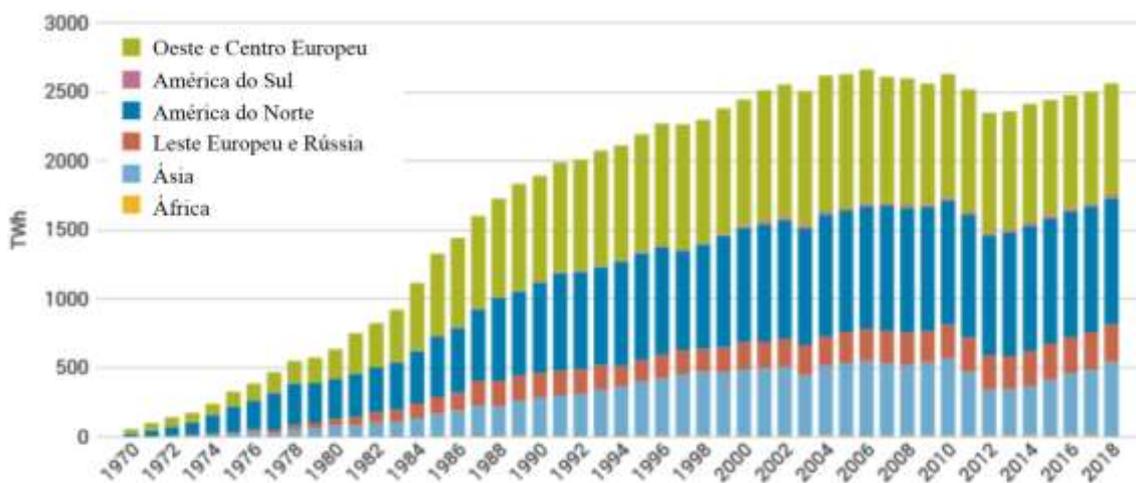


Figura 1: Evolução da produção de energia nuclear no mundo. Adaptado de [1].

Segundo dados de janeiro de 2020 da Power React Information System, 447 reatores estão em atividade com capacidade total de 395.604 MW, dos quais 96 reatores estão localizados nos Estados Unidos, representando a maior concentração, seguido de França e China com 58 e 48 reatores em atividade, respectivamente [5]. Na matriz energética francesa, 71,67% da energia produzida vem de fonte nuclear, em contrapartida, os Estados Unidos produzem 19,32% de toda sua energia elétrica em usinas nucleares [5].

Em 2015 a Cúpula da ONU sobre o desenvolvimento sustentável adotou um conjunto de 17 metas para alcançar o desenvolvimento sustentável, dentre elas, uma dedicada à energia: “O acesso à energia de baixo custo, confiável e limpa é crucial para atingir essas metas, desde a erradicação da pobreza até o avanço da saúde e da educação, facilitando o desenvolvimento industrial e reduzindo as emissões de gases de efeito estufa.” Nesse contexto, a energia nuclear, associada a tecnologias, pode fornecer energia para finalmente alcançar altos padrões de vida, boa saúde, um ambiente limpo e uma economia sustentável [6].

Como todas as indústrias, a geração de eletricidade produz resíduos. No entanto, grande parte do lixo produzido na indústria nuclear é radioativo e, portanto, deve ser cuidadosamente gerenciado como material de risco. Todas as partes do ciclo do combustível nuclear produzem algum resíduo radioativo e o custo de gerenciamento e descarte faz parte do custo da eletricidade. O resíduo de alto risco é proveniente do urânio consumido no reator nuclear e contém os produtos da fissão nuclear. O combustível nuclear usado pode ser reprocessado para extrair materiais físséis para reciclagem e reduzir o volume de rejeitos [7].

Ainda, deve-se destacar o risco potencial de liberação de materiais radioativos por parte das usinas nuclear. Com tudo, o projeto e a operação dessas usinas visam minimizar a probabilidade de acidentes. Em mais de 17.000 anos de reatores cumulativos em operação comercial de energia nuclear em 33 países ocorreram três grandes acidentes com reatores na história da energia nuclear civil: Three Mile Island, Chernobyl e Fukushima. As evidências ao longo de seis décadas mostram que a energia nuclear é um meio seguro de gerar eletricidade. O risco de acidentes em usinas nucleares é baixo e está em declínio [8].

A futura contribuição da energia nuclear para o desenvolvimento sustentável dependerá principalmente das escolhas feitas por governos e a capacidade de implantar novas usinas. A China lidera com 10 reatores nucleares em construção, seguida de Índia com 7 e Rússia, Coreia do Sul e Emirados Árabes com 6 [1]. A International Atomic

Energy Agency (IAEA) afirma que ao redor do mundo existem 52 reatores em construção, o que corresponde a uma capacidade de geração de energia de 54.695 MW. A World Nuclear Association apresentou um cenário ambicioso propondo a adição de 1.000 GWe de nova capacidade nuclear até 2050, para fornecer 25% de eletricidade de toda eletricidade no mundo. Embora as operações de usinas nucleares envolvam riscos e apresentem desvantagens quanto a produção de rejeitos radioativos de alto risco, o balanço ainda é positivo quanto ao uso dessa fonte de energia. Métodos seguros para o descarte final de resíduos são tecnicamente comprovados tornando-a segura, limpa e economicamente competitiva.

2.2 Energia Nuclear no Brasil

Conforme o Balanço Energético Nacional de Energia divulgado pelo Ministério de Minas e Energia em 2019, a geração de energia elétrica no Brasil atingiu 601,4 TWh em 2018 e o consumo final de energia foi de 535,4 TWh [9], onde os setores industrial, residencial e comercial respondem por mais de 80% da energia elétrica consumida no país.

A Figura 2 apresenta a oferta interna de eletricidade no país em 2017. A geração hídrica é a principal fonte de produção de energia que corresponde a 65,2% da oferta interna, seguido da geração por gás natural que corresponde à 10,5% e 2,5% da geração de eletricidade coube à usinas nucleares.

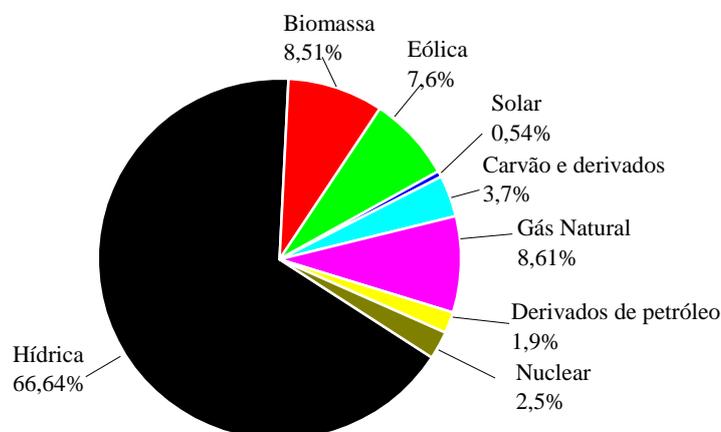


Figura 2: Oferta interna de energia elétrica por fonte. Adaptado de [9].

Especialistas em questões energéticas e ambientais dizem ser impossível, para economias de grande porte, dispor de uma fonte confiável e com baixa emissão de carbono, sem contar com a participação da energia nuclear [10]. A importância das usinas nucleares na confiabilidade e no custo de geração de energia no Brasil é reafirmada pelo Operador Nacional do Sistema (ONS), destacando que as operações de Angra 1 e Angra 2 permitem aumentar o nível dos reservatórios das fontes hidráulicas em cerca de 12%, minimizando a necessidade de operar térmicas que possuem custos mais elevados. Simulações do ONS indicam que, caso essas usinas nucleares deixassem de operar em 2019, as tarifas brasileiras sofreriam um acréscimo geral de 5,1% [10].

O Brasil começou a desenvolver a tecnologia nuclear em 1951, entretanto somente em 1971 foi iniciada a construção da primeira usina nuclear brasileira, Angra 1, em um local costeiro entre o Rio de Janeiro e São Paulo onde hoje é o complexo central nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAEA), no estado do Rio de Janeiro [11]. Angra 1 começou a operar em 1985, possui um reator de água pressurizada (PWR), com 640 MW de potência e é capaz de abastecer eletricamente uma cidade de 1 milhão de habitantes, como Porto Alegre ou São Luís [12]. Em meados da década de 1990, problemas enfrentados pela usina nos seus cinco primeiros anos de operação foram solucionados, fazendo com que a unidade passasse a operar com padrões de desempenho compatíveis com a prática internacional. Em 2009, a substituição dos geradores de vapor proporcionou a extensão da vida útil da unidade, permitindo que Angra 1 esteja apta a gerar energia para o Brasil por décadas [12].

Em 1977 o governo brasileiro assinou um acordo com a Alemanha ocidental para o fornecimento de unidades nucleares, com objetivo de se tornar autossuficiente em tecnologia nuclear. Duas usinas (Angra 2 e 3) seriam estabelecidas imediatamente, mas problemas econômicos fizeram com que a construção dos dois reatores brasileiro-alemães fosse interrompida [11]. Então, a construção de Angra 2 foi retomada em 1995, começando a operar comercialmente em 2001. Com potência de 1.350 MW, a unidade conta com um reator de água pressurizada (PWR), capaz de atender ao consumo de uma cidade de 2 milhões de habitantes e sua performance da tem sido exemplar desde o início. A construção de Angra 2 propiciou transferência de tecnologia para o Brasil, o que levou o país a um desenvolvimento tecnológico próprio, resultando no domínio sobre praticamente todas as etapas de fabricação do combustível nuclear [12].

O governo brasileiro afirmou em 2015 que seria a última usina nuclear construída como um projeto de obras públicas, abrindo caminho para o capital privado nas próximas

quatro unidades. Quando entrar em operação comercial, a nova unidade, gêmea de Angra 2, com potência de 1.405 MW, será capaz de gerar mais de 12 milhões de MWh por ano. Com Angra 3, a energia nuclear passará a gerar o equivalente a 50% do consumo do Estado do Rio de Janeiro [12].

2.2 Reatores nucleares

As usinas nucleares são semelhantes às usinas termelétricas convencionais em ciclo simples. Basicamente, o processo envolve o aquecimento de vapor a alta pressão que, ao expandir-se, aciona uma turbina térmica, movimentando um gerador elétrico acoplado a seu eixo. Em seguida, o vapor que sai da turbina, é resfriado, condensado e novamente aquecido, reiniciando o ciclo. A principal diferença entre as termelétricas convencionais e term nucleares está no combustível utilizado [13].

O reator nuclear é o local onde se produz e controla a reação de liberação de energia da divisão nuclear do combustível, fissão nuclear, que será usada como calor em um gás ou água, para produzir vapor e então acionar as turbinas gerando eletricidade [14]. A fissão nuclear ocorre quando o núcleo pesado dos átomos do combustível absorve nêutrons e se divide em dois núcleos leves liberando grandes quantidades de energia na forma de calor e mais nêutrons que iniciam uma reação em cadeia [15].

Existem diferentes tipos de combustíveis nucleares e tipos de fluidos refrigerantes que podem ser aplicados, o que possibilita uma grande quantidade de reatores nucleares distintos, cada um com sua particularidade conforme seu funcionamento [15]. A Figura 3 registra a distribuição dos tipos diferentes de reatores nucleares que estão em operação no mundo. É possível constatar que o reator do modelo PWR é o mais utilizado e ainda segundo a IAEA é o tipo que mais se constrói [16].

Alguns dos diferentes modelos de reatores são listados a seguir [15]:

- PWR (*Pressurised Water Reactor*) - Reator a Água Pressurizada;
- BWR (*Boiling Water Reactor*) - Reator a Água Fervente;
- LWGR (*Light Water Graphite-moderated Reactor*) – Reator Refrigerado a Água e Moderado a Grafite;
- WWER (*Water-Water Energetic Reactor*) - Reator Energético a água;
- PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*) - Reator Refrigerado a Água Pesada Pressurizada;

- HTGR (*High Temperature Gas Cooled Reactor*) - Reator Refrigerado a Gás de Alta Temperatura;

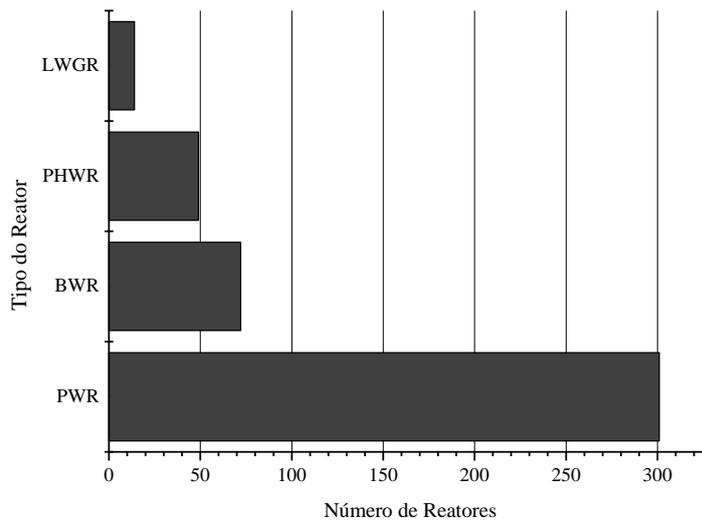


Figura 3: Número total de reatores em operação no mundo. Adaptado de [16].

As usinas Angra 1 e 2 seguem a tendência mundial e operam com reatores do tipo PWR. Esses reatores usam água como refrigerante e moderador e seu esquema de funcionamento pode ser observado na Figura 4. De forma simplificada, o funcionamento do reator nuclear PWR começa com a fissão dos átomos de urânio, que ocorre dentro das varetas do elemento combustível, aquecendo a água que passa pelo reator a uma temperatura de 320°C. Para que não entre em ebulição, a água é mantida sob uma pressão 157 vezes maior que a pressão atmosférica (~160 atm) [17].

O gerador de vapor realiza uma troca de calor entre as águas deste primeiro circuito e a do circuito secundário, que são independentes entre si. Assim, a água do circuito secundário se transforma em vapor e movimentada a turbina que, por sua vez, aciona o gerador elétrico. Esse vapor, depois de mover a turbina, passa por um condensador, onde é refrigerado pela água do mar, trazida por um terceiro circuito independente [17].

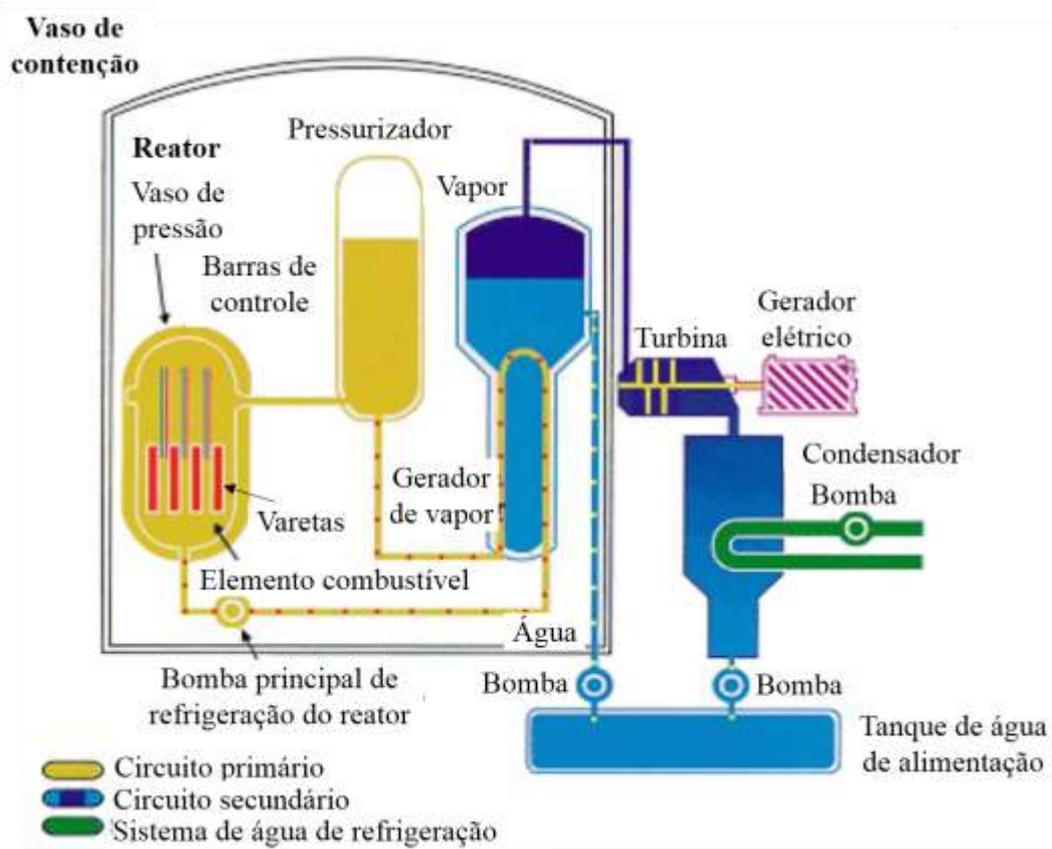


Figura 4: Esquema de geração de energia utilizando reator PWR. Adaptado [17].

De maneira geral, os principais componentes de um reator nuclear são descritos a seguir [15,16]:

- Elemento Combustível: contém todo o combustível nuclear e gera todo o calor. Ele contém urânio de baixo enriquecimento (<5% U-235), normalmente de dióxido de urânio (UO₂), sistemas de controle e materiais estruturais;
- Fluido Refrigerante: fluido que circula pelo núcleo do reator para transferir o calor do elemento combustível para outro circuito ou resfriar o sistema;
- Vaso de Contenção: normalmente, um vaso de aço robusto contendo o núcleo do reator e o moderador / refrigerante. Essa estrutura é responsável por separar o reator do ambiente;
- Gerador de Vapor: parte do sistema de resfriamento do reator onde o fluido refrigerante primário de alta pressão trazendo calor do reator é usado para produzir vapor para a turbina, em um circuito secundário;

- Turbina: transforma o calor do refrigerante em energia mecânica que será transmitida ao gerador.

O reator do tipo BWR tem muitas semelhanças com o PWR, exceto que há apenas um único circuito em que a água está a baixa pressão (cerca de 75 vezes a pressão atmosférica), de modo que ela entra em ebulição no núcleo a cerca de 285°C. O reator é projetado para operar com 12-15% da água na parte superior do núcleo como vapor. A eficiência térmica desses reatores pode ser maior, e eles podem ser mais simples, entretanto, a desvantagem desse conceito é que qualquer vazamento de combustível pode tornar a água radioativa e que a radioatividade pode atingir a turbina e o restante do circuito [14].

O LWGR é um reator pressurizado resfriado a água com canais individuais para cada elemento combustível e usa grafite como seu moderador. É muito diferente da maioria dos outros projetos de reatores de potência, pois derivou de um projeto para a produção de plutônio na Rússia. Também desenvolvido na Rússia, o reator do tipo WWER é a versão russa do PWR com mesmo princípio de funcionamento. Uma diferença entre os PWRs projetados no ocidente e os WWERs é que alguns têm geradores de vapor horizontais [14].

Nos reatores PHWR, em vez de usar um único vaso de pressão grande como em um PWR ou BWR, utilizam-se centenas de tubos de pressão. O núcleo do reator está em um grande tanque onde há água pesada (D_2O) como moderadora. O tanque é conectado por centenas de tubos de pressão horizontais. Esses tubos formam canais para o combustível. O combustível é resfriado por um fluxo de água pesada sob alta pressão no circuito de resfriamento primário que está separado. O líquido refrigerante quente que sai dos canais, vai para um gerador de vapor que, por sua vez, aquece um circuito secundário de água, gerando vapor que pode movimentar turbinas e geradores (como no PWR).

Os HTGRs usam pequenas varetas combustíveis. Gás hélio ou dióxido de carbono é passado pelo reator rapidamente para resfriá-lo. Devido à sua baixa densidade de potência, esses reatores são vistos como promissores para o uso de energia nuclear fora da eletricidade: no transporte, na indústria e em regimes residenciais. Pode operar a temperaturas muito altas, levando a uma excelente eficiência térmica.

2.2.1 Elemento combustível

Nos diferentes tipos de reatores nucleares projetados, existe uma variação considerável na montagem do elemento combustível [18]. A maioria dos reatores PWR usa como combustível o dióxido de urânio que é comprimido em pastilhas. Então, essas pastilhas são encapsuladas dentro de um tubo metálico chamado vareta combustível que, usualmente, é feita de ligas de zircônio. As varetas combustíveis montadas são a componente base de um elemento combustível como representado na Figura 5 [2].

Os elementos combustíveis produzidos pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil) para as usinas de Angra 1 e Angra 2 são diferentes, embora ambos sejam reatores do tipo PWR. O reator de Angra 1 é equipado com 121 elementos combustíveis, cada um com 235 varetas, e Angra 2 tem um reator com 193 elementos combustíveis com 236 varetas cada [13,19].

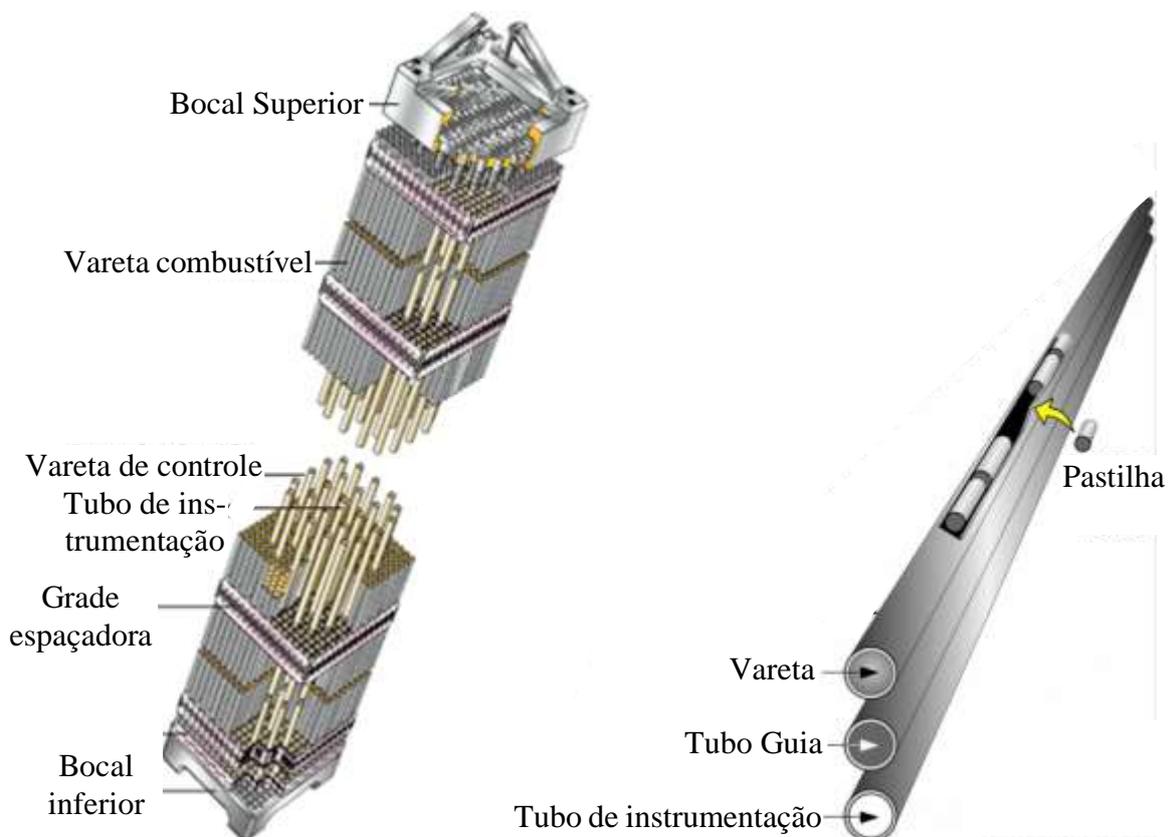


Figura 5: Componentes do elemento combustível de um reator PWR. Adaptado de [2].

Os bocais superiores e inferiores, fabricados em aço inoxidável, fornecem o suporte mecânico para a estrutura do elemento combustível, permitindo a fixação das

varetas com à estrutura do reator. Além disso, servem como orientação para os canais de refrigeração entre as varetas combustível [2]. As grades espaçadoras, fabricadas em ligas de zircônio ou níquel, existentes entre os bocais são responsáveis pelo posicionamento exato das varetas combustíveis [18].

O tubo guia, fabricado em liga de zircônio, é um tubo soldado ou encaixado às grades espaçadoras e conectados no bocal superior e inferior por onde as varetas de controle controlam a reação nuclear em cadeia. Sua finalidade é orientar as varetas de controle e as desacelerarem hidraulicamente durante o posicionamento do núcleo [18].

Fabricada em liga de zircônio, a vareta combustível consiste de um tubo no qual são introduzidas as pastilhas de dióxido de urânio. Ela é fechada hermeticamente em seus dois extremos, por tampões soldados e a coluna de pastilhas combustível é prensada por uma mola no interior da vareta [2].

2.3 Zircônio

O zircônio (Zr) é um elemento encontrado na natureza principalmente na forma dos minerais zirconita ($ZrSiO_4$) e badeleíta (ZrO_2) e o interesse em sua exploração ganhou destaque a partir do final da década de 1940, em vista de sua adequação para serem usados como materiais estruturais em certas indústrias em rápido desenvolvimento, particularmente, a indústria de energia nuclear. Em 2016, as reservas globais somaram 75 milhões de toneladas de ZrO_2 contido. As principais reservas de zircônio encontram-se na Austrália (66%) e África do Sul (18%), seguidos de Índia (4%) e Brasil (3%) [20].

Na tabela periódica, o zircônio pertence ao grupo IV e apresenta como características: massa atômica 91,22 u, número atômico 40 e temperatura de fusão de $1852^\circ C$ [21]. O Zr é um metal considerado dúctil, refratário, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistente a meios corrosivos. Pelo baixo poder de absorção de nêutrons, o zircônio é aplicado principalmente na indústria nuclear. Na indústria química é usado em equipamentos resistentes à corrosão, na indústria eletrônica em placas e filamentos e também é aplicado em ligas de ferro, estanho e nióbio, e como metal puro, junto com o háfnio [20].

Conforme diagrama temperatura – pressão, representado na Figura 6, o zircônio elementar existe como uma fase α , hexagonal compacta (hc), à temperatura ambiente e pressão atmosférica, enquanto que elevando a pressão a 2 GPa a fase α é transformada

em uma fase hexagonal (hex), ω [21]. Em pressão atmosférica, o Zr- α se transforma em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), fase Zr- β , a 866°C. Ainda, em 702°C e 5,7 GPa há ocorrência de um ponto tríplice α - β - ω [21].

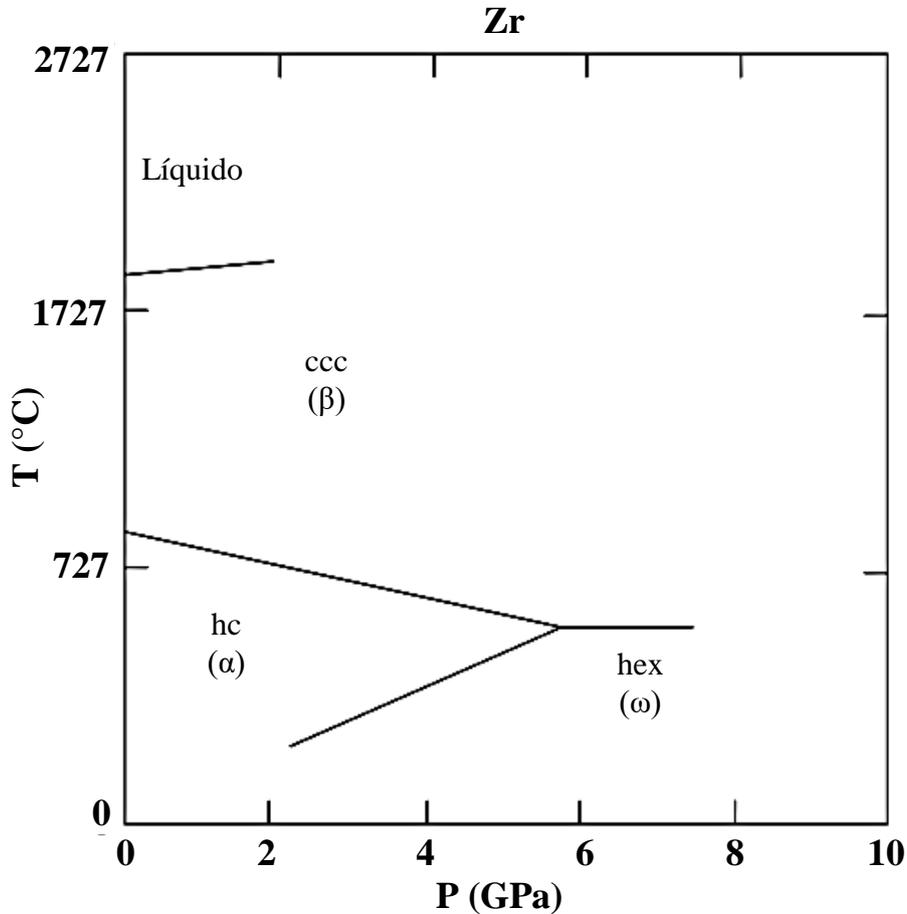


Figura 6: Diagrama temperatura-pressão do Zr. Adaptado de [21].

2.3.1 Ligas de zircônio para aplicação nuclear

O início da aplicação do zircônio em um reator nuclear tem seus primeiros registros por volta de 1949 sob o comando do almirante Rickover, da Marinha dos EUA, que estava encarregado do desenvolvimento de navios e submarinos movidos a energia nuclear [23]. Como características fundamentais para aplicação nuclear, o material deve apresentar: baixa absorção de nêutrons, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão em altas temperatura de serviço [24].

Inicialmente o zircônio não parecia promissor pois testes iniciais mostraram elevada absorção de nêutrons, o que inviabilizava sua aplicação. Mais tarde, pesquisas revelaram que o zircônio encontrado na natureza continha cerca de 2% em peso de háfnio responsável pela alta absorção. Assim Kaufman, do MIT, e Pomerance, em Oak Ridge, desenvolveram metodologias para dissociação do háfnio do zircônio [23].

A Tabela 1 mostra as propriedades importantes para aplicação nuclear. Em termos de absorção de nêutrons, apenas o magnésio (Mg) e o berílio (Be) apresentam menores valores de absorção comparado ao zircônio, entretanto, mostram até quatro vezes menor resistência mecânica.

Comparando ao ferro, níquel e titânio, o zircônio tem menor resistência mecânica, verificando ainda o potencial padrão de corrosão do zircônio, observa-se valores menores do que o níquel, ferro e alumínio indicando maior tendência de oxidação, porém, o zircônio apresenta uma absorção de nêutrons (seção de choque) 30 vezes menor tornando-o indicado como material para produção de componentes em reatores nucleares [25, 26].

Tabela 1: Propriedades importantes para aplicação nuclear. Adaptado de [25 26].

Metal	Seção de choque de absorção (cm⁻¹)	Limite de resistência a 300°C (MPa)	Potencial padrão de corrosão (Volt)
Ni	0,31	1100	-0,22
Ti	0,26	1000	-1,63
Fe	0,17	1100	-0,43
Al	0,014	90	-1,34
Mg	0,005	90	-1,55
Be	0,001	350	-1,85
Zr	0,01	900	-1,53

Ainda nas primeiras aplicações nucleares do zircônio puro como material estrutural, observaram-se problemas na resistência à corrosão em altas temperaturas devido a traços de nitrogênio. Pensou-se inicialmente que a fraca resistência à corrosão do zircônio puro era resultado da presença de impurezas, mas foi verificado que a melhoria no processo de purificação não podia eliminar os problemas [27]. Portanto, para

obter propriedades adicionais para melhor operação em reatores resfriados a água, outros elementos foram adicionados ao zircônio como estanho, nióbio e cromo. Nesse contexto, surge o estudo das ligas de zircônio para aplicação nuclear desenvolvidas para utilização no interior dos reatores atendendo às diferentes condições do meio. Algumas das principais ligas são listadas a seguir:

Zircalloys: para mitigar o efeito adverso do nitrogênio na resistência a corrosão em altas temperaturas e garantir um bom compromisso entre resistência mecânica e resistência à corrosão, a primeira adição de elemento de liga ao Zr foi de 2,5% de estanho. Esta liga foi a primeira Zircaloy desenvolvida e ficou conhecida como Zircaloy-1. Durante estudos subsequentes foi observado que, quando submetidas a testes de autoclaves em altas temperaturas, a taxa de corrosão das amostras de Zircaloy-1 permaneceu constante. A partir de então os pesquisadores descobriram que essa quantidade de estanho não melhorava a resistência à corrosão [25, 27]. Por conseguinte, o teor de Sn foi reduzido para 1,8% e Fe, Ni e Cr foram adicionados para aumentar a resistência à corrosão da liga binária, o que resultou no desenvolvimento da Zircaloy-2. Verificou-se que esta nova composição de liga, tinha propriedades mecânicas similares às da Zircaloy-1 e maior resistência à corrosão em altas temperaturas. No entanto, foi observado que a presença de níquel gerava uma alta absorção de hidrogênio tornando a Zircaloy-2 altamente suscetível à fragilização por hidreto [27]. Assim, a Zircaloy-3 foi desenvolvida sem adição de níquel, porém as propriedades mecânicas mais baixas desta liga contribuíram para o seu rápido abandono. No contexto da remoção do níquel para reduzir a fragilização por hidreto e manter as propriedades mecânicas, a Zircaloy-4 foi criada, compensando a remoção do Ni, presente na Zircaloy-2, pela adição de Fe. Constatou-se que a mais nova liga da série Zircaloy manteve boa resistência à corrosão exibindo metade da absorção de hidrogênio comparado à Zircaloy-2 [23]. Na Tabela 2 é mostrada a composição química das ligas Zircalloys. Vale ressaltar, que dentre as Zircalloys, as ligas mais utilizadas em reatores nucleares são a Zircaloy-2 e Zircaloy-4 como materiais estruturais em reatores BWRs e PWRs, respectivamente, a partir do início dos anos 70.

Tabela 2: Composição química das ligas da série Zircaloy. Adaptado de [23].

Ligas	Elementos (% peso)			
	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy-1	2,5	-	-	-
Zircaloy-2	1,5	0,12	0,1	0,05
Zircaloy-3	0,25	0,25	-	-
Zircaloy-4	1,5	0,22	0,1	-

Ligas E110, E125 e E635: em vez da adição de Sn ao Zr, pesquisadores russos avaliaram os efeitos da adição de Nb. As ligas E110, E125 e E635, foram projetadas para os reatores WWER (*Water-Water Energetic Reactor*) e LWGR (*Light Water Grafite-Moderated Reactor*) em 1958, 1958 e 1971 respectivamente. Observou-se que tanto o E110 quanto o E635 tinham alta resistência mecânica e resistência à fluência, com a ressalva de que a liga E110 apresentou alta resistência à corrosão em água pressurizada a altas temperaturas, mas era suscetível à corrosão intensa em meio aquoso com presença de Li. Já a liga E635 apresentou boas propriedades mecânicas e resistência a corrosão em reatores de água fervente e menor resistência à corrosão em reatores de água pressurizada.

Assim, a liga E110 é usada como material para varetas combustível e a E635 como material estrutural dos conjuntos de combustível nos reatores WWER. A E125 é empregada para tubos de proteção do WWER-440 e tubos de pressão do LWGR. Em comparação com o Zircaloy-4, a liga E110 é mais suscetível à fragilização por hidrogênio e, além disso, sua resistência à fluência pode ser reduzida à medida que a reação do elemento combustível aumenta [27]. Com o avanço dessas ligas e por meio do aperfeiçoamento das composições químicas, originou-se as E110 opt., E110M, E125 opt., e E635M. Comparando as novas ligas com a E110, a adição de Fe resultou na composição da E110 opt., e subsequentemente, E110 opt. foi atualizada para E110M através da otimização do teor de Fe e O. O mesmo princípio foi utilizado para o desenvolvimento da E125 opt. Por fim, com base na liga E635, a E635M foi projetada com menores teores de Sn e Nb e a relação Fe / Nb ajustada com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão mantendo o desempenho mecânico. Na Tabela 3 é mostrado a composição química dessas ligas [27].

Tabela 3: Composição química das ligas da série E110, E125, E635. Adaptado de [27].

Ligas	Elementos (% peso)			
	Nb	Sn	Fe	O
E110	0,95 - 1,05	-	-	≤0,10
E125	2,20 - 2,60	-	-	2,20 - 2,60
E125 opt	2,40 - 2,70	-	0,025 - 0,05	0,06 - 0,099
E635	0,95 - 1,05	1,10 - 1,30	0,3 - 0,4	0,05 - 0,12
E110 opt	0,90 - 1,10	-	0,025 - 0,07	0,06 - 0,099
E110M	0,90 - 1,10	0,07 - 0,15	-	0,10 - 0,15
E635M	0,70 - 0,90	0,70 - 0,90	0,30 - 0,40	0,04 - 0,10

ZIRLO™: é uma liga Zr-Sn-Nb-Fe com tratamento de recozimento a 600°C por 8 h para a obtenção de uma microestrutura parcialmente recristalizada, que foi desenvolvida com base na composição da liga russa E635 e tem como principal característica os baixos níveis de adição de oxigênio. A ZIRLO™ apresenta menor taxa de corrosão em alta temperatura e maior resistência à fluência em comparação com a Zircaloy-4. Em evolução à ZIRLO™, estudos focados na redução da quantidade de Sn foram iniciados e conclui-se que um menor teor desse elemento de liga (0,66%p ou 0,77%p) resultam numa maior resistência à corrosão e à fluência, o que deu origem à liga OPT ZIRLO. Na Tabela 4 é possível observar a composição dessas duas ligas [27].

Tabela 4: Composição química das ligas da série ZIRLO™. Adaptado de [27].

Ligas	Elementos (% peso)			
	Nb	Sn	Fe	O
ZIRLO™	1	1	0,1	0,09 - 0,15
OPT ZIRLO	1,02	0,60 - 0,80	0,11	1,04

M5™ e X5A: seguindo a linha de redução do teor de Sn ($\leq 1,3\%p$), novas ligas à base de Zr foram produzidas pela AREVA, empresa especializada em energia nuclear. A liga M5™ (Zr, Fe, Cr, Nb e O), desenvolvida com base na composição da E110 é uma liga de Zr-Nb desprovida de Sn, com alta densidades de finos precipitados Nb-β em sua microestrutura totalmente recristalizada, que é o principal responsável pela vantajosa resistência à fluência. A ausência de Sn, a composição química controlada da liga e o

tratamento térmico otimizado resultam em uma resistência à corrosão muito alta e propriedades mecânicas superiores em condições de alta temperaturas e grande irradiação. Uma segunda vertente para a evolução das ligas de Zr, ainda com base na redução de Sn, mostrou que a Zyrcaoy-4 contendo 0,5%p de Sn possuía excelente resistência à corrosão, necessária para a aplicação em reatores do tipo PWR, uma vez que a taxa de corrosão foi reduzida com os ajustes simultâneos de outros componentes pela adição de Fe, Cr, Nb e O. Desta forma, a liga X5A (Zr-0,35%p Fe-0,25%p Cr-0,30%p Nb-0,5%p Sn-O) foi projetada pela empresa Westinghouse [27]. O processo de fabricação do X5A (HTPX5A) foi otimizado através da aplicação de um processamento de baixa temperatura (LTP X5A). A composição das ligas M5TM e X5A é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5: Composição química das ligas M5TM e X5A. Adaptado de [27].

Ligas	Elementos (% peso)				
	Nb	Sn	Fe	Cr	O
M5 TM	1	-	0,03 - 0,05	0,015	0,09 - 0,15
X5A	0,3	0,5	0,35	0,25	0,15

2.3.2 Adição de elementos de liga

Como já foi mencionado, o Zr puro tem dois tipos distintos de estrutura cristalina, hexagonal compacta (hc) chamada α e cúbica de corpo centrado (ccc) chamada fase β [27]. Para melhorar as propriedades de um dado metal puro, como no caso do Zr, é fundamental encontrar elementos de ligas com significativa solubilidade nas fases α ou β que resulta no controle da microestrutura e das propriedades desejadas [28].

Os elementos de liga são divididos em dois grupos: os α -estabilizadores, que elevam a temperatura da transformação alotrópica α para β e por consequência promovem uma maior estabilidade da fase hc, como o alumínio, antimônio, estanho, berílio, chumbo, háfnio, nitrogênio, oxigênio e cádmio; e os β -estabilizadores, que são capazes de reduzir a temperatura de transformação α para β , estabilizando a fase ccc, como o ferro, cromo, níquel, molibdênio, cobre, nióbio, tântalo, vanádio, tório, urânio, tungstênio, titânio, manganês, cobalto e prata [29, 30].

Para as aplicações nucleares é necessário que os elementos de liga apresentem baixa absorção de nêutrons, o que restringe as possibilidades de seleção. Desse modo,

elementos como Hf, Cd, W e Co não são considerados para o desenvolvimento de ligas de zircônio. Por outro lado, a adição de elementos deve melhorar as propriedades assim, elementos como o Sn e o Nb são incluídos nas composições para aprimoramento da resistência à corrosão, e elementos formando segunda fase ou soluções sólidas, como o Nb e Fe, Cr e Ni são usados para aumentar as propriedades mecânicas [28].

O tamanho e a distribuição dessas fases secundárias são amplamente regidos por reações que ocorrem durante a transformação de β para α e pelo subsequente trabalho mecânico a temperaturas mais baixas. Ainda, o aquecimento a temperaturas próximas da transição α - β , ou na região $\alpha + \beta$, causa a migração de impurezas para os contornos dos grãos, prejudicando a ductilidade e a resistência à corrosão nas ligas de zircônio [29]. Nas seções seguintes serão apresentados os elementos de liga, bem como suas características, mais utilizados comercialmente.

2.3.2.1 Adição de Estanho

O estanho (Sn) é um elemento metálico com número atômico 50 na tabela periódica, apresenta densidade de 7,3 g/cm³ e ponto de fusão de 232°C. Esse elemento tende a estender o campo da fase hc e apresenta uma solubilidade máxima em Zr- α de 9%p a 940°C, conforme é mostrado no diagrama de fases Zr-Sn na Figura 7. Por meio do diagrama são observadas as fases líquido (L), as soluções sólidas (Zr- β) ccc, (Zr- α) hc e (Sn- β) tetragonal em equilíbrio, bem como as fases intermetálicas Zr₄Sn, Zr₅Sn₃ e ZrSn₂ [31, 32].

O estanho foi originalmente adicionado ao Zr em concentrações de 1,2 - 1,7%p, limite no qual encontra-se em solução sólida na matriz de Zr- α em ligas comerciais, para aumentar a resistência à corrosão, especialmente por mitigar os efeitos deletérios do nitrogênio. No entanto, nas ligas de Zr livres de N, como no caso da Zircaloy-2, observou-se que o Sn deteriora a resistência à corrosão. Portanto, a tendência moderna é reduzi-lo, a fim de melhorar a performance em corrosão. No entanto, essa melhoria é associada a uma redução na resistência à fluência e, portanto, as ligas modernas de Zr contêm pequenas quantidades de Sn, a fim de manter propriedades mecânicas adequadas [28].

Garner *et al.* [33] avaliaram a resistência a corrosão em duas ligas de zircônio com diferentes quantidades de Sn, a ZIRLOTM e a liga experimental Zr-1.0Nb-0.1Fe que contêm 0,92%p e 0,01%p de estanho respectivamente. A liga com menor teor de Sn

mostrou um desempenho significativamente melhor em sua resistência à corrosão pelo e níveis reduzidos de absorção de hidrogênio. Tais características foram atribuídas à formação de uma camada de óxido mais densa e mais estável ainda, a redução de Sn promove a formação de grãos de óxido bem orientados e colunares. Em contrapartida, na ZIRLO™ a camada de óxido apresenta maiores trincas.

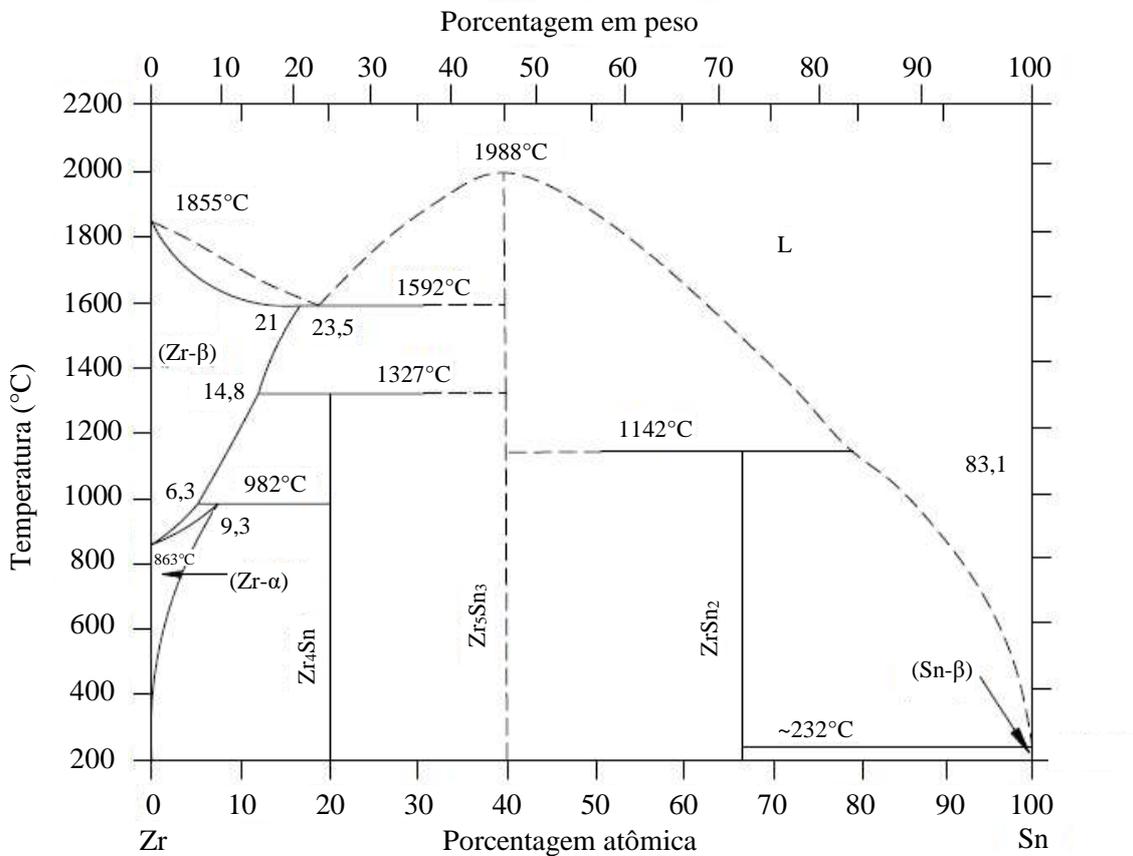


Figura 7: Diagrama Zr-Sn. Adaptado de [21].

2.3.2.2 Adição de Oxigênio

O oxigênio (O) é um elemento não metálico de número atômico 8 na tabela periódica. Apresenta densidade de 0,0013 g/cm³ e seu ponto de fusão é de -219°C. O Oxigênio é altamente solúvel na fase α , estabilizando-a em altas temperaturas. O oxigênio em solução sólida no Zr- α encontra-se nos sítios octaédricos e o objetivo dessa adição é aumentar a resistência ao escoamento por endurecimento por solução sólida intersticial, sem degradação da resistência à corrosão. A sua adição na concentração das ligas a base

de Zr é recomendada na faixa de 0,11–0,16%p em detrimento aos efeitos de ductilidade [28, 29, 31].

Com base no diagrama de fases Zr-O mostrado na Figura 8, é possível constatar que as fases em equilíbrio são o líquido (L), as soluções sólidas ccc (Zr-β) e hc (Zr-α) e os óxidos cúbico (ZrO_{2-x}-γ), tetragonal (ZrO_{2-x}-β) e monoclinico (ZrO_{2-x}-α).

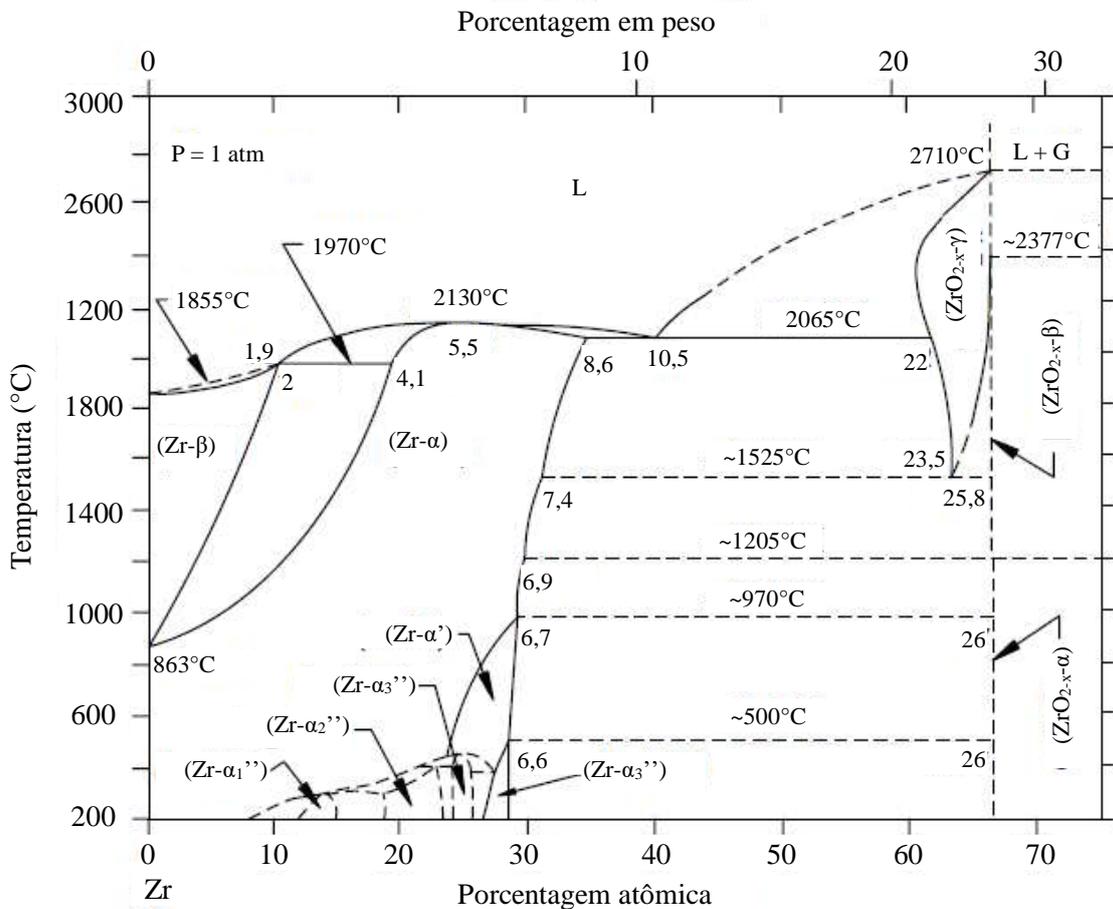


Figura 8: Diagrama de fases Zr-O. Adaptado de [21].

2.3.2.3 Adição de Nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento metálico de número atômico 41 na tabela periódica, apresenta densidade de 8,57 g/cm³ e seu ponto de fusão é de 2.468°C. Possui baixa resistência à oxidação e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores à -264°C [22]. Seu raio atômico é de 146 pm e no estado sólido apresenta uma estrutura cristalina ccc.

O nióbio é um β -estabilizador quando está em solução sólida completa. Sua solubilidade na fase Zr- α é cerca de 1,1%p a 600°C e as propriedades das ligas podem ser amplamente variadas por tratamento térmico [27]. A fase ccc (Zr- β , Nb), o campo bifásico (Zr- β + Nb), a solução sólida hc (Zr- α) e o líquido (L) são encontradas em equilíbrio no sistema Zr-Nb mostrado na Figura 9. A solução sólida (Zr- β , Nb) apresenta um gap de miscibilidade e uma reação monoeutetóide: (Zr- β) \leftrightarrow (Zr- α) + (Nb). Ademais, é possível formar fases metaestáveis como a martensita (α') e a fase ω neste sistema [21].

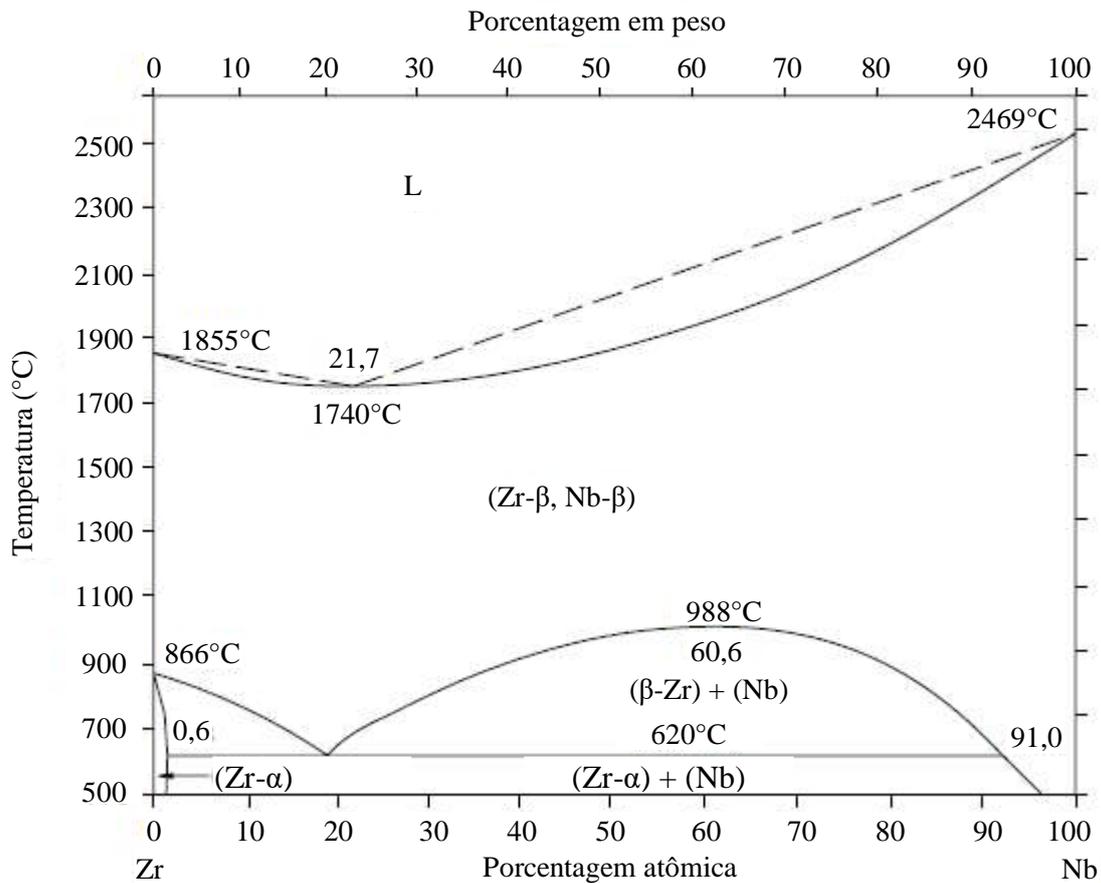


Figura 9: Diagrama de fases Zr-Nb. Adaptado de [21].

As ligas comerciais mais importantes à base de Zr, como por exemplo a Zr-1Nb, total ou parcialmente recristalizadas são compostas por uma microestrutura formada pelas fases α e β . A adição de nióbio permite que ocorra finos precipitados de Nb- β na matriz de Zr- α contendo ainda Nb em solução sólida. Esta configuração permite a combinação de alta resistência à fluência, pequenas mudanças dimensionais causadas pela irradiação e aumento da resistência à corrosão [31]. Ainda, a adição de Nb permite a estabilização

da camada protetora de óxido ZrO_2 , evitando a variação de seu volume, o que confere a queda da taxa de corrosão e retarda a absorção de hidrogênio pelo material [31].

Outro aspecto que merece atenção são as alterações que essas ligas com base de Zr-Nb sofrem durante a operação. A integridade delas pode ser limitada por absorção de hidrogênio, levando à formação de hidreto, reduzindo a ductilidade e a tenacidade à fratura das ligas de Zr [30].

Yang *et al.* [34] investigaram as mudanças microestruturais de uma liga Zr-Nb conforme aumento do teor de nióbio em sua composição. A primeira observação registrada é que uma microestrutura totalmente recristalizada foi obtida para as amostras com 0, 0,2, 0,5, 1 e 2%p de nióbio. No mesmo estudo, observou-se que o Nb pode retardar a recristalização após deformação a frio, evidenciada pelo tamanho de grão notavelmente reduzido na adição de Nb. O tamanho médio de grão da amostra sem adição de Nb era de $\sim 15 \mu\text{m}$. Com o aumento da adição de Nb, o tamanho médio de grão reduziu substancialmente de $\sim 10 \mu\text{m}$ para Zr-0,2Nb a $\sim 5 \mu\text{m}$ para Zr-2Nb. Ainda, Yang *et al.* [34] avaliaram que os precipitados encontrados nas ligas com adição a partir da de 0,5%p de Nb são do tipo Nb- β e exibiram basicamente uma distribuição aleatória nessas ligas, com os precipitados localizados predominantemente no interior dos grãos e a densidade numérica desses aumenta conforme o teor de nióbio quando é maior que 0,5%p.

Foi concluído por Yang *et al.* [34] que três fatores agem em conjunto para redução significativa do tamanho de grão nas ligas Zr-Nb conforme o aumento de Nb, a saber: o efeito do Nb em estabilizar a fase β , que leva a uma redução da temperatura de transformação $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$, dando origem a uma microestrutura mais refinada após fusão e tratamento térmico de solubilização; a presença de Nb em solução sólida, que reduziram a mobilidade dos contornos de grãos ao serem recristalizados; e o efeito de fixação dos precipitados, que restringem a movimentação das discordâncias durante a recristalização e é aprimorado conforme aumento do teor de Nb.

2.3.2.4 Adição de Manganês

O manganês (Mn) é um elemento metálico de número atômico 25, densidade de $7,40 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão 1.244°C , é quebradiço, mas apresenta um alto grau de dureza e no estado sólido apresenta uma estrutura cristalina ccc [29].

O principal setor consumidor de Mn é o siderúrgico, representando 85% da demanda mundial por manganês. As aplicações de manganês na indústria siderúrgica são devidas às suas características físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuição da quantidade de enxofre) e desoxidante (maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro). Na natureza é um metal encontrado em formas de óxido, hidróxido, silicatos e carbonatos.

Na Figura 10 é representado o diagrama de fases Zr-Mn e as fases estáveis encontradas são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr- β) ccc, (Zr- α) hc, (Mn- δ) ccc, (Mn- γ) cfc, (Mn- β) cúbico, (Mn- α) cúbico simples e a fase intermetálica Mn_2Zr . O Mn- α possui solubilidade máxima de 2,06 %p. no Zr a 727°C. A adição de Mn estabiliza a fase Zr- β [35].

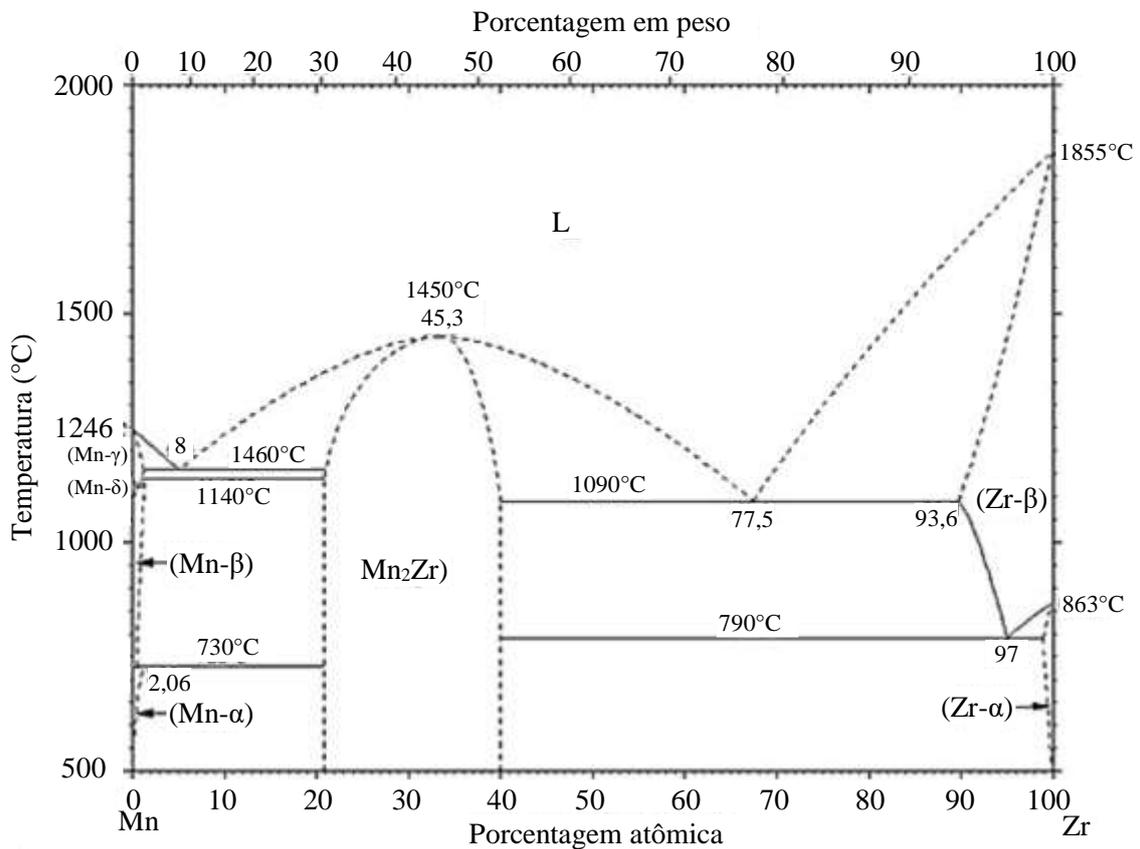


Figura 10: Diagrama de fases Zr-Mn. Adaptado de [35].

Tendo como base a avaliação de Ribeiro *et al.* [30], a composição Zr-0.8Nb-0.2Mn laminada a frio e tratada termicamente alcançou resultados semelhantes a liga Zr-1Nb em relação à corrosão e hidrogenação gasosa. Da avaliação da cinética de absorção de hidrogênio, Ribeiro *et al.* [30] observaram que para as amostras laminadas a absorção de hidrogênio começou após 5 h de ensaio. Para a condição tratada termicamente por 750

°C por 2 h a composição Zr-0.8Nb-0.2Mn apresentou maior absorção de hidrogênio, 1,34%p, comparada às ligas com mesmos teores de alumínio e cobre. Em relação ao tempo transcorrido até o início da absorção, a liga com adição de Mn obteve resultado semelhante (em torno de 10h) à liga com adição de alumínio. Por fim, para as amostras submetidas à tratamento térmico a 750 °C por 4h o tempo para início da absorção foi de 15,7 h. Ademais, foi verificado que a adição de manganês à liga a base de Zr-Nb proporcionou uma melhor conformabilidade do material durante a laminação, quando comparado às ligas com mesmos teores de alumínio e cobre.

A adição de Mn como elemento de liga promissor também foi mostrada no estudo desenvolvido por Pintor [32] devido ao aumento da conformabilidade com maior quantidade de Mn, ao aumento do volume de precipitados e à redução da quantidade de hidretos devido aumento da solubilidade em ambiente com presença de hidrogênio, sendo estas evidências o motivo para aprofundar os conhecimentos sobre o efeito do Mn na textura cristalográfica das ligas de Zr.

2.4 Processamento da vareta combustível

O desempenho em serviço das varetas combustíveis dependem, em grande parte, de características microestruturais como morfologia e distribuição de grãos, textura cristalográfica, natureza e distribuição de precipitados e etc. Esses aspectos tem grande influência na precipitação e orientação dos hidretos, por exemplo, um dos fatores comprometedores da vida útil da vareta [36].

Na literatura é possível constatar diferentes propostas de rotas de processamento de modo a obter uma microestrutura adequada, levando à combinação de propriedades mecânicas e textura otimizadas [28,36,37]. O controle microestrutural dessas ligas através da seleção adequada dos parâmetros de processamento termomecânico é, portanto, um grande desafio de interesse de estudos com as ligas de Zr. A Figura 11 exemplifica, de forma geral, as etapas de fabricação das varetas combustíveis apresentada por Leigman [28].

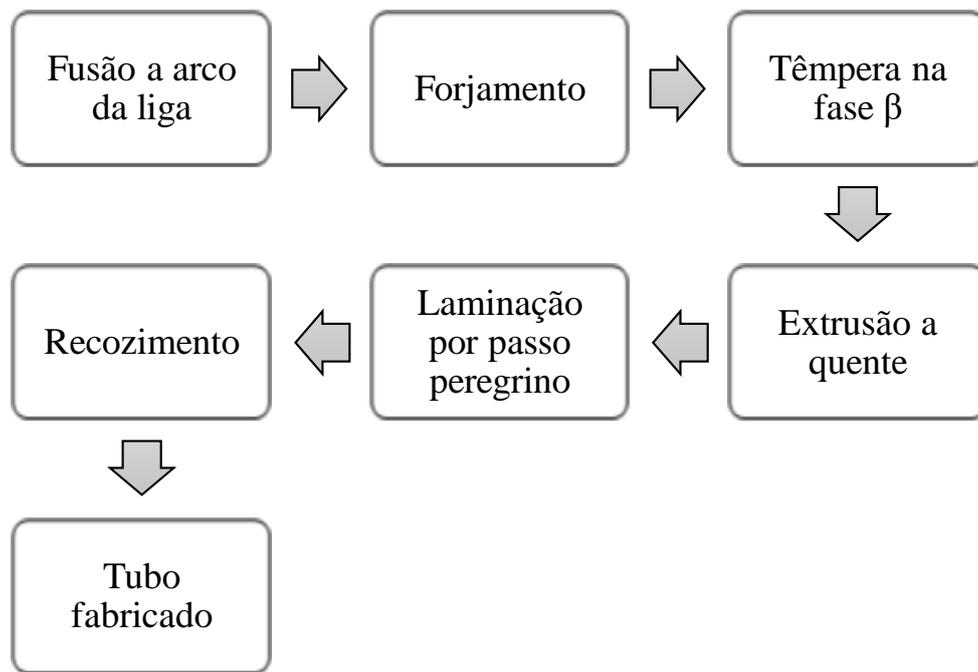


Figura 11: Etapas de fabricação de tubos de zircônio para aplicação nuclear. Adaptado de [28].

Para que a fabricação das varetas combustíveis seja iniciada é necessário submeter o zircônio esponja com os elementos de liga para a composição pretendida à uma compactação dando origem aos briquetes. Os briquetes são soldados formando um eletrodo consumível e então fundidos num forno a arco sob vácuo iniciando a primeira etapa do processo. Para homogeneização da composição química é necessário refusões e ainda, para reduzir as segregações, campos eletromagnéticos são frequentemente usados para a agitação do metal líquido [28].

O lingote produzido passará então pelo forjamento de modo a obter dimensões reduzidas e quebrar a microestrutura bruta de fusão. Essa etapa ocorre a uma temperatura próxima de 1050°C ou a temperaturas mais baixas dentro do campo $\alpha + \beta$. As dimensões finais após o forjamento correspondem a 100-250 mm de diâmetro para tarugos e 100 mm para chapas [28].

Em seguida é realizado uma têmpera. Este tratamento térmico permite a dissolução completa dos elementos de liga na fase β , consistindo em uma homogeneização acima de 1000°C, seguida por um resfriamento com água para impedir transformações de fase (β -*quenching*), capaz de gerar um produto com grãos pequenos.

Para a produção de tubos sem costura, primeiro é realizada uma extrusão a quente na faixa de temperatura de 600 a 700°C que produz um grande tubo extrudado (*Trex*), de

50 a 80 mm de diâmetro e 15 a 20 mm de espessura que ainda passará por reduções na laminação a frio. A redução prevista após a extrusão é de 80 a 90%. Durante o trabalho a quente, a textura já pode ser induzida, embora exerça menor influência na textura que o trabalho a frio, e as mudanças microestruturais que ocorrem durante esse processo são regidas principalmente pela deformação e temperatura [38]

O tubo extrudado é laminado por passo peregrino que pode ser repetido diversas vezes até obtenção das dimensões adequadas. Nessa etapa do processamento a redução obtido é de 25 a 80% e tratamentos térmicos de recozimento intermediários são executados para restaurar a ductilidade entre os passes. A laminação por passo peregrino consiste na redução do diâmetro e da espessura do tubo concomitantemente quando é passado através de rolos com canais semi-circulantes. A forma do canal determina o padrão de redução no diâmetro externo do tubo acabado. Um mandril é colocado dentro do tubo que, por sua vez, determina a espessura da parede do tubo ao longo do comprimento de trabalho [39]. As Figura 12 (a) e (b) apresentam o esquema do processo de laminação por passo peregrino, bem como a geometria dos rolos.

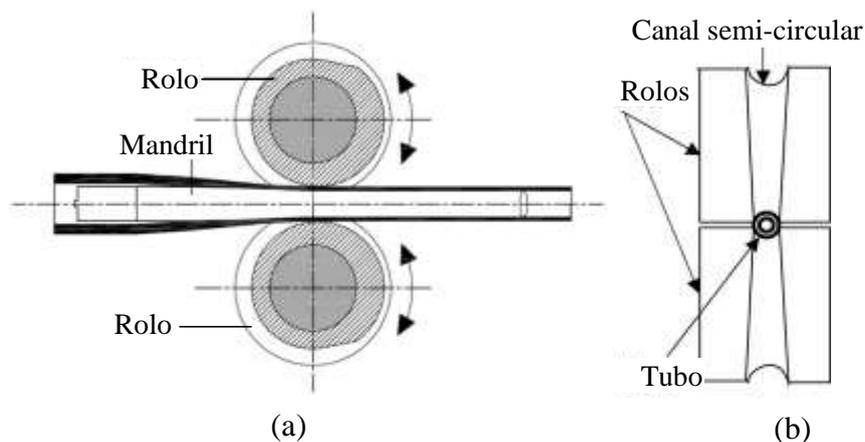


Figura 12: Esquema da laminação por passo peregrino. Adaptado de [40,41].

Após cada etapa de trabalho a frio no tubo, um tratamento de recozimento é executado para restaurar a ductilidade. Geralmente é realizado na faixa de 530 a 600°C para obter o material totalmente recristalizado. Para melhores propriedades mecânicas do produto final, a temperatura do último tratamento de recozimento pode ser reduzida para evitar a recristalização completa, atingindo o estado de alívio de tensões, que é caracterizada por grãos alongados e alta densidade de discordâncias, e pelo alívio das

tensões internas, levando a uma maior ductilidade do que o material trabalhado a frio [28].

Outras rotas de processamento têm sido avaliadas pela literatura para otimizar as propriedades e a textura cristalográfica. Kumar [42] e seus colaboradores propuseram uma rota para fabricação de tubos da liga Zr-2,5Nb que consiste em uma combinação de extrusão a quente seguida por duas etapas de laminação por passo peregrino a frio intercaladas com recozimento, como visto na Figura 13. Os estágios de processamento na sequência proposta foram determinados com base nos desenvolvimentos estruturais e seus efeitos nas propriedades da liga.

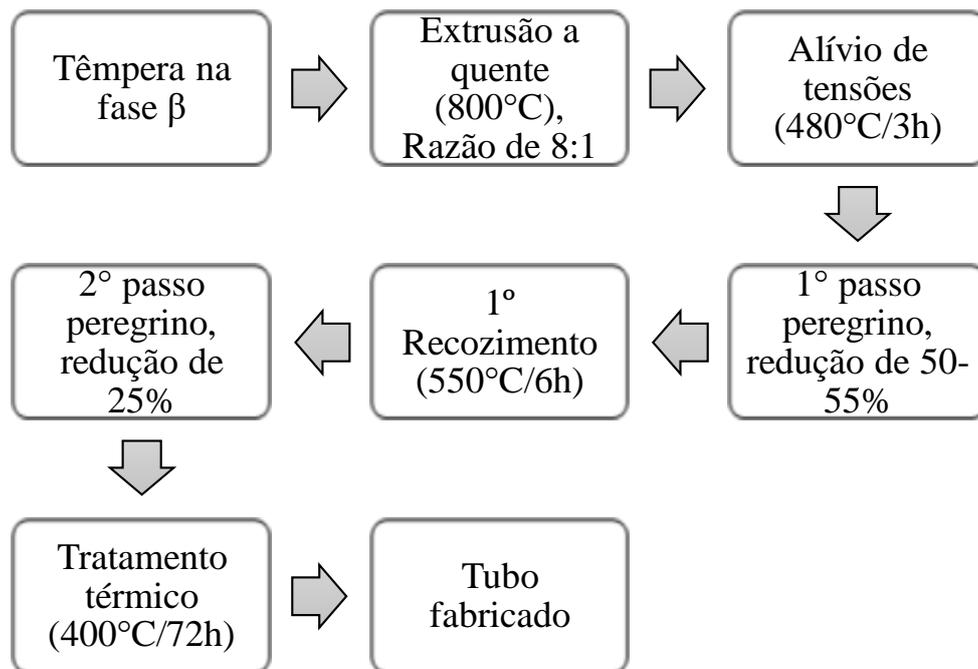


Figura 13: Rota para fabricação de tubos da liga Zr-2,5Nb. Adaptado de [42].

Em sua análise, Kumar *et al.* [42] registraram que a têmpera inicial proporcionou uma estrutura martensítica monofásica, que foi transformada durante a extrusão a quente provocando um forte desenvolvimento textural, resultando em uma microestrutura com distribuição de tamanho bimodal da fase α , como fica evidenciado nas microestruturas da Figura 14 (a). Os processos subsequentes de laminação por passo peregrino e especialmente o segundo passe modificaram a textura. A combinação do recozimento intermediário aos dois estágios de laminação, trouxeram de volta a textura extrudada a quente, embora tenha ocorrido mudanças durante o trabalho a frio. O recozimento final não trouxe recristalização perceptível na microestrutura, como seria esperado após a rota

tradicional de fabricação dos tubos de Zr-2,5Nb, em que Tewari *et al.* [43] verifica uma microestrutura com grãos recristalizados e precipitados uniformemente distribuídos na matriz de Zr- α , e o amolecimento relativo durante o recozimento observado por Kumar *et al.* [42] foi principalmente através da recuperação. A microestrutura final do tubo pode ser observada na Figura 14 (b).

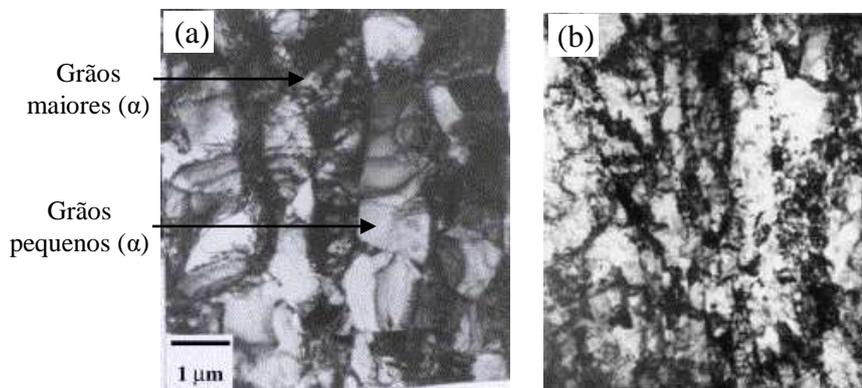


Figura 14: Microestrutura da liga Zr-2,5Nb: (a) Após extrusão a quente e; (b) após recozimento final. Adaptado de [42].

O estudo desenvolvido por Yanzhang *et al.* [43], propõe três rotas de processamento para uma liga Zr-1Nb. Amostras da liga Zr-1Nb, previamente laminadas a quente e recozidas, foram submetidas a laminação a frio em três diferentes porcentagens de reduções (30%, 50% e 70%). A Figura 15 mostra em detalhe o processamento. O objetivo de Yanzhag *et al.* [43] é entender a influência do trabalho a frio no processamento termomecânico da liga, bem como o impacto nas características finais do material. Para cada uma das três sequências de processamento escolhidas, 3 passes de laminação foram executados com recozimento intermediário.

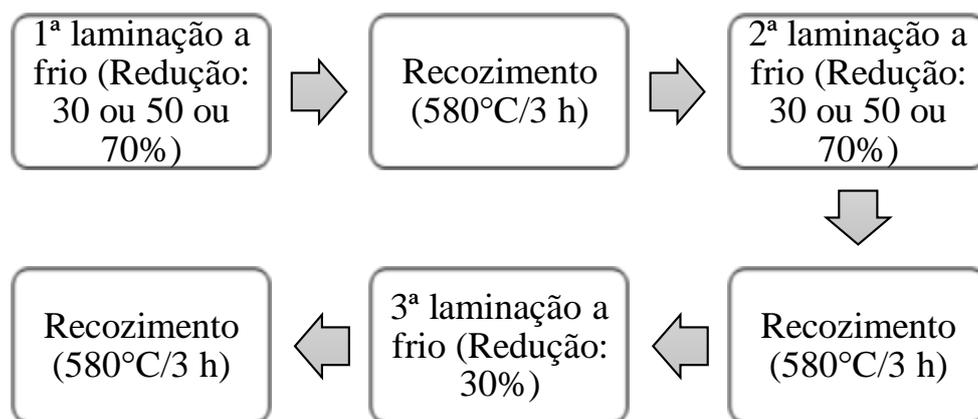


Figura 15: Rota de processamento para liga Zr-1Nb sugerido por Yanzhang *et al.*

Adaptado de [43].

Através das observações do material processado, Yanzhang *et al.* [43] registraram a presença de dois tipos de precipitados: $Zr(NbFe)_2$, cujo tamanho médio é de aproximadamente 130 nm, e precipitados Nb- β com tamanho menor que 60 nm. Outros estudos [44,45] apresentam que ligas a base de Zr-1Nb podem apresentar adições de Sn e Fe em sua composição química o que pode explicar a presença do precipitado $Zr(NbFe)_2$, como é registrado por Yanzhang *et al.* [43]. Embora houvesse diferentes porcentagens de redução na laminação a frio nas três distintas sequências de processamento, os tipos de precipitados encontrados são similares, indicando a dependência principalmente da condição final de tratamento térmico da amostra em relação ao tipo de precipitado. Ainda, foi constatado que embora todas as amostras estejam na mesma condição de tratamento térmico e apresentem grãos recristalizados, após o processamento, a microestrutura das amostras com maior redução de laminação a frio (50 e 70%) é constituída de grãos equiaxiais uniformes, enquanto as com menor redução em laminação a frio (30%) mostram uma microestrutura contendo grãos com uma distribuição bimodal.

Fan *et al.* [46] observaram os efeitos da variação na temperatura de laminação em uma liga Zr-0,4Sn-1Nb-0,3Fe a fim de compreender os impactos no tamanho, tipo e composição das partículas de segunda fase. A liga em estudo foi desenvolvida e fornecida pelo Instituto de Energia Nuclear da China. Os lingotes foram fundidos em forno a arco elétrico e inicialmente foram submetidas à têmpera em 1050°C por 30 minutos seguida do processamento termomecânico descrito na Figura 15.

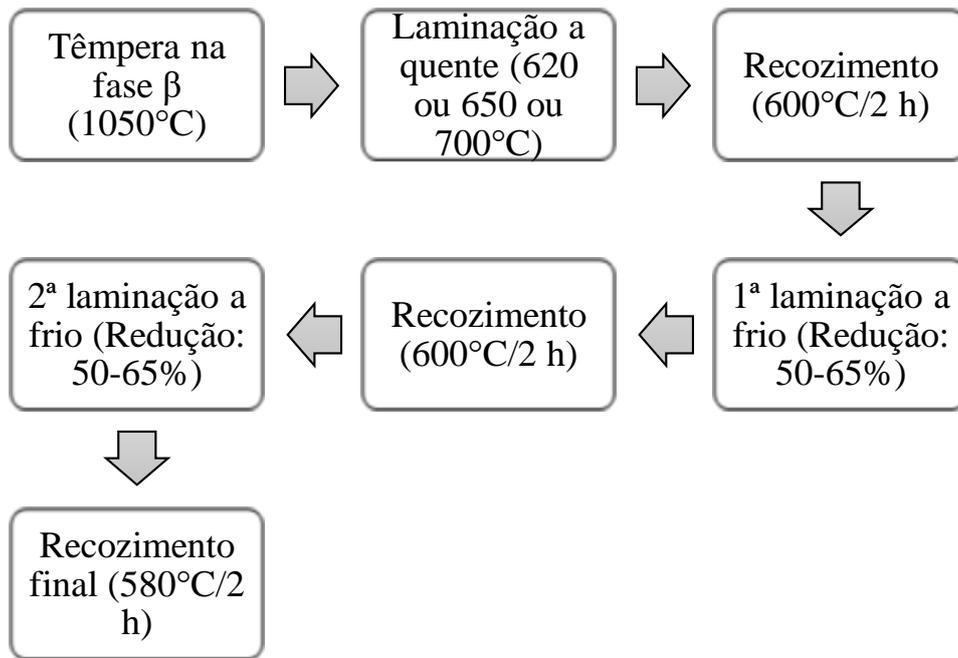


Figura 16: Rota de processamento para liga Zr-0,4Sn-1Nb-0,3Fe. Adaptado de [46].

A partir das observações feitas no estudo de Fan *et al.* [46] constatou-se através da microestrutura representada na Figura 17 (a) que foram formados precipitados homogêneos, finos e uniformemente dispersos quando a laminação ocorre a 620°C. A medida com que a temperatura aumenta, as partículas de segunda fase se aglomeram de modo que quando laminadas em 700°C apresentam distribuição não uniforme na a matriz e maior variação de tamanho, como observado na Figura 17 (b).

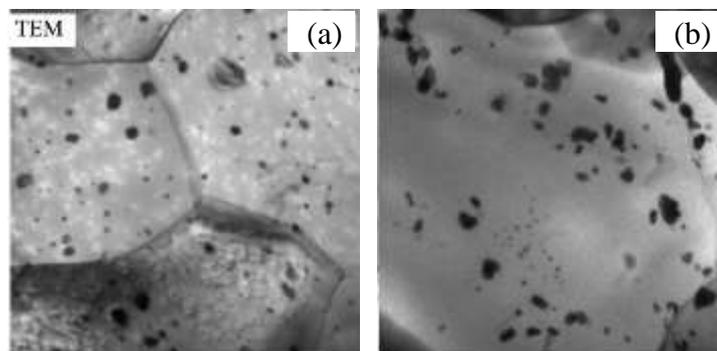


Figura 17: Microestruturas da liga Zr-0.4Sn-1Nb-0.3Fe após processamento termomecânico que foram submetidas a: (a) laminação em 620°C, (b) laminação em 700°C. Adaptado de [44]

Adicionalmente, na Figura 18, Fan *et al.* [46] mostram, por meio do gráfico de diâmetro médio dos precipitados em função da temperatura de laminação, que as

partículas têm seu tamanho médio aumentado conforme o crescimento da temperatura. Nas análises das amostras laminadas a 620°C foram constatados muitos defeitos como vazios, discordâncias e interfaces. Geralmente esses defeitos disponibilizam mais caminhos para difusão de curto-circuito e locais de nucleação de precipitados e então diminuem o processo de difusão. Portanto, as partículas de segunda fase apresentam-se finas e dispersivas nessas amostras. A recristalização dinâmica ocorre no caso de laminação a quente em temperatura relativamente alta (650-700°C), logo o processo de recristalização reduziu a quantidade de defeitos, mitigando os efeitos da difusão de curto-circuito e diminuindo então os locais de nucleação de precipitados, o que proporciona uma distribuição não uniforme de partículas [46].

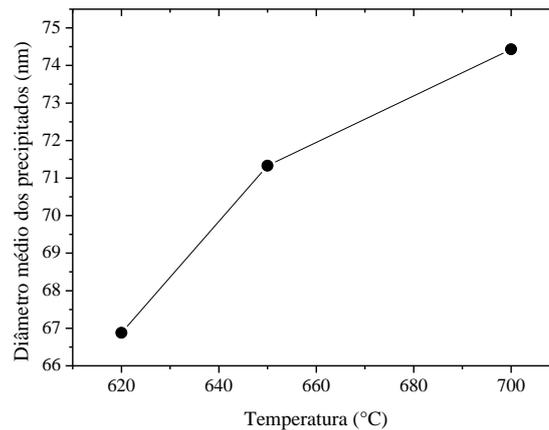


Figura 18: Diâmetro médio dos precipitados em função de diferentes temperaturas de laminação a quente durante processamento. Adaptado de [44].

Saibaba [39] avaliou duas possíveis rotas de processamento para fabricação de um tubo sem costura de Zircaloy-4 que envolve extrusão a quente, seguida por duas ou três etapas de laminação por passo peregrino. Durante o estudo, verificou-se que a rota com apenas dois passes peregrinos de laminação promove qualidade superior ao tubo. A eliminação de um passe peregrino e as subsequentes etapas de acabamento associadas a ele levam a uma redução no tempo e no custo de fabricação além de menos desperdício de material. O processo com menos passes de laminação envolve maiores tensões operacionais e maior maiores reduções por passe na laminação a frio o que promove maior resistência mecânicas e melhor acabamento superficial para o tubo avaliado. Por fim, Saibaba [39] verificou que a textura do polo basal, desenvolvida na rota com 2 passes

de laminação, é mais forte na direção radial do tubo quando comparada aos tubos laminados por 3 passes, o que é desejável para aplicação nuclear.

Durante a fabricação das varetas combustíveis para reatores nucleares, é necessário o controle rigoroso dos parâmetros de cada estágio do processamento termomecânico para que as características microestruturais exigidas sejam alcançadas e as propriedades de longo e curto prazo desses componentes sejam determinadas.

2.5 Microestrutura resultante do processamento termomecânico

O estudo da evolução microestrutural durante as diferentes rotas de processamento das ligas de zircônio é essencial para o melhor desempenho em serviço. Por exemplo, uma distribuição fina e uniforme da microestrutura recristalizada e das partículas de segunda fase têm grande influência na resistência à corrosão, além dos tamanhos de grãos menores melhorarem a resistência ao crescimento por irradiação [28]. Durante o processamento de ligas de Zr, o material é usualmente homogeneizado na fase β . A microestrutura resultante pode ser refinada pelo processamento termomecânico, forjamento e laminação, e se o material for trabalhado a quente onde ocorre recristalização, pode produzir uma microestrutura equiaxial.

No estudo de Neogy *et al.* [31], a evolução da microestrutura em uma liga Zr-1Nb foi investigada, em particular nas etapas de recozimento e trabalho a frio do processamento. Na Figura 19(a) é mostrado o material de partida na condição de extrusão com finos precipitados esféricos de Nb- β medindo entre 40 a 60 nm dispersos uniformemente nos grãos equiaxiais. Uma microestrutura típica de um material submetido a trabalho a frio é mostrada na Figura 19(b), com alta densidade de discordâncias decorrente da forte deformação a frio durante a laminação.

Por meio da Figura 19(c), em que o material é observado após recozimento em 580°C por 1 h, Neogy *et al.* [31] verificaram uma microestrutura completamente recristalizada e a presença de precipitados Nb- β distribuídos não uniformemente, em formato de bandas, dentro dos grãos da matriz α . A liga recozida em 580°C por 4 h, mostrada na Figura 19(d), exibe microestrutura similar a Figura 19(c), entretanto, é notado a coalescência de precipitados Nb- β .

O recozimento a 630°C por 1 h levou ao crescimento de grãos conforme Figura 19(e). A fração volumétrica dos precipitados Nb- β aumentou substancialmente com

aumento da temperatura. A distribuição de tamanho bimodal dos precipitados pôde ser observada, indicando a ocorrência de nucleação e coalescência dos precipitados. Novamente, os precipitados foram distribuídos de maneira não uniforme em forma de bandas dentro dos grãos. Quando o tempo de recozimento é aumentado para 4 h, acontece a coalescência dos grãos e dos precipitados como pode ser observado na Figura 19(f) [31].

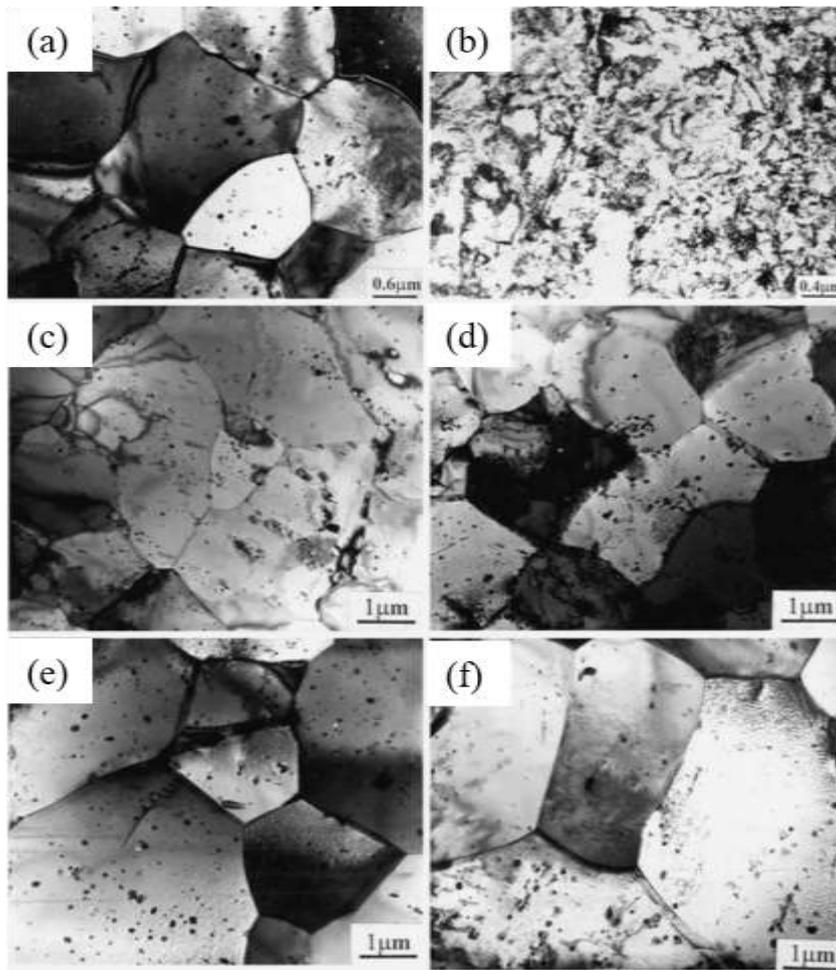


Figura 19: Microestruturas da liga Zr-1Nb após: (a) extrusão, (b) trabalho a frio por laminação com deformação de 90%, (c) recozimento a 580°C/1 h, (d) recozimento a 580°C/4 h, (e) recozimento a 630°C/1 h e (f) recozimento a 630°C/4 h. Adaptado de [31].

Em termos de propriedades mecânicas, Neogy *et al.* [31] concluíram que a laminação à frio aumentou a tensão de escoamento em 54% com redução da ductilidade em 38%. Entretanto, após recozimento de material por uma hora a 580°C houve uma redução do limite de escoamento para um valor próximo ao nível do material antes do trabalho a frio, e melhoria da ductilidade, o que sugere uma recristalização completa da estrutura trabalhada a frio.

Prakash *et al.* [47] investigaram a evolução microestrutural durante o processamento termomecânico de uma liga Zr-Nb-Sn-Fe, que consistiu em têmpera, recozimento, laminação com passes de 10, 20, 40, 60% de redução e recozimento final de 550°C por 24 h. Como mostrado nas Figuras 20 (a) e (b), a têmpera na fase β resultou em uma microestrutura de *Widmanstätten* com grãos β medindo entre 0,5 a 1 mm de diâmetro. As imagens microestruturais apresentadas nas Figuras 20 (c) e (d) são do material após redução de 10% e posterior recozimento, mostrando que alguns grãos de β estão quase inalterados na Figura 20 (c), enquanto outros mostram evidência de ruptura das lamelas, como destacado por “I” nas Figuras 20 (c) e (d), bem como a formação de grãos equiaxiais visto em “II” na Figura 20 (d). Além disso, existem também características semelhantes a maclas presentes na microestrutura no detalhe “III” nas Figuras 20 (c) e (d). [47].

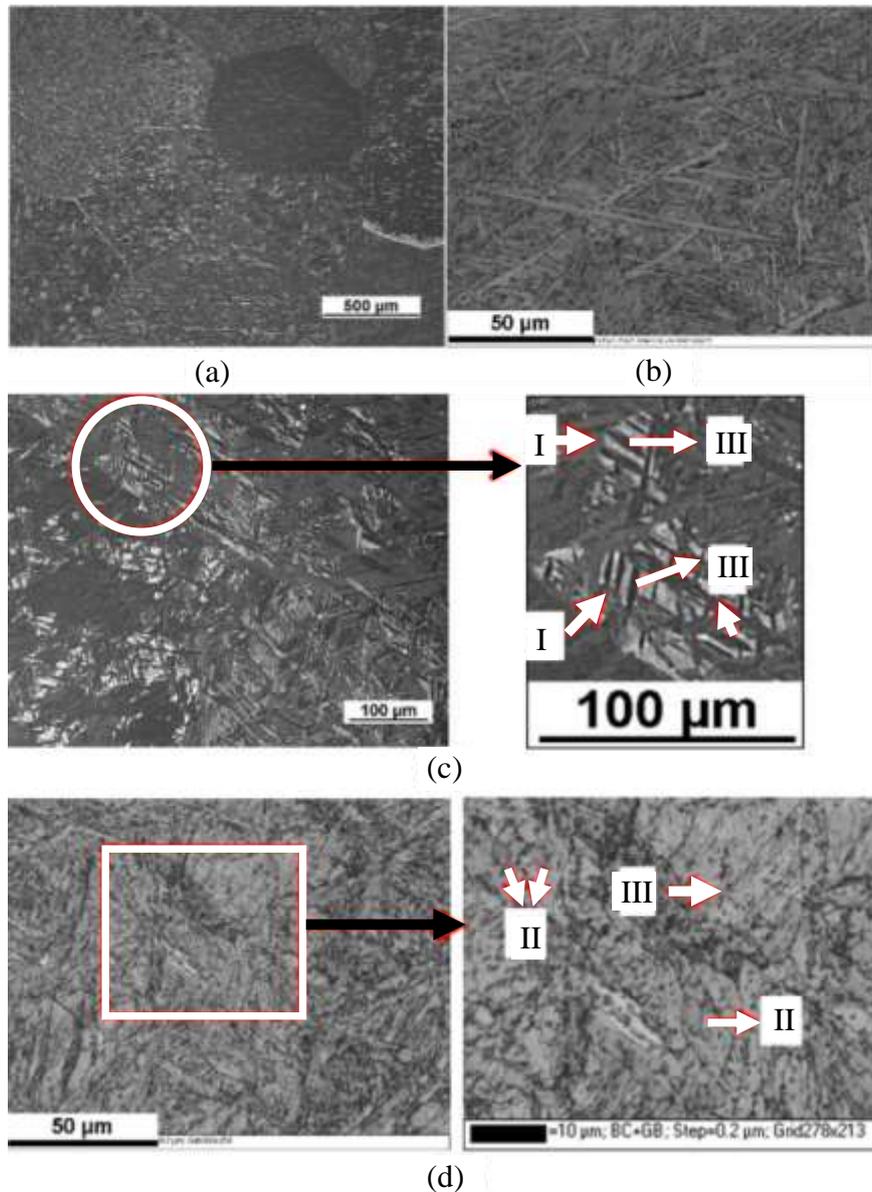


Figura 20: Microestrutura da liga Zr-Nb-Sn-Fe submetidas a recozimento final de 550°C por 24h após: (a) e (b) têmpera, (c) e (d) 20% de redução. Adaptado de [47].

As Figuras 21(a) e (b) mostram uma microestrutura altamente heterogênea do material deformado em 20% de redução e posteriormente recozido. A microestrutura consiste em uma mistura de lamelas de fase α deformadas em alguns grãos β e grãos de α equiaxiais de diferentes tamanhos. Após uma redução de 40% e recozimento, a morfologia do grão de α é mais homogênea do que após 10% e 20% de redução, como pode ser visto na Figura 21(c), e as lamelas foram substituídas por grãos bimodais quase equiaxiais. A microestrutura é formada por aglomerados irregulares de grãos finos que envolvem aglomerados de grãos maiores. Os grandes grãos equiaxiais são menores após 40% de redução do que após 20% de redução. Após uma redução de 60% e recozimento,

a microestrutura apresentada na Figura 21(d) é muito semelhante à obtida após 40%, mas o tamanho médio dos grãos é ligeiramente menor [47].

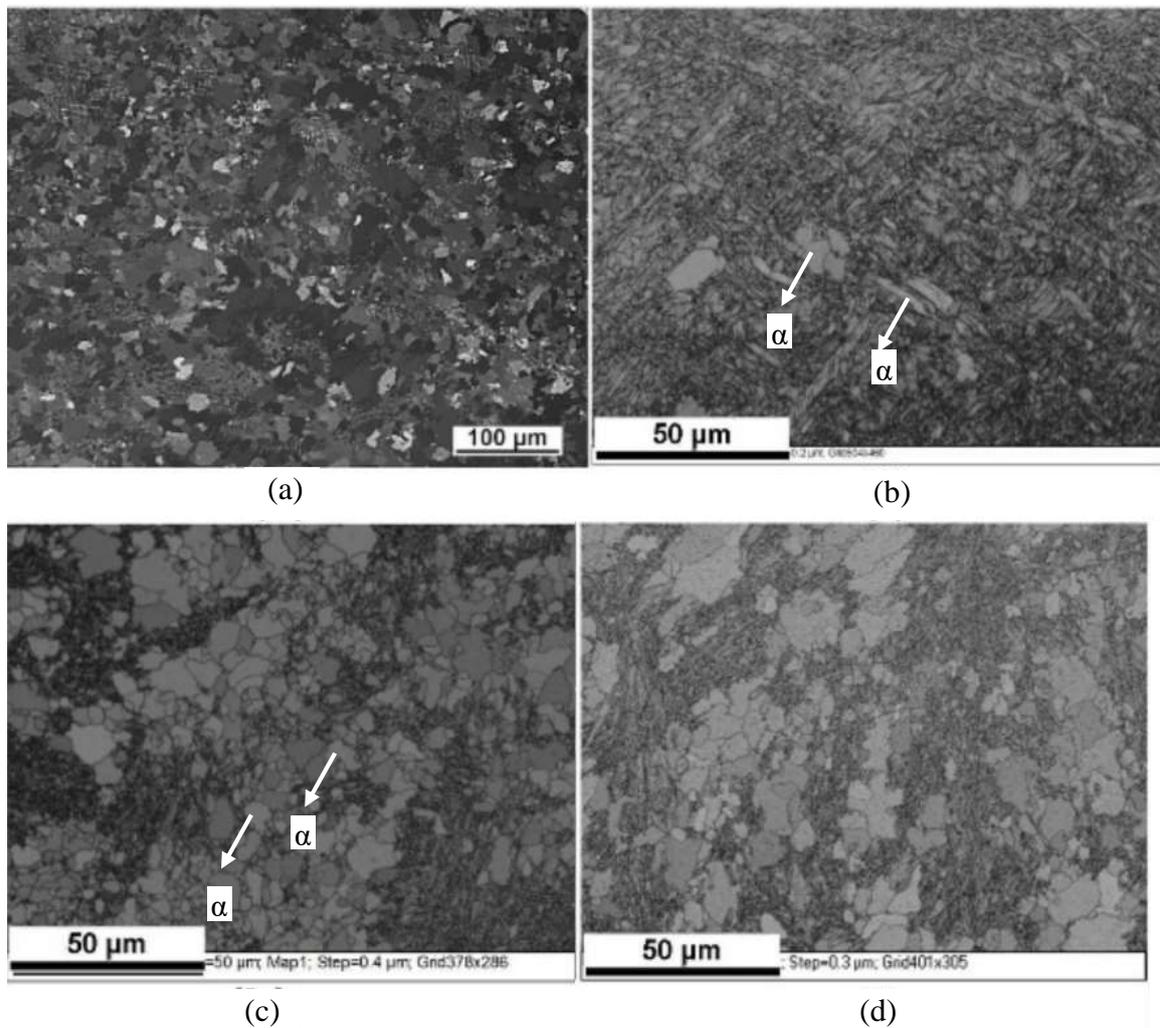


Figura 21: Microestrutura da liga Zr-Nb-Sn-Fe (a) e (b) após 20% de redução, (c) após redução de 40% e (d) após redução de 60%. Adaptado de [47].

Jiang *et al.* [48] concluíram que em uma liga Zr-1Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr laminada a frio com 30% de redução, é necessário um recozimento a 580°C por 180 min para obter uma microestrutura completamente recristalizada com precipitados finos com tamanho menor que 100 nm distribuídos uniformemente ao longo do contorno e dentro do grão recristalizado. Conforme a literatura, ligas similares à avaliada por Jiang *et al.* [48] podem apresentar precipitados do tipo $Zr(Fe,Cr)_2$ e Nb-β [28].

Yang *et al.* [49] estudaram o processo de recristalização de uma liga Zr-1,2Nb-0,3Mo processada através de três passes de laminação intercalados com tratamento para aliviar as tensões, seguido de tratamento térmico a 600°C por 4,5 e 24 h. Foi constatado

uma microestrutura parcialmente recristalizada para a liga recozida durante 4,5 h. Yang *et al.* [49] afirmam que as discordâncias foram empilhadas nas proximidades dos precipitados, indicando que sua existência durante a rota de processamento impede fortemente a movimento das discordâncias. Na Figura 22 é possível observar a microestrutura típica da liga recozida por 24 h composta de grãos de Zr- α equiaxiais e precipitados dispersos. Com relação à análise microestrutural, afirmou-se que a rota termomecânica aliada à composição química promoveu a precipitação, supostamente responsável pelo aumento de resistência em ligas de Zr-Nb com adição de Mo [49].

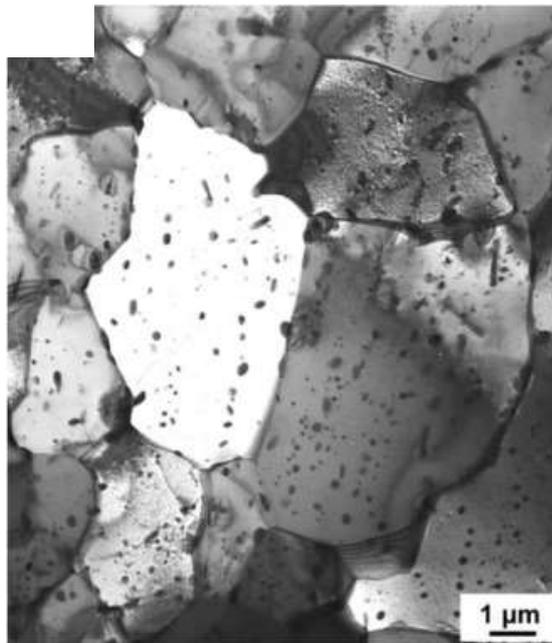


Figura 22: Micrografia da liga Zr-1,2Nb-0,3Mo após recozimento de 24 h. Adaptado de [49].

Shi *et al.* [50] investigaram a microestrutura da liga Zr-0,5Sn-0,4Nb-0,3Fe-0,05Cu em que o material recebido foi processado previamente por meio forjamento, têmpera, laminação a quente e duas sequências de laminação a frio intercaladas com tratamento térmico em 550°C por 4 h. Então, as amostras como recebidas, foram submetidas a um novo tratamento termomecânico que consistiu em dois recozimentos conduzidos a 550°C por 4 h com dois passes de laminação a frio intermediários. Após a laminação a frio final, as amostras foram recozidas a 550°C por 5 h. Através das análises via EBSD, conforme observado na Figura 23(a), Shi *et al.* [50] registraram que a microestrutura após o processamento consiste em grãos equiaxiais com tamanho médio de 3,3 μm relativamente uniforme, o que implica na recristalização completa.

Adicionalmente, verificou-se uma fração de recristalização de 96,5%, uma fração de subestruturas e grãos deformados de 1,2 e 2,3% respectivamente. A Figura 23(b) mostra que a microestrutura após recozimento final é tipicamente composta de grãos equiaxiais e precipitados dos tipos $(Zr, Nb)_2Fe$ e $Zr(Nb, Fe)_2$ dispersos (tanto no interior quanto nos contornos de grão) e as discordâncias dificilmente são observadas. Em termos de propriedades mecânicas, as amostras apresentaram tensão de escoamento de 416 MPa e limite de resistência de 622 MPa. Comparando os resultados de propriedades mecânicas encontrado com o estudo de Neogy *et al.* [31] para a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, o valor de tensão de escoamento é maior em apenas 9 MPa, enquanto o limite de resistência encontrado por Shi *et al.* [50] é 12% maior do que o registrado por Neogy *et al.* [31].

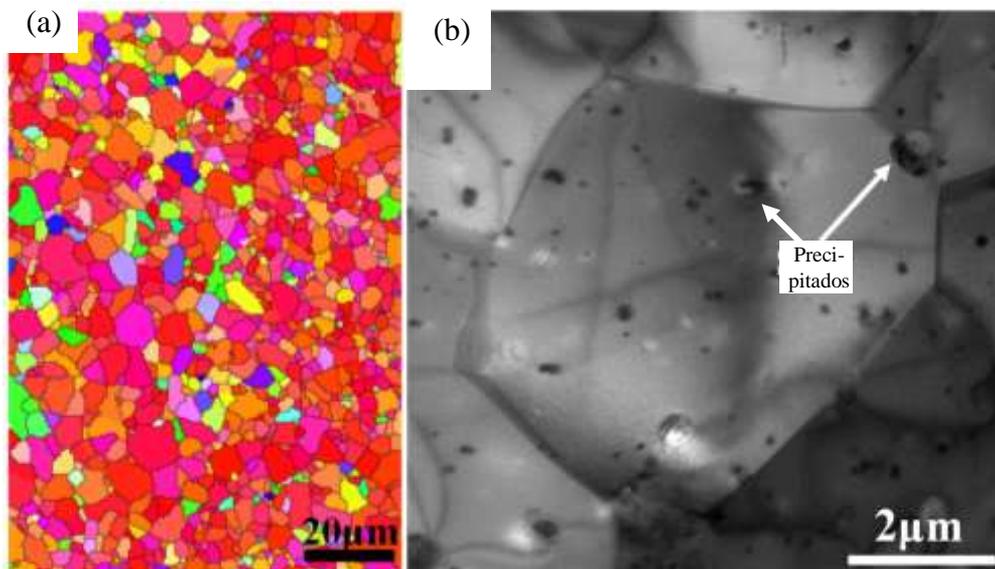


Figura 23: Liga a base de Zr-Sn-Nb-Fe-Cu: (a) Figura de polo inversa obtida por EBSD. (b) Micrografia obtida por MET. Adaptado de [50].

Ribeiro [51] avaliou a microestrutura de uma liga a base de Zr-Nb com adição de Mn. A rota de processamento adotada em seu estudo foi composta por laminação à frio e tratamento térmico a 750°C por 2 h. A microestrutura encontrada para a composição Zr-0,8Nb-0,2Mn é mostrada na Figura 24, sendo caracterizada por grãos equiaxiais, de aproximadamente 5 μm , e precipitados de Nb- β , de tamanho entre 500 e 1000 nm, no interior e no contorno de grão.

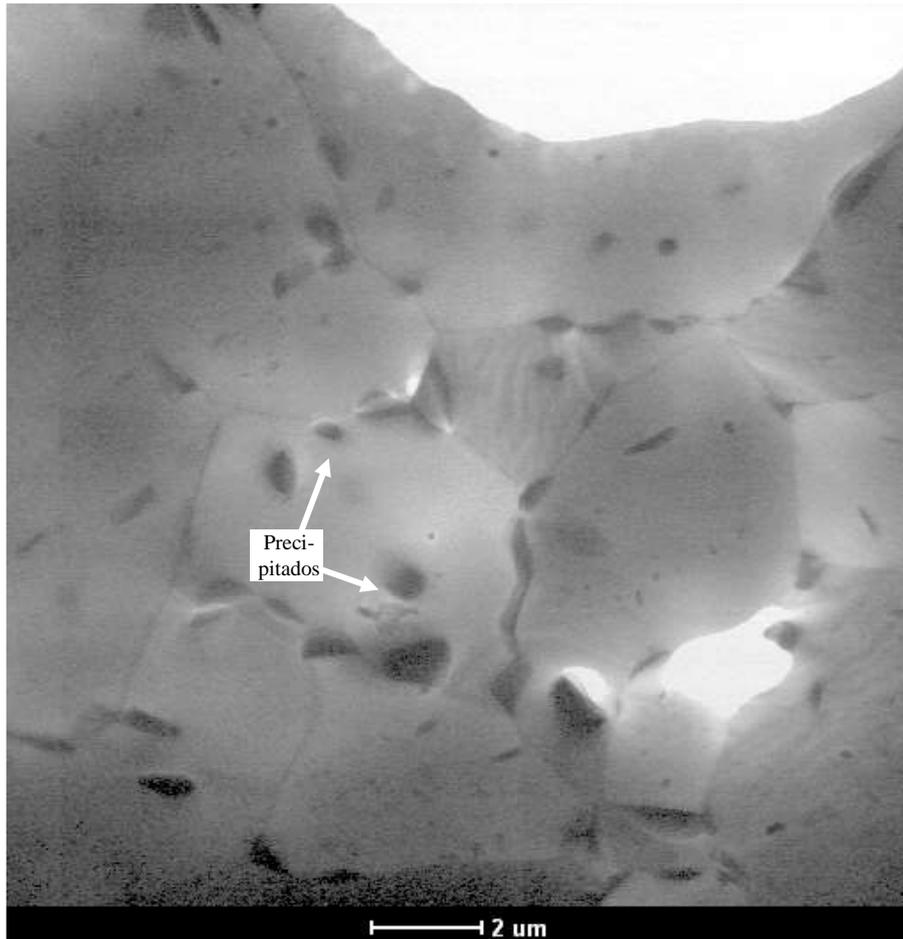


Figura 24: Microestrutura da liga Zr-0,8Nb-0,2Mn apresentando grãos equiaxiais e precipitados no interior e no contorno de grão após recozimento de 750°C por 2h.

Adaptado de [51].

Em termos de propriedades mecânicas, Gabriel [52] verificou que a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn quando comparada a liga Zr-0,9Nb-0,1Mn, submetidas ao processamento composto por laminação à quente, têmpera na fase β , seguida por nova laminação à quente e posterior recozimento a 650°C por 75 minutos, apresentou um aumento de 5 e 20% no limite de resistência e alongamento, respectivamente.

2.6 Degradação das varetas combustíveis por hidretos

O principal objetivo do desenvolvimento da textura das varetas é baseado no controle de um dos fenômenos de degradação que mais afeta o desempenho das varetas combustíveis, a fragilização por hidreto. A indução de uma textura cristalográfica permite orientar os planos basais dos grãos de Zr- α influenciando nas propriedades físicas e

mecânicas, na corrosão e, principalmente, na formação de hidretos. As propriedades mecânicas de ligas de zircônio podem ser adversamente afetadas pela presença de hidretos, especialmente quando estão orientados na direção radial de tubos, o que determina o tempo de vida em serviço das varetas combustíveis.

Os hidretos são formados quando o hidrogênio que pode ser gerado pela radiólise da água produzindo hidrogênio livre, que pode se adsorver e então é absorvido e se difunde pela matriz de zircônio.

Uma vez que a quantidade de hidrogênio difundido na matriz de Zr atinge o limite de solubilidade em determinadas condições, o hidreto é precipitado. O limite de solubilidade do hidrogênio varia de 50 %at em temperatura mais alta a 0,7 %at a 300°C. Sob a temperatura de operação do reator de ~320°C, a solubilidade atinge cerca de 130 ppm de H e a adição de elementos de ligas pode exercer efeito sobre a solubilidade do hidrogênio nas ligas de zircônio [53, 54].

A orientação dos hidretos é resultado da interação de duas forças: a primeira é a orientação induzida pelo processamento termomecânico e a segunda é a orientação alterada pelo estado de tensões atuantes na matriz de zircônio durante a formação dos hidretos em serviço. Os hidretos tendem a se formar perpendicularmente às tensões de tração aplicadas e paralelamente às tensões de compressão aplicadas. Assim, a orientação dos hidretos produzida nos componentes de zircônio durante a operação em reatores nucleares é o resultado das tensões de serviço que atuam na orientação inicial do componente desenvolvida durante a fabricação [55].

A textura final das ligas de zircônio exerce grande influência na orientação dos hidretos. Nas varetas combustíveis, os hidretos tendem a formar placas paralelas ao plano basal com orientação (0002) $\langle uvtw \rangle$ [3]. Portanto, para evitar a fratura do tubo, o ideal é que o plano basal se mantenha paralelo à superfície dos tubos e os hidretos sejam formadas nesta orientação (hidretos circunferenciais) ao invés da precipitação dos mesmos na direção da espessura (hidretos radiais) [3]. As posições dos hidretos são ilustradas na Figura 25.

Os hidretos radiais são extremamente deletérios ao material pois como a maioria das tensões nos tubos de ligas de zircônio em reatores nucleares estão na direção circunferencial, os hidretos radiais funcionam como nucleadores de trincas e se propagam na direção do tubo enquanto os hidretos circunferenciais são comprimidos, reduzindo o risco de fratura.

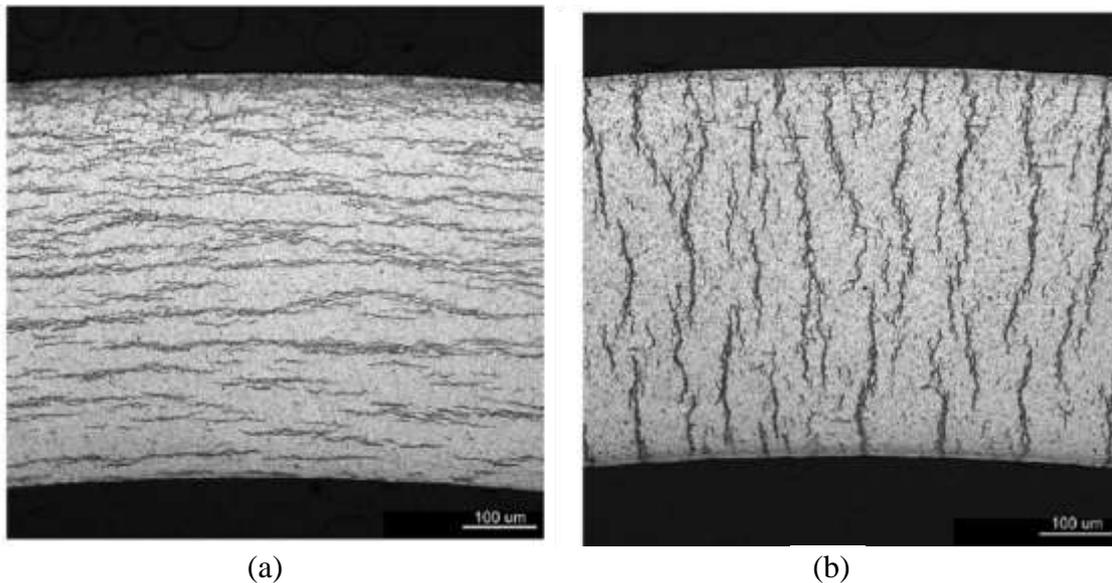


Figura 25: Hidretos em tubos de Zircaloy-4. (a) hidretos circunferenciais e (b) hidretos radiais. Adaptado de [55].

Ao avaliar a orientação e distribuição dos hidretos nas ligas a base de Zr-Nb com adição de Mn processadas por laminação a quente e recozimento final, Gabriel [52] obteve as micrografias apresentadas na Figura 26. A liga Zr-0,8Nb-0,2Mn apresentou hidretos orientados paralelamente à seção transversal, relativamente curtos e distribuídos ao longo de toda a espessura da amostra, conforme mostrado na Figura 26(a). Na Figura 26(b), para a composição Zr-0,9Nb-0,1Mn, observou-se a presença de hidretos longos, também orientados paralelamente à seção transversal e alguns mais curtos, em sua maioria, alinhados, mas existe alguns com perda de alinhamento preferencial. A presença dos hidretos com orientação paralela a direção transversal é similar aos hidretos circunferenciais em tubos, no entanto, o comprimento dos hidretos na liga com adição de 0,1Mn eram os maiores e com maior espaçamento inter-hidretos o que torna a composição Zr-0,8Nb-0,2Mn menos suscetível à fratura prematura. Entretanto, ao avaliar a micrografia da Figura 26(c), Gabriel [52] registrou que a liga com maior teor de manganês teve os hidretos formados 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. Ainda, Gabriel [52] observa que análises de MET deveriam ser realizadas para entender a alteração na formação de hidretos, no entanto, sugere que a liga com 0,1Mn foi a que

menos recristalizou entre as três, visto que quase todos os hidretos estão paralelos a seção transversal. Em contrapartida, a liga Zr-0,8Nb-0,4Mn foi a que mais recristalizou, pois apresentou orientação aleatória dos hidretos.

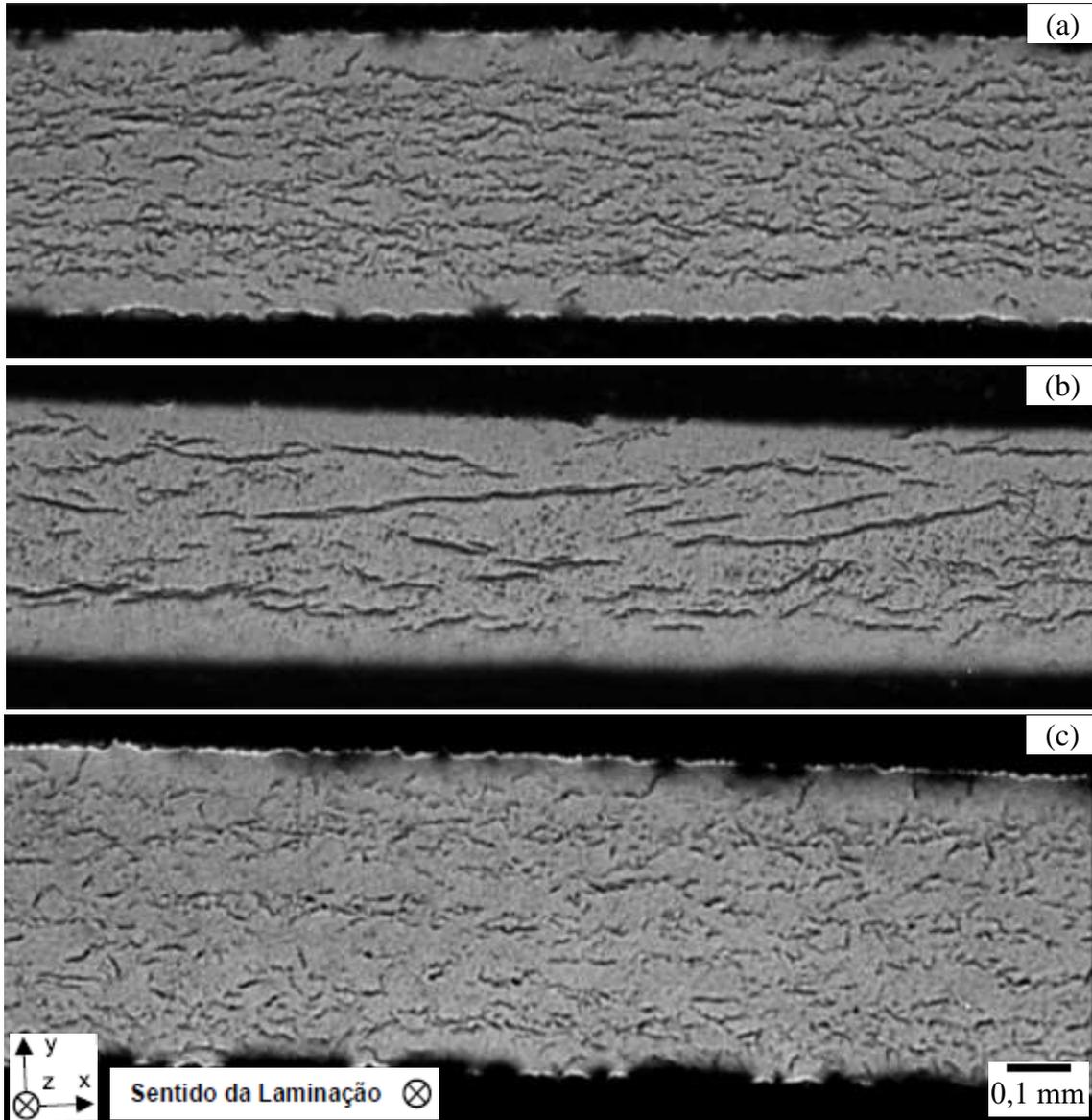


Figura 26: Micrografia com aumento de 25x da seção transversal da liga: (a) Zr-0,8Nb-0,2Mn; (b) Zr-0,9Nb-0,1Mn e (c) Zr-0,6Nb-0,4Mn. Adaptado de [52].

Oliveira *et al.* [56] avaliaram a distribuição e orientação dos hidretos formados em chapas das ligas Zr-1Nb e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. As amostras foram fundidas e submetidas a laminação a quente, laminação a frio e posterior tratamento térmico a 600°C por 2 h, resultando em uma microestrutura recristalizada. Após hidrogenação, Oliveira *et al.* [56] observaram que em ambas as ligas os hidretos são uniformemente distribuídos e

parcialmente alinhados ao plano de laminação. Assim como verificado por Gabriel [52] a orientação dos hidretos ao longo da chapa depende fortemente da textura cristalográfica desenvolvida ao longo do processamento termomecânico.

Para a ampla compreensão da distribuição e orientação dos hidretos, é necessário estudar a textura cristalográfica da vareta combustível a fim de compreender a orientação do plano basal, visto que os hidretos tendem a se formar paralelamente a ele. Assim, é possível verificar o perfil de formação dos hidretos, bem como o comportamento textural das ligas de zircônio após processamento termomecânico.

2.7 Textura Cristalográfica

Os materiais policristalinos são formados por pequenos cristais, denominados grãos, separados um dos outros por fronteiras conhecidas como contornos de grãos. Cada grão do material possui orientação cristalográfica diferente dos seus vizinhos que pode variar, frequentemente, na ordem de dezenas de graus. As propriedades dos materiais policristalinos dependem da forma, do tamanho e da orientação dos grãos [57].

As orientações de todos os grãos podem estar distribuídas aleatoriamente com relação a um sistema de referência, bem como, estarem concentradas ao redor de algumas orientações particulares. Nessa última condição, existem orientações preferenciais caracterizando uma textura cristalográfica. Portanto, a textura cristalográfica pode ser definida como uma condição na qual a distribuição de orientações dos grãos não é aleatória [57].

A textura pode se desenvolver em um metal ou liga durante uma ou mais etapas do processamento, tais como fundição, conformação mecânica e recozimento. Entender a variação das orientações presentes nos grãos, implica em compreender as propriedades anisotrópicas e heterogêneas apresentadas pelos materiais de engenharia e analisar seus comportamentos diante de diferentes processamentos termomecânicos. A evolução da textura em cada etapa do processamento termomecânico terá um efeito significativo no desempenho em serviço, pois propriedades como resistência ao escoamento, resistência à fluência térmica, fadiga, corrosão sob tensão, orientação de hidreto e comportamento de crescimento induzido por irradiação são funções da textura. Assim, uma compreensão completa das texturas cristalográficas dos materiais é um requisito primordial na otimização do processamento para bons rendimentos durante sua aplicação.

2.7.1 Caracterização da textura cristalográfica

A textura, como foi definida até agora, faz referência a uma medida estatística das orientações dos grãos constituintes de um material como um todo, independentemente da localização espacial de qualquer grão ou grupo de grãos. Nesse sentido, é um fenômeno macroscópico e, portanto, pode ser denominado como macrotextura. Por outro lado, a textura também pode envolver a determinação da orientação de cada grão em meio ao conjunto de grãos que constituem um material, bem como a natureza e o grau de sua desorientação em relação aos seus vizinhos imediatos. Esse tipo de medição atende pelo nome de microtextura [58]. Nesse estudo o interesse em questão é da macrotextura, visto que deseja-se determinar as orientações preferenciais dos grãos como um todo a fim de verificar se essa orientação adequa-se aos requisitos para aplicação do material na indústria nuclear. Na Figura 27 é possível verificar um esquema das duas situações de macrotextura e microtextura.

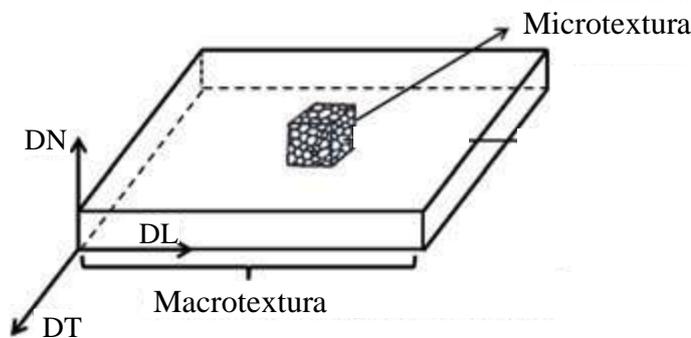


Figura 27: Esquema da diferença entre microtextura e macrotextura. Adaptado de [58].

A textura pode ser definida de várias maneiras. Em uma chapa laminada, por exemplo, é geralmente representada por $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, o que significa que os planos $\{hkl\}$ da maioria dos grãos ficam paralelos ao plano da chapa, enquanto a direção $[uvw]$ aponta paralela à direção de laminação [59]. A Figura 28 ilustra três situações diferentes que podem se desenvolver em uma chapa laminada, caracterizada pelas três direções ortogonais, DL (Direção de Laminação), DT (Direção Transversal) e DN (Direção Normal). O arranjo espacial da célula unitária dentro de cada grão é mostrado claramente em todos os casos. Na Figura 28(a) os grãos são orientados aleatoriamente, entretanto na Figura 28(b) o plano (001) dos grãos esquemáticos é paralelo a DL, enquanto a direção [010] é aproximadamente paralela a DL. Portanto, a textura pode ser descrita como (001) [010]. Neste caso como a maioria dos grãos da chapa têm orientações semelhantes, o

material pode ser considerado como altamente texturizado. Ainda, a Figura 28(c) mostra que enquanto alguns grãos possuem orientações semelhantes, alguns outros possuem outras diferentes, então a textura do material aqui consiste principalmente em dois componentes [58].

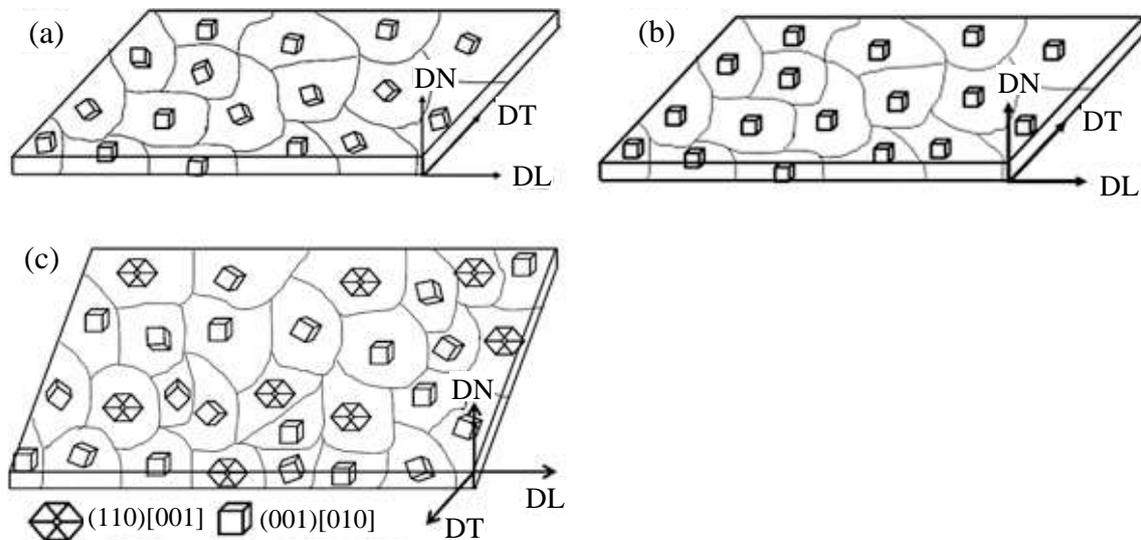


Figura 28: Chapa laminada representando diferentes tipos de texturas: (a) textura aleatória; (b) material com textura muito forte na orientação (100) [010]; (c) representação de textura com duas componentes principais (100) [010] e (110) [001]. Adaptado de [58].

No caso dos materiais hexagonais, a representação de textura segue a mesma notação pelos índices de Miller, representada por $\{hkil\}\langle uvtw\rangle$, o que significa que os planos $\{hkil\}$ desses grãos ficam paralelos ao plano da chapa, enquanto sua direção $\langle uvtw\rangle$ aponta paralela à direção de laminação [58].

O método mais comum de caracterizar a textura é por meio das figuras de polo onde a difração de Raios-x é usada para especificar a orientação dos planos cristalográficos no espaço usando a projeção estereográfica. As duas representações diferentes dessas texturas são por meio das figuras de polo inversa e direta. As figuras de polo inversa são mostradas com relação ao triângulo estereográfico, enquanto as figuras de polo direta referem-se aos eixos da amostra, ou seja, à direção de laminação (DL), a direção transversal (DT) e a direção normal (DN). A figura de polo inversa é a projeção estereográfica que mostra as intensidades relativas de todos os planos do triângulo estereográfico para uma determinada direção da amostra. Já uma figura de polo direta é uma projeção estereográfica que mostra a variação na densidade de polo de um

determinado plano cristalográfico selecionado em que cada valor dessa projeção representa a intensidade do plano [3]. No entanto, as informações contidas nas figuras de polo são semiquantitativas e incompletas [58].

3.7.1.1 Função distribuição de orientações cristalinas (FDOC)

De fato, frequentemente não é possível determinar completamente as texturas de materiais que possuem mais de uma orientação preferencial exclusivamente por figuras de polo. Usa-se então a função de distribuição de orientações cristalinas (*Orientation Distribution Function* – ODF), que essencialmente descreve a frequência de ocorrência de orientações específicas em um espaço de orientação tridimensional de Euler. Esse espaço é definido por três ângulos de Euler, que constituem um conjunto de três rotações consecutivas que relacionam os eixos cristalográficos com os eixos da amostra DL (Direção de Laminação), DN (Direção Normal) e DT (Direção Transversal) [59].

Das notações usadas para descrever os ângulos de Euler a mais comum é a proposta por Bunge, utilizando os ângulos φ_1 , Φ e φ_2 para descrever as rotações dos cristais, como mostrado na Figura 29(a). Adicionalmente, na Figura 29(b) é possível verificar o espaço tridimensional de Euler. Os resultados das FDOC são representados plotando as probabilidades no espaço de Euler bidimensional, ou seja, com valores fixos escolhidos para φ_2 . Assim, por meio dessas seções é determinado as direções de maior ocorrência [58,59].

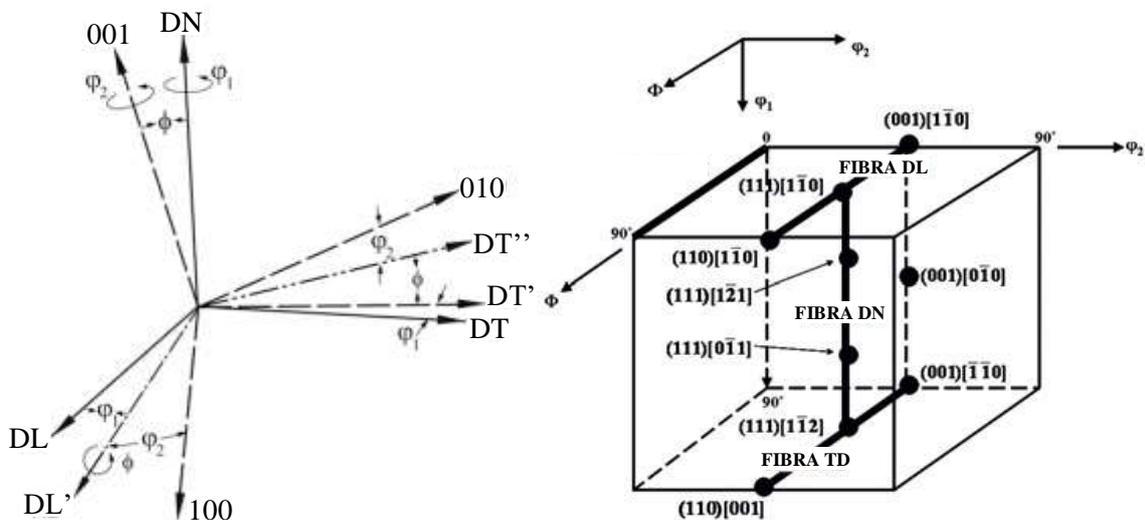


Figura 29: (a) Esquema com os 3 ângulos de Euler. (b) Representação tridimensional do espaço de Euler. Adaptado de [59].

2.7.2 Deformação em materiais hexagonais compactos

Metais hexagonais compactos como zircônio, titânio, magnésio, zinco e suas ligas são inerentemente anisotrópicos e possuem um número limitado de sistemas de deslizamento. Como resultado, eles desenvolvem orientações ou texturas preferenciais durante os processos de fabricação envolvendo vários tratamentos termomecânicos [3]. O comportamento mecânico de materiais hexagonais está fortemente relacionado ao seu limitado número de sistemas de deslizamento e à ativação de seus sistemas de maclagem.

Os mecanismos de deslizamento e maclagem contribuem significativamente para a deformação nos metais hc. Os modos de deslizamento são governados por três leis primárias: primeiro, o deslizamento opera em um plano e direção para os quais a tensão de cisalhamento resolvida é maior (e a tensão de cisalhamento resolvida crítica é mais baixa); segundo, o plano de deslizamento é o plano com a maior densidade atômica; e terceiro, a direção do escorregamento é aquela que contém o vetor de Burgers menor.

Embora os metais hc usualmente sejam considerados como uma única classe, existe uma diferença essencial em sua estrutura cristalográfica. A razão c/a , em que c e a são parâmetros de rede de uma estrutura hc, varia de metal para metal e o modo de deformação depende dessa relação.

Em metais como zircônio, titânio e háfnio ($c/a < 1,633$), o deslizamento prismático é dominante. Em ligas de zircônio, o sistema de deslizamento primário foi encontrado como sendo nos planos $\{10\bar{1}0\}$ ao longo das direções $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ [3]. O deslizamento também foi observado na mesma direção no plano basal. Deslizamento nos planos piramidais de primeira $\{10\bar{1}1\}$ e segunda $\{11\bar{2}1\}$ ordem numa direção $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ foram observados em altas temperaturas [3]. A Figura 30 compila os sistemas de deslizamento operáveis no zircônio.

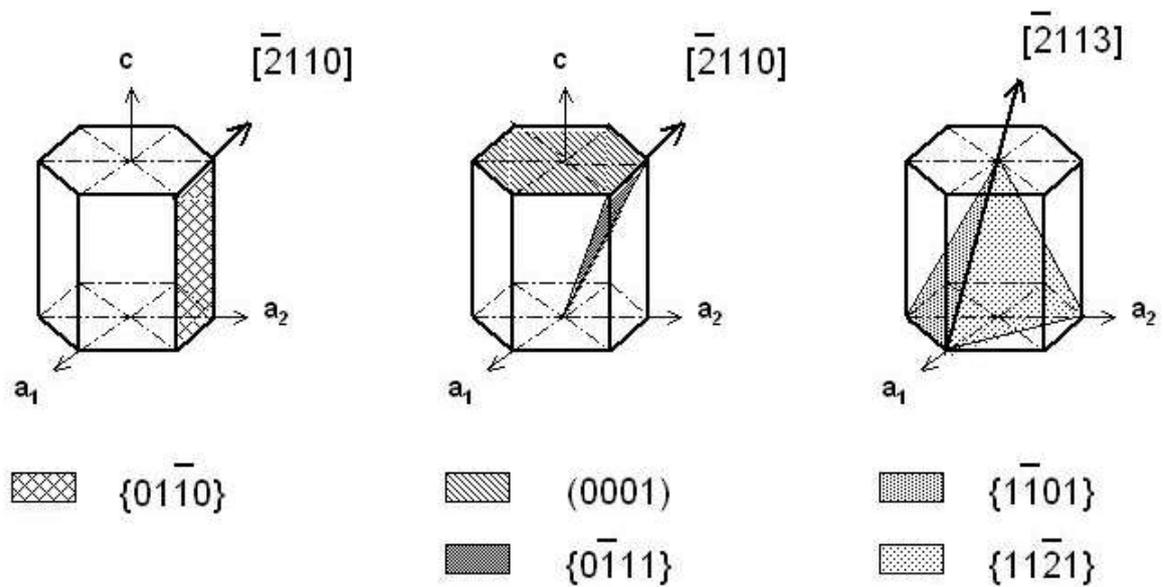


Figura 30: Sistemas de deslizamento para o zircônio. Adaptado de [60].

A maclagem também desempenha um papel importante na deformação dos metais, uma vez que o material reorientado pode fornecer planos que são favoráveis ao deslizamento para posterior deformação. Os modos de maclagem operáveis em ligas de zircônio dependem do tipo de carregamento e modos diferentes são ativados sob tensão versus compressão. Sob tensão de tração ao longo da direção do eixo c , maclas $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$ são ativadas e, menos comumente, maclas $\{11\bar{2}1\} \langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$. Já sob carregamentos de compressão na direção do eixo c , maclas $\{11\bar{2}2\} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ são ativadas e, em altas temperaturas, maclas $\{10\bar{1}1\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$ são observadas [3,60]. Os sistemas de maclagem descritos para o zircônio são mostrados na Figura 31.

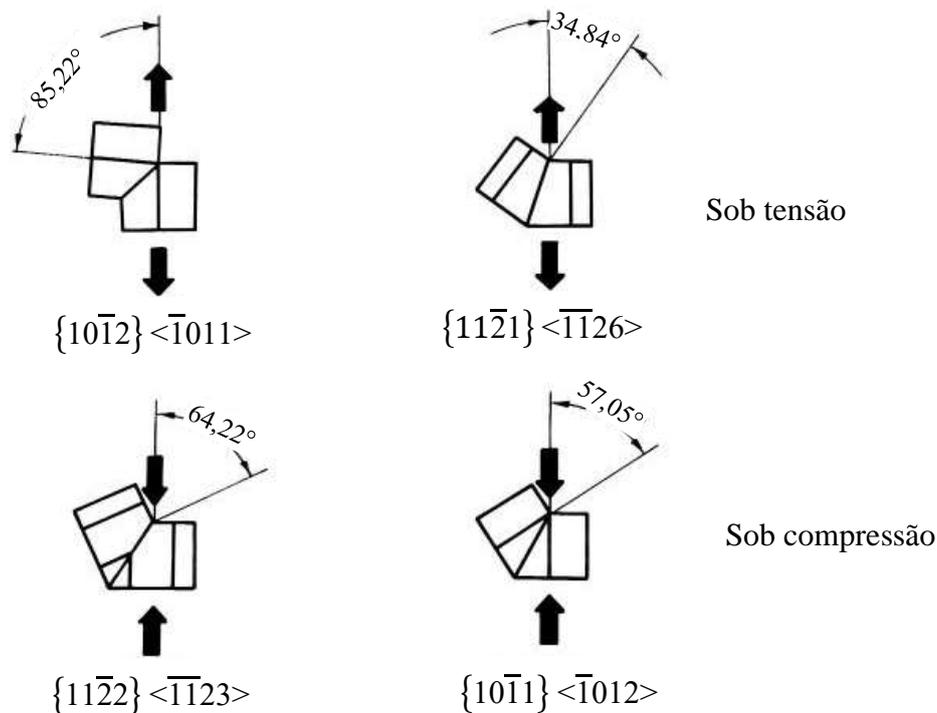


Figura 31: Sistemas de maclagem para o zircônio. Adaptado de [60].

2.7.3 Textura de deformação

Em todos os metais hc deformados a frio (por exemplo, arame, chapa ou tubo), a orientação final do plano basal (0002) é paralela à direção de alongamento. Desvios dessa orientação preferencial, isto é, as inclinações do plano basal e sua rotação em torno de seu polo, dependem dos parâmetros específicos do metal. Portanto, as texturas nesses materiais são geralmente categorizadas em três grupos, de acordo com a razão c/a . A Figura 31 mostra esquematicamente esses três tipos de textura tomando texturas laminadas a frio como exemplo [61].

Para metais ou ligas com uma relação $c/a > 1,633$ como o zinco e cádmio, a posição dos polos basais é inclinada em $\pm 15-25^\circ$ a partir da direção normal em direção à direção de laminação. Já para razão $c/a = 1,633$, como no caso do magnésio e cobalto, os polos basais concentram-se na rotação de simetria em torno da direção normal. Por fim, para metais ou ligas com uma relação $c/a < 1,633$, por exemplo o zircônio, o titânio e o háfnio, a posição dos polos basais é inclinada em $\pm 20-40^\circ$ da direção normal para a direção transversal [61].

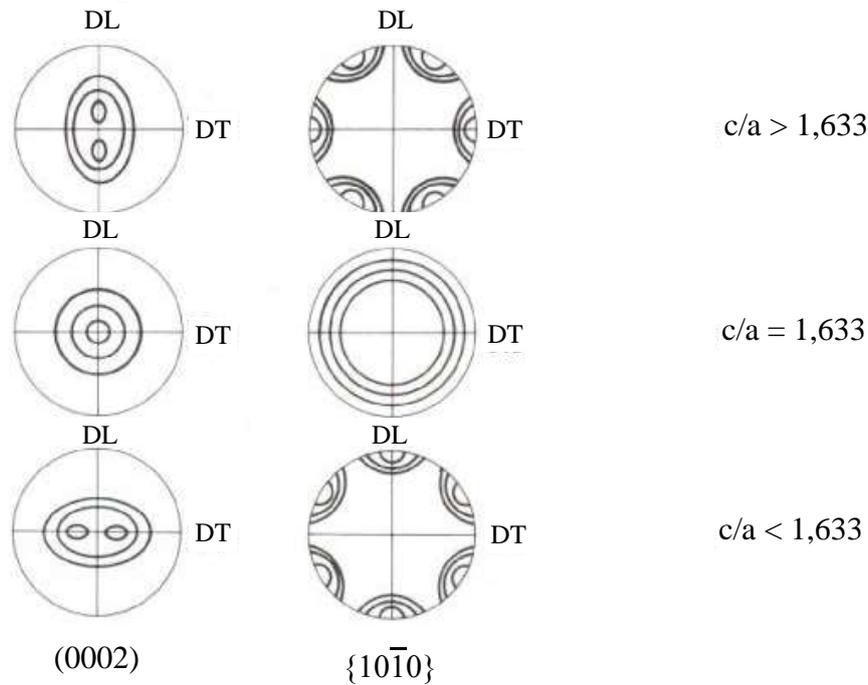


Figura 32: Representação esquemática da figura de polo de texturas em metais hc com diferentes relações c/a . DL = Direção de Laminação, DT = Direção Transversal, DN = Direção Normal. Adaptado de [60].

Uma característica do processo de deformação em tubos durante a laminação, é que a redução na seção transversal, R_A , pode ser obtida pela redução na espessura da parede, R_W , pela redução no diâmetro, R_D , ou por qualquer combinação de R_W e R_D . As mudanças na espessura da parede e no diâmetro do tubo resultam em um alongamento axial.

Durante a laminação por passo peregrino de um tubo, o diâmetro externo, o diâmetro interno e a espessura da parede dos tubos são simultaneamente reduzidos. Se a redução da espessura da parede prevalecer, as forças de compressão na direção radial serão mais fortes. Se a redução do diâmetro prevalecer, as forças de compressão na direção tangencial são mais fortes [60,61]. Portanto, o fator determinante que controla a textura é a razão de R_W/R_D .

Para uma grande deformação na espessura de um tubo e uma baixa redução em seu diâmetro ($R_W/R_D > 1$) os polos basais se alinham paralelamente à direção radial (DR). Se a redução da espessura da parede for aproximadamente igual à redução do diâmetro ($R_W/R_D = 1$), o resultado é uma textura de fibra com uma distribuição aleatória de polos basais no plano radial-tangencial (DR-DT). Por fim, uma pequena deformação na

espessura da parede e uma grande redução de diâmetro ($R_W/R_D < 1$), os polos basais alinham-se na direção tangencial (DTG). A Figura 33 ilustra essas relações entre a razão R_W/R_D , a direção do plano basal e a figura de polo de cada relação.

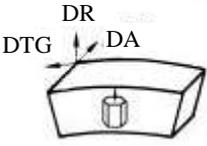
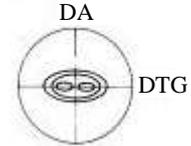
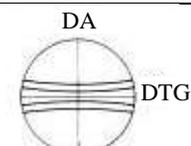
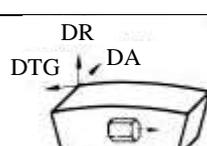
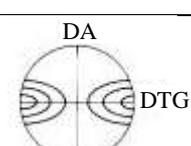
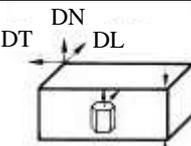
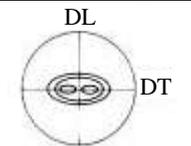
Relação de redução	Elemento de deformação	Figura de polo (0002)
Redução do tubo $\frac{R_W}{R_D} > 1$ 		
$\frac{R_W}{R_D} = 1$ 		
$\frac{R_W}{R_D} < 1$ 		
Laminação de chapas		

Figura 33: Esquema de deformação resultando em diferentes texturas cristalográficas. DR = Direção Radial, DTG = Direção Tangencial, DA = Direção Axial, DN = Direção Normal da Chapa, DL = Direção de Laminação da Chapa, DT = Direção Transversal da Chapa. Adaptado de [60].

Durante o processo de laminação de uma chapa, ocorre compressão na direção normal da chapa e alongamento na direção de laminação. Como os polos basais tendem sempre a alinhar-se paralelamente à força de compressão, a textura de chapas laminadas de materiais hc apresentam polos basais preferencialmente paralelos à direção normal com uma tendência a se inclinarem em ± 20 a 40° na direção transversal, também mostrado na Figura 33. A textura mostrada para a chapa é similar à textura para tubos com relação $R_w / R_D > 1$. Isso é esperado, uma vez que as condições de tensão-deformação são comparáveis. Nesse contexto é possível avaliar a textura em ligas experimentais utilizando chapas e não necessariamente tubos. Uma vez planos basais estejam alinhados paralelamente a direção de laminação da chapa, é possível

correlacionar a textura presente no tubo com o alinhamento do plano basal na direção paralela à superfície do tubo.

Nguyen *et al.* [62] estudaram a textura cristalográfica em chapas de Zircaloy-4 laminadas a frio com 70% de redução e constataram que a textura do material laminado é caracterizada por um forte alinhamento dos polos basais com a direção normal da chapa, conforme a figura de polo apresentada na Figura 34. Esta observação de textura é consistente com medições anteriores também realizadas por Chun *et al.* [63] confirmando a tendência de alinhamento do plano basal com a direção normal de chapas de ligas de zircônio que foram deformadas a frio.

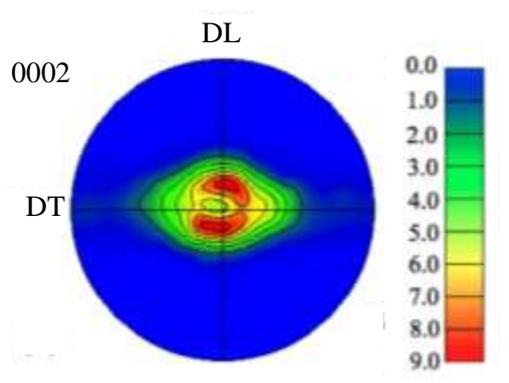


Figura 34: Figura do polo de uma chapa de Zircaloy-4 laminada a frio com 70% de redução. Adaptado de [62].

O trabalho desenvolvido por Liu *et al.* [64], avaliou a textura de um tubo de Zircaloy-4 fabricado através da laminação por passo peregrino e recozimento, cuja relação de redução é $R_w/R_D=0,50$. As figuras de polo obtidas são apresentadas na Figura 35(a) onde observou-se que o eixo c da maioria dos grãos de Zr- α são paralelos a DTG, o que coincide exatamente com o resultado teórico baseado na análise R_w/R_D apresentado anteriormente nesse capítulo. Além disso, um grande número de planos $\{11\bar{2}0\}$ são perpendiculares à DA, uma vez que o polo, com intensidade de cerca de 4.5, existe no centro da figura de polo $\{11\bar{2}0\}$.

O fator Kearns, é um método amplamente utilizado para quantificar informações de textura de materiais hexagonais, o seu valor é capaz de mostrar a fração de polos basais orientadas paralelamente às direções das amostras, No caso de chapas, o fator de Kearns refere-se a direção de laminação, transversal e normal em uma chapa. Para tubos, esse

fator indica a fração de polos orientados em torno das direções tangencial, axial e de laminação.

No estudo de Liu *et al.* [64] o fator Kearns calculado para os planos $\{0001\}$ na direção DTG foi de 0,65, denotando a forte orientação do polo basal paralelo a DTG no tubo da liga Zircaloy-4. Os diagramas esquemáticos retratados nas Figuras 35(b) e (c), mostram a relação geométrica entre a orientação do cristal e a geometria do tubo conforme descrita pelas figuras de polo.

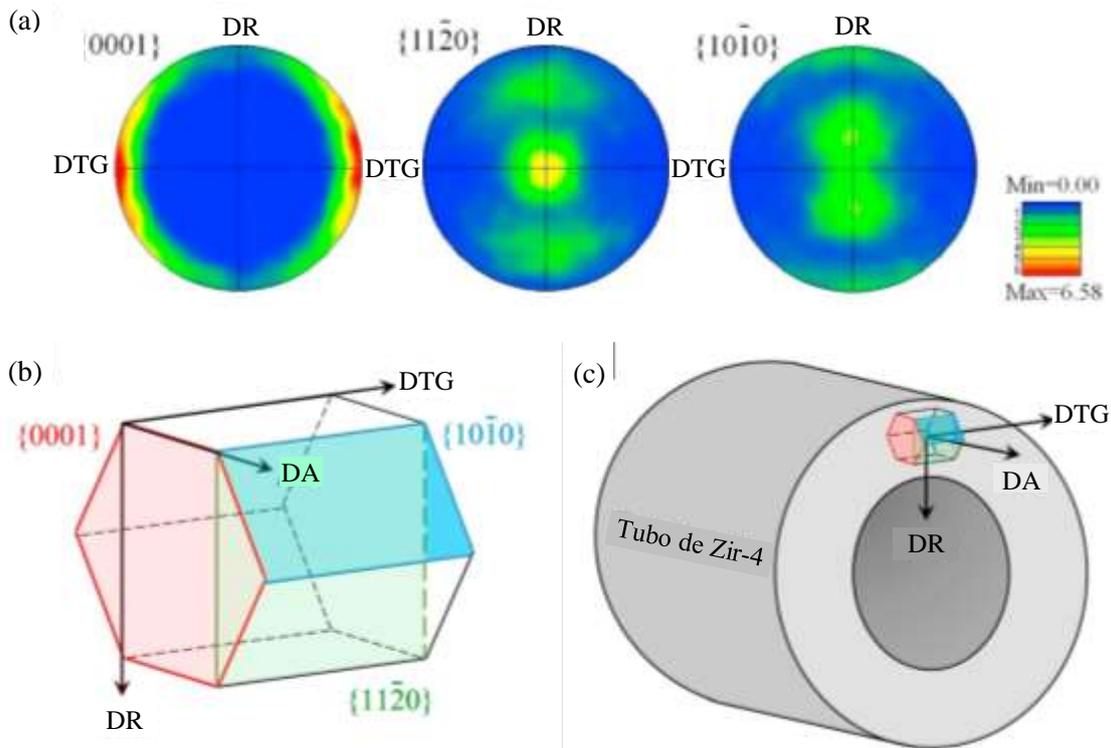


Figura 35: (a) Figuras de polo $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$ e $\{10\bar{1}0\}$ do Zr- α no tubo Zircaloy-4 laminado por passo peregrino; (b) diagrama esquemático da orientação principal no tubo Zircaloy-4; (c) diagrama esquemático da relação entre a orientação principal no tubo Zr-4 e a geometria do tubo. Adaptado de [64].

Adicionalmente, Liu *et al.* [64] verificaram a relação entre a anisotropia mecânica constatada com a textura cristalográfica da liga. No estudo em questão, foi verificado o comportamento de deformação da liga Zircaloy-4 à temperatura ambiente e com taxas de deformação abaixo de 10 s^{-1} . Assim, analisando as microestruturas da liga submetidas a ensaios de compressão, confirmou-se que o mecanismo de deformação dominante seria por deslizamento de discordâncias ao invés de maclagem.

Devido à baixa simetria da estrutura hc, o mecanismo de deformação era altamente dependente da relação geométrica entre a direção de carregamento e os modos de deformação. Liu *et al.* [64] observaram que carregamentos na direção AD resultaram em deslizamentos prismáticos e piramidais geometricamente favoráveis para um grande número de grãos do tubo de liga Zircaloy-4, resultando em uma resistência à compressão relativamente baixa. Entretanto, quando a direção de carregamento estava ao longo da DTG, deslizamentos de discordâncias dificilmente poderiam ser ativados na maioria dos grãos, levando à alta resistência à compressão, explicando a relação entre a textura e a anisotropia na liga.

Ainda em termos da liga Zircaloy-4, Fuloria *et al.* [65] investigaram os efeitos de diferentes reduções na laminação a frio na evolução na textura cristalográfica ao longo da direção de extrusão (DE) e direção transversal (DT) de uma barra de Zircaloy-4. A Figura 36(a) representa a textura ao longo da DE, em que figura do polo (0002) mostrou uma fraca intensidade de polo basal perto da direção normal (DN) com uma inclinação de 15° à 20° ao longo dos planos DN - DT e DN - DL. Já ao longo da DT, Figura 36(b), a figura do polo (10 $\bar{1}$ 0) mostrou uma intensidade muito forte da direção <10 $\bar{1}$ 0> alinhada com a DN de tal maneira que todos os planos basais normais a <0001> sejam perpendiculares ao eixo de extrusão. Essa textura é conhecida como textura cilíndrica, geralmente encontrada em materiais hexagonais extrudados [65].

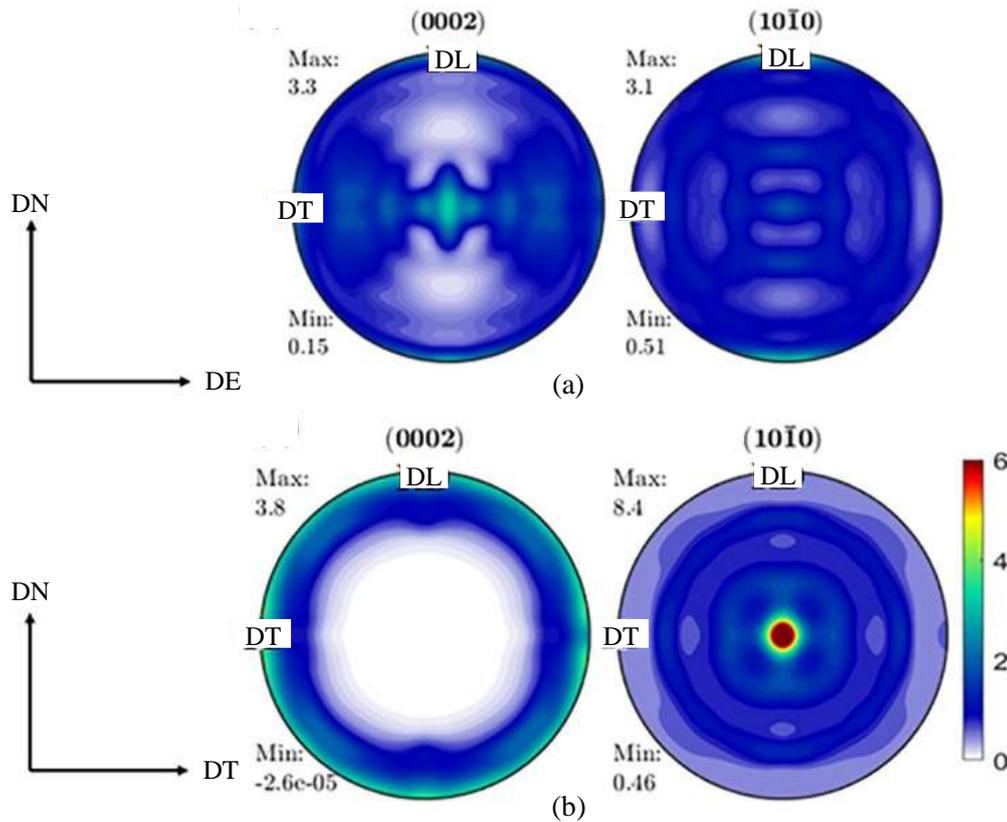


Figura 36: Figuras do polo de diferentes seções de uma barra de Zircaloy-4: (a) plano DN-DE e (b) plano DN-DT. Adaptado de [65].

Ao longo da DE, após 25% de redução em laminação, foram observados picos de pouca intensidade nos planos DN - DT e DN - DL, conforme Figura 37(a). O pico no plano DN - DT foi herdado da textura inicial ao longo da direção de extrusão, enquanto o pico no plano DN - DL foi devido à ativação das maclas do tipo $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$. Após 50% de redução, Fuloria *et al.* [65] notaram o mesmo padrão de textura com uma intensidade de polo basal ligeiramente maior, Figuras 37(b) e (c). Além disso, a partir da redução de 70%, a intensidade aumentou e os polos basais foram concentrados principalmente ao longo de DN e, após a redução de 90%, apresentaram uma inclinação de 15 a 20° em direção a DT conforme pode ser visto na Figura 37(d).

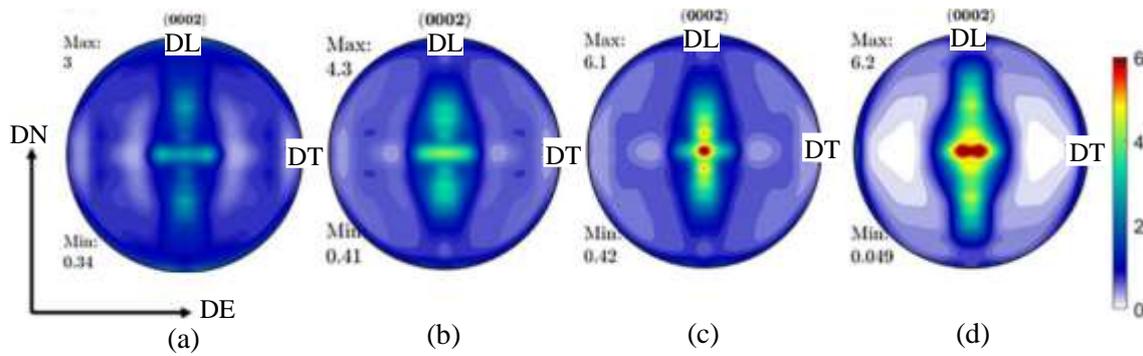


Figura 37: Figuras de polo (0002) da liga Zircaloy-4, ao longo do plano ND-ED, laminada em: (a) 25%, (b) 50%, (c) 70% e (d) 90% de redução à temperatura ambiente.

Adaptado de [65].

Enquanto na direção transversal da chapa observou-se uma textura inicial de fibra $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ visto na Figura 36(b), após laminação com 25% de redução, houve uma reorientação do eixo c dos grãos em 90° , levando assim à formação de uma forte textura de fibra basal $\langle 0001 \rangle$, como mostrado na Figura 38(a). À medida que a redução aumentou de 50 para 70%, a textura foi significativamente enfraquecida e os polos basais foram concentrados em DN com inclinação na direção transversal e na direção de laminação, Figuras 38(b) e (c). Finalmente, após 90% de redução de laminação, ao longo da direção transversal, a evolução da textura foi a mesma observada ao longo da DE após 90% de redução, mas com maior intensidade conforme Figura 38(d).

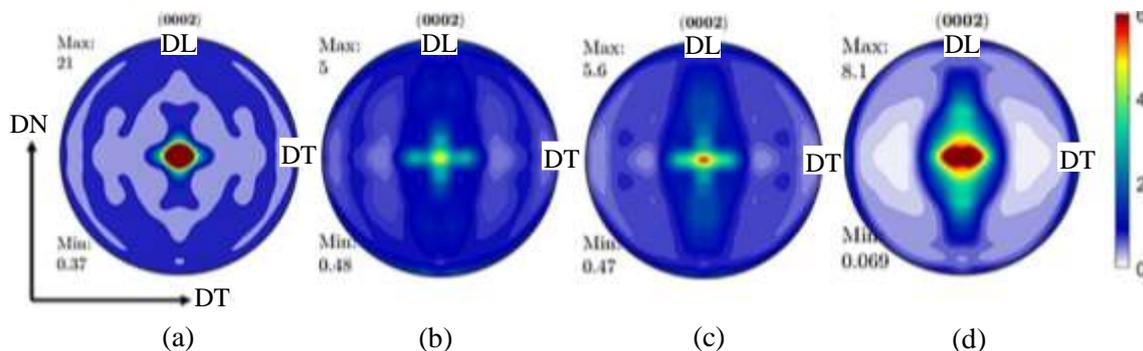


Figura 38: Figuras de polo (0002) da liga Zircaloy-4, ao longo do plano DN-DT, laminada em: (a) 25%, (b) 50%, (c) 70% e (d) 90% de redução à temperatura ambiente.

Adaptado de [65].

Tendo em vista as observações de Fuloria *et al.* [65], a evolução da textura cristalográfica ao longo da direção de extrusão e transversal ao plano da chapa, durante a

laminação, ocorreu em função dos diferentes modos de deformação que as ligas de Zr apresentam conforme a redução imposta durante a laminação. Para uma pequena redução, a evolução da textura foi atribuída à maclagem e deslizamento prismático; para reduções intermediárias a altas, a textura se deu pelo deslizamento prismático e piramidal e maclas $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$. Por fim, para maior redução, ocorreu um deslizamento basal. Portanto, pode-se concluir que as diferentes texturas obtidas através das sucessivas reduções na laminação foram funções da ativação das várias combinações de sistemas de deformação em temperatura ambiente levando à variação na evolução da textura ao longo das duas direções analisadas no plano da chapa [65].

No estudo de Daniel *et al.* [66] foi desenvolvido uma investigação referente a evolução da textura cristalográfica da liga Zr-2,5Nb durante a laminação a quente em diferentes temperaturas e porcentagem de redução. Inicialmente as amostras foram forjadas e depois submetidas a laminação a 700, 775, 800°C promovendo reduções de 50, 75 e 87,5% nas chapas. A textura inicial da chapa é apresentada na Figura 39 através das figuras de polo e ODF. Foi observado que os polos basais alinham-se preferencialmente ao longo da DN e o plano $\{10\bar{1}0\}$ não apresenta orientação preferencial.

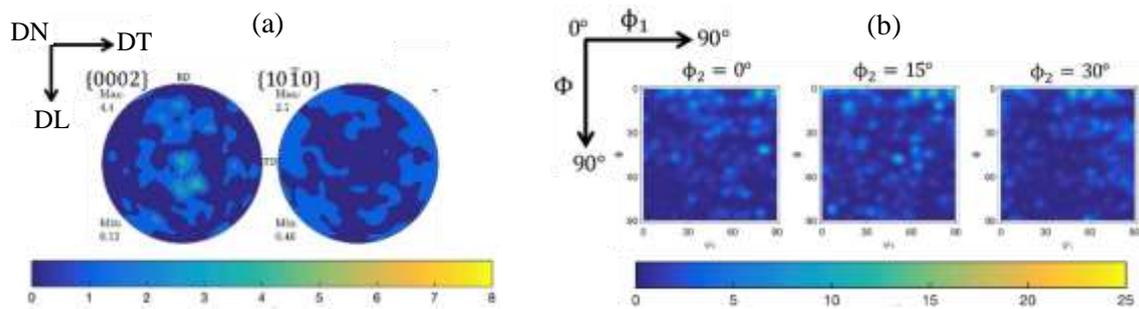


Figura 39: Textura inicial da liga Zr-2,5Nb: (a) Figuras de polo $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}0\}$, (b) Função distribuição de orientações cristalinicas representadas nas seções $\varphi_2=0^\circ$, $\varphi_2=15^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$. Adaptado de [66].

A evolução das texturas nos três estágios da redução em laminação, para as diferentes temperaturas, é mostrada através figuras de polo na Figura 40(a)-(f) [66]. Adicionalmente, as ODF seguindo as mesmas condições de processamentos foram calculadas por Daniel *et al.* [66] e são registradas na Figura 41(a)-(f).

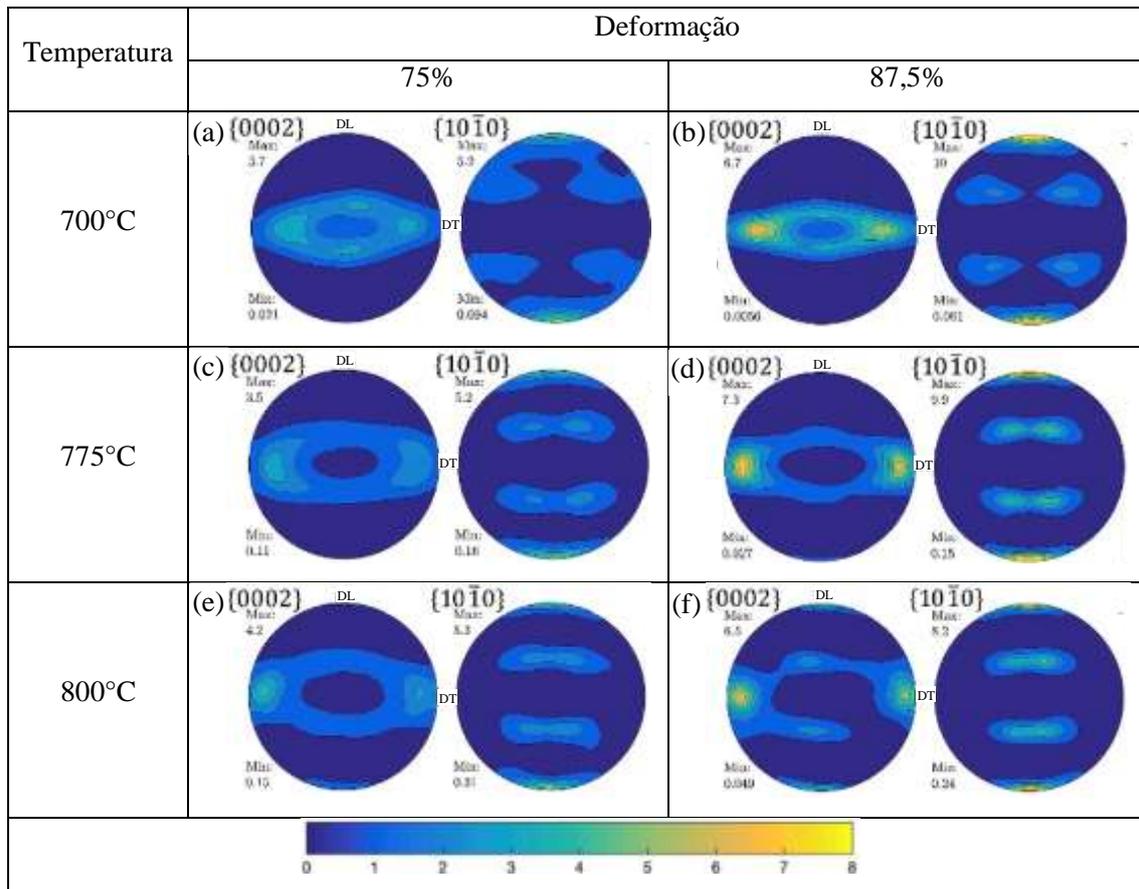


Figura 40: Figuras de polo $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}0\}$ para uma liga Zr-2,5Nb laminada a quente em diferentes reduções e temperaturas: (a) 75% de redução a 700°C; (b) 87,5% de redução a 700°C; (c) 75% de redução a 775°C; (d) 87,5% de redução a 775°C; (e) 75% de redução a 800°C; (f) 87,5% de redução a 800°C. Adaptado de [66].

Com o aumento da redução de laminação em todas as temperaturas, os polos $\{0002\}$ ficam mais alinhados com a DT, e polos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ se alinham com DL, como representado nas Figuras 40 (a)-(f). Isso corresponde ao desenvolvimento de uma componente de textura transversal $\{0002\}$, com alinhamento $\{11\bar{2}0\}, \langle 10\bar{1}0 \rangle$ definido por um aumento na ODF nos ângulos de Euler: $\varphi_1=0^\circ$, $\Phi=90^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$, como pode ser observado na Figura 41 (d) [66].

Com maiores reduções, à medida que as texturas se fortalecem, as diferenças com a temperatura se tornam mais evidentes. A 700°C, nas reduções de 75 e 87,5% os polos $\{10\bar{1}0\}$ aproximam-se da DL. No entanto, o polo $\{0002\}$ não está totalmente alinhado com a DT e sim um pouco orientado para a DN. Isso também é mostrado na ODF da Figura 41 (b) em que a intensidade máxima se forma mais próximo de $\varphi_1=0$, $\Phi=60$, $\varphi_2=0$, em vez de em $\Phi=90$. A 775°C e 800°C, os polos basais alinham-se principalmente com a

DT. Isso forma um componente de textura $\{11\bar{2}1\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ estável, ligeiramente inclinado para $\{11\bar{2}0\}\langle 10\bar{1}0\rangle$, com uma distribuição máxima mais próxima de $\phi_1=0^\circ$, $\Phi=80^\circ$, $\phi_2=0^\circ$ na ODF da Figura 41 (f) [66]. Por fim, Daniel *et al.* [66] concluiu que o fortalecimento da textura bem como sua rotação, aumentam conforme com o percentual de redução para uma dada temperatura, mostrando que a redução tem maior influência sobre a evolução da textura.

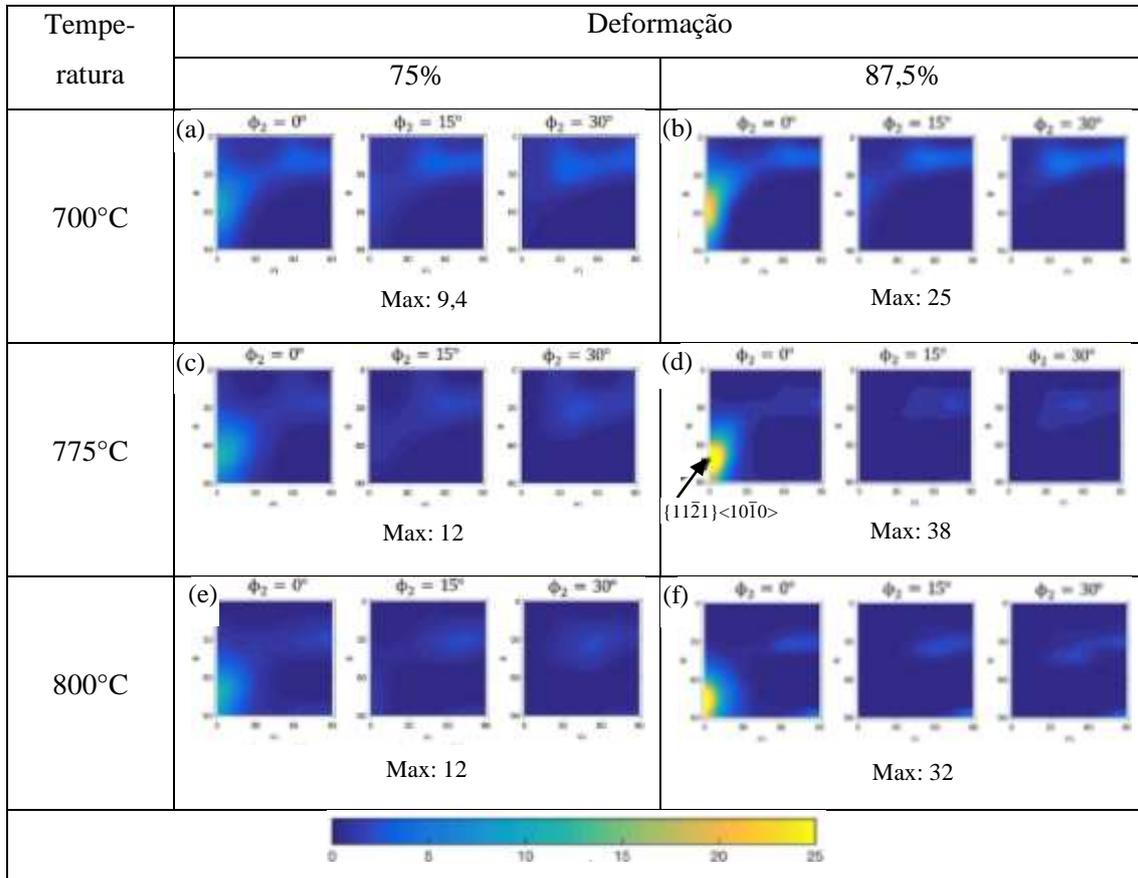


Figura 41: ODF para uma liga Zr-2,5Nb laminada a quente em diferentes reduções e temperaturas: (a) 75% de redução a 700°C; (b) 87,5% de redução a 700°C; (c) 75% de redução a 775°C; (d) 87,5% de redução a 775°C; (e) 75% de redução a 800°C; (f) 87,5% de redução a 800°C. Adaptado de [66].

2.7.4 Textura de recozimento

Pode-se observar que, no processo de laminação, os polos basais tendem a se concentrar mais na direção radial (para tubos) ou na direção normal (para chapas) [60]. O recozimento de recristalização resulta em uma rotação dos cristais por $\pm 30^\circ$ ao redor

do eixo c e, portanto, as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ alinham-se paralelamente à direção de laminação [67]. O tratamento de recozimento após a deformação é geralmente adotado nas ligas de Zr para modificar as microestruturas e texturas, a fim de torná-lo adequado para utilização na indústria nuclear.

Krishna *et al.* [36] avaliaram a evolução textural durante as etapas de processamento termomecânico da Zircaloy-4. A quantificação dos desenvolvimentos texturais, em termos de fibras idealizadas $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ e (0001), indicou um padrão claro: a deformação (tanto na extrusão a quente quanto na laminação por passo peregrino) está associada ao fortalecimento da direção $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, enquanto a fibra (0001) é intensificada durante as etapas de recozimento. Apesar de estudos anteriores [62,64,63] indicarem que a deformação é mais importante em desenvolvimentos texturais, Krishna *et al.* [36] mostraram claramente que o recozimento também teve uma contribuição significativa para modificações da textura.

Ao avaliar a textura cristalográfica da liga Zr-2Nb submetida a três ciclos de laminação a frio, com recozimento intermediário a 580°C por 2 h e recozimento final a 580°C por 10 h, Yang *et al.* [34] obtiveram as figuras de polo (0001), $(11\bar{2}0)$ e $(10\bar{1}0)$ apresentadas na Figura 42, a partir da qual os principais componentes de textura foram observados.

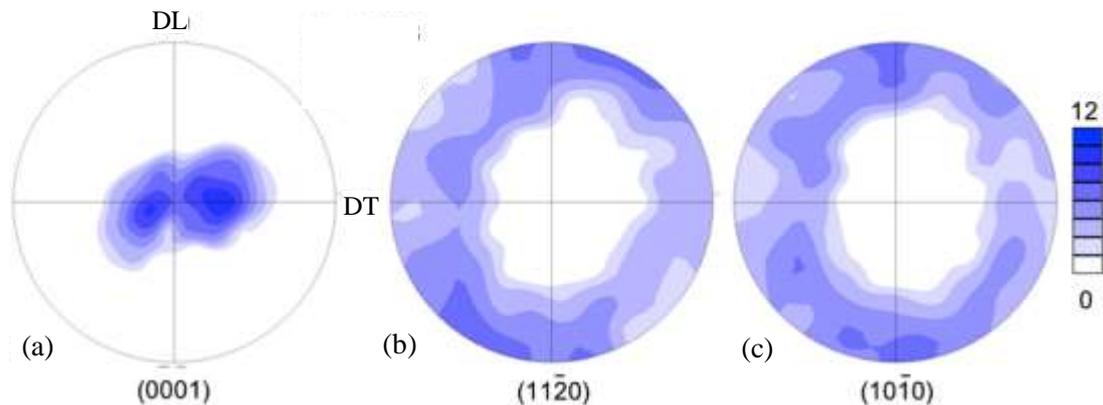


Figura 42: Figuras de polo (a) (0001); (b) $(11\bar{2}0)$ e (c) $(10\bar{1}0)$ da liga Zr-2Nb recozida a 580°C por 10 h. Adaptado de [34].

Na Figura 42 (a) a direção basal [0001] encontrava-se aproximadamente 25° inclinada da direção normal para DT e as direções $[11\bar{2}0]$ e $[10\bar{1}0]$ eram mais propensas a orientar-se ao longo de RD, Figuras 42 (b) e (c). A componente de textura {0001} $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ é geralmente formada após o trabalho a frio, porque o Zr é um metal de razão

$c/a < 1,633$ e tem um número limitado de sistemas de deslizamento. Após o recozimento, os cristais passam por uma rotação de 30° em torno do eixo c , levando as direções $[11\bar{2}0]$ a alinhar-se paralelamente à DL, isto é, a componente de textura $\{0001\} < 11\bar{2}0 >$, como descrito anteriormente. Tendo como base o estudo de Yang *et al.* [34], a coexistência dos componentes $\{0001\} < 10\bar{1}0 >$ e $\{0001\} < 11\bar{2}0 >$ infere que a componente $\{0001\} < 10\bar{1}0 >$ permanece parcialmente presente e outras foram substituídas pela componente $\{0001\} < 11\bar{2}0 >$, provavelmente devido ao curto tempo de recozimento ou menor temperatura de recozimento.

Fuloria *et al.* [67] também verificaram a evolução da textura de uma chapa de Zircaloy-4, laminada a frio, submetida ao recozimento por 30 minutos em diferentes temperaturas: 400°C , 450°C e 500°C . Na Figura 43 (a) é possível verificar a textura após 90% de redução à temperatura ambiente em que os polos basais estão concentrados em DN com uma inclinação de 15° a 20° para a DT, este tipo de textura é resultado da ativação do deslizamento basal durante a laminação. Após o recozimento da liga à 400°C , foi reportado uma textura de fibra basal com inclinação do polo basal nas direções transversal e de laminação, como mostrado na Figura 43 (b). Quando a temperatura de recozimento foi elevada para 450°C , o polo basal apresentou grande para a DL, Figura 43 (c). Por fim, na Figura 43(d), após recozimento a 500°C , esta textura foi ainda mais reforçada. Fuloria *et al.* [67] afirmaram que essa evolução da textura após recozimento se deu pela combinação das maclas de recozimento combinadas com os deslizamentos prismáticos, piramidais e basais.

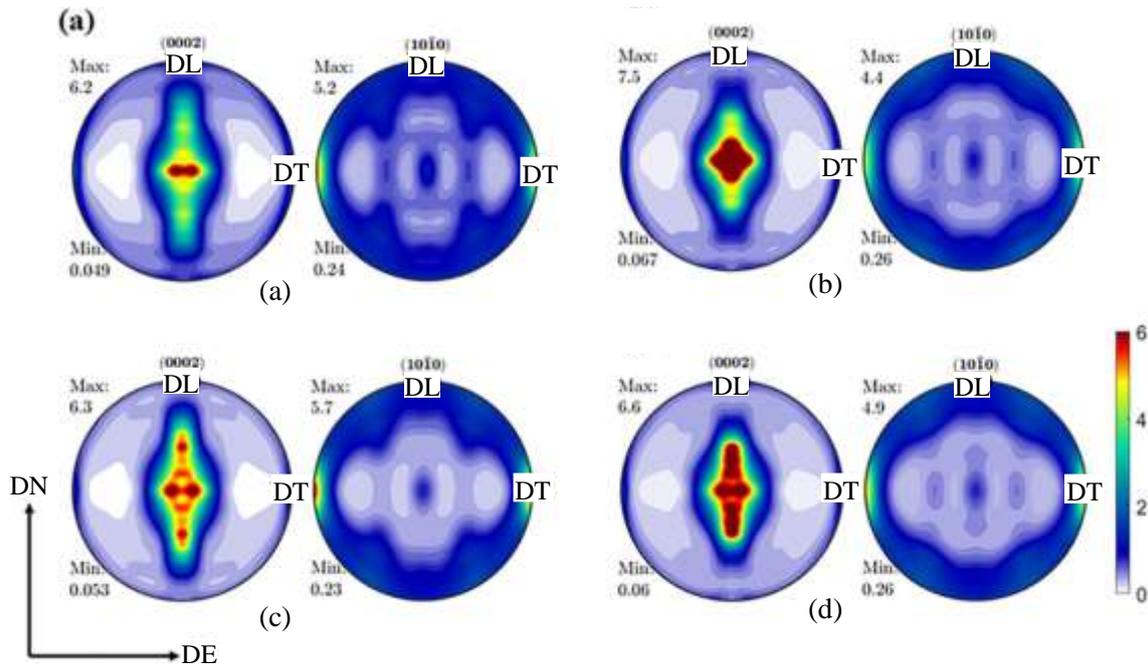


Figura 43: Figuras de polo (0002) e $(10\bar{1}0)$ de uma chapa de Zircaloy-4 (a) após laminação a frio, seguidos de recozimento por 30 minutos a várias temperaturas: (b) 400°C, (c) 450°C e (d) 500°C. Adaptado de [67].

Em complemento às suas análises, Fuloria *et al.* [67] também avaliaram as ODF para as mesmas condições da liga em estudo e verificou que após recozimento de 400°C, 450°C e 500°C, conforme mostrado na Figura 44, uma forte textura de fibra basal com a direção $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ como o principal componente, juntamente com outro componente de textura próximo a $\{\bar{1}2\bar{1}6\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0-7.5^\circ, \Phi=30-32^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ para todas as condições de tratamento térmico. Essas observações registradas por Fuloria *et al.* [67] levaram a conclusão de que a evolução da textura após o recozimento é função das maclas de recozimento combinados com deslizamentos prismáticos, piramidais e basais. Além disso, o componente de fibra basal junto com os componentes próximos à $\{\bar{1}2\bar{1}6\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0-7.5^\circ, \Phi=30-32^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$, $\{\bar{1}2\bar{1}0\}\langle 30\bar{3}1\rangle$ em $\{\varphi_1=7.5^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$, $\{01\bar{1}0\}\langle 0002\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ e $\{01\bar{1}9\}\langle 6\bar{7}14\rangle$ em $\{\varphi_1=80^\circ, \Phi=12^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ foram os componentes de textura comumente observados após o recozimento.

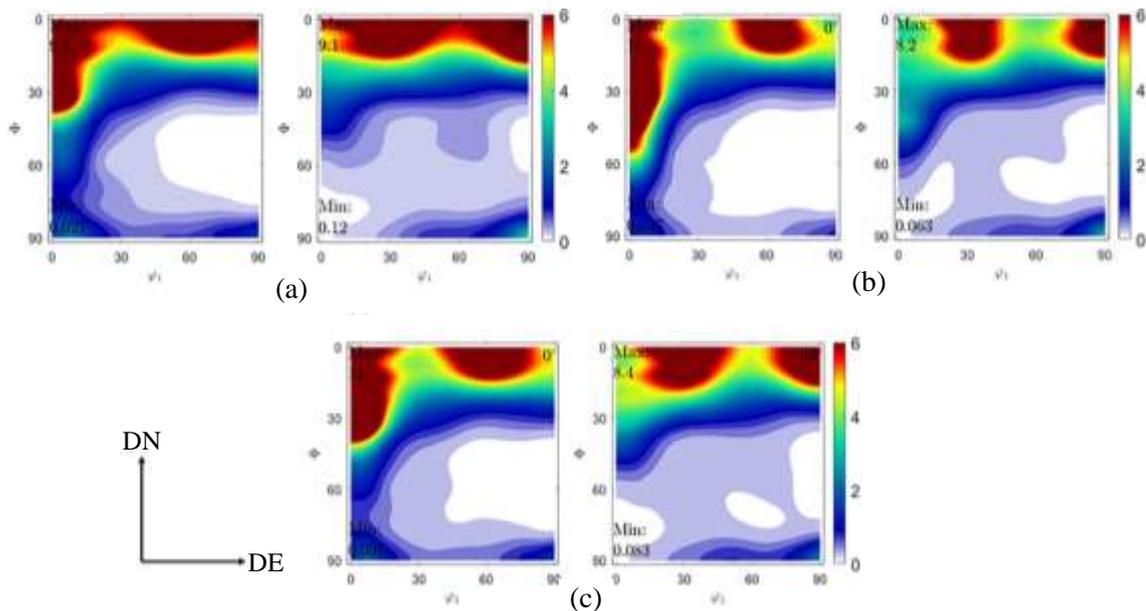


Figura 44: Função distribuição de orientações cristalinhas representadas nas seções $\varphi_2=0^\circ$ e $\varphi_2 = 30^\circ$ de uma chapa de Zircaloy-4 após laminação a frio, seguida de recozimento ao longo do plano DN – DE em diferentes temperaturas: (a) 400°C; (b) 450°C; e (c) 500°C. Adaptado de [67].

Para uma liga Zr-1Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr, Chen *et al.* [68] relataram a evolução textural de chapas laminadas a frio em 14 e 30% de redução, seguidas de recozimento 580°C por 12 h. A textura da chapa laminada a 14% era $\langle 0001 \rangle$ paralela à DN, típica de laminação e mesmo após o recozimento, essa textura era mantida. Por outro lado, a textura da chapa laminada a 30% de redução apresentou o polo $\langle 1120 \rangle$ paralelo à DL, que mudou para a textura de recristalização $\langle 0001 \rangle$ alinhada à DN, $\langle 1010 \rangle$ paralelo a DL e $\langle 1120 \rangle$ paralelo à DL após tratamento térmico.

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do processamento na textura cristalográfica de ligas de zircônio com adição de manganês desenvolvida ao longo do processamento termomecânico, que consiste sumariamente em laminação a quente, laminação a frio e recozimento. Dessa forma, pretende-se entender como a adição de manganês modificara a textura induzida em cada etapa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência do processamento termomecânico na evolução da textura cristalográfica de 3 composições proprietárias inéditas de ligas a base de Zr-Nb com adição de Mn para aplicação na indústria nuclear como varetas combustíveis usadas em reatores do tipo PWR. Desse modo, será avaliada a textura cristalográfica, via difração de raios-X, após cada etapa principal do processamento termomecânico com intuito de correlacionar o efeito do Mn no desenvolvimento da textura cristalográfica e avaliar se a textura desenvolvida nessas ligas é similar as ligas comerciais.

3.1 Materiais

No presente trabalho foram estudadas ligas de Zr-Nb-Mn submetidas a mesma rota de processamento, com as seguintes composições: Zr-0,9Nb-0,1Mn (0,1Mn); Zr-0,8Nb-0,2Mn (0,2Mn) e Zr-0,6Nb-0,4Mn (0,4Mn).

A potencialidade do uso do Mn como elemento de liga já foi explorada em trabalhos anteriores do grupo [30,32,51,52] que identificaram que este elemento é promissor para a produção de varetas combustíveis, uma vez que tem potencial para o aumento da conformabilidade, bem como para aumentar a vida útil das varetas, em ambiente com presença de hidrogênio.

Por se tratar de uma liga de composição inédita, ainda não existem registros sobre a influência do processamento termomecânico na textura cristalográfica dessas ligas e a definição das composições de interesse estudadas foi realizada previamente no trabalho de Pintor [32].

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Fusão e processamento termomecânico das ligas

As ligas foram fundidas em forno elétrico a arco, modelo AM-VARIO 400 da empresa Bühler, mostrado na Figura 45, disponível no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) do (PEMM) da COPPE / UFRJ. Visto que o Zircônio é um material reativo com a atmosfera, a fusão das ligas se deu em uma atmosfera inerte utilizando 200 mbar de argônio comercial. Lingotes de 60g foram produzidos para cada uma das composições, conforme procedimento descrito por Pintor [32].



Figura 45: Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400.

A rota de processamento estudada para fabricação das chapas é mostrada no diagrama da Figura 46 e foi desenvolvida por Pintor [32] a fim de reproduzir as condições de fabricação das varetas combustíveis utilizadas na indústria de energia nuclear. As etapas de laminação foram realizadas no laminador modelo FENN 150 - HARTFORD, CONN, HORSBURGH e SCOTT, disponível no Laboratório de Processamento Termomecânico (TERMIC) do PEMM - COPPE / UFRJ, conforme Figura 47.



Figura 46: Rota de processamento das ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn; Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn.

A primeira sequência de laminação a quente foi dividida em 2 partes e tem como finalidade de quebrar a microestrutura bruta de fusão, assim como é feito no processamento das varetas. Na primeira, foram executados 2 passes com as amostras aquecidas à 650°C (estrutura cristalográfica ccc) na direção longitudinal à maior dimensão da peça, promovendo uma redução de 30%. Na sequência, foi realizada laminação a 950°C na direção transversal à peça para alargamento da chapa com objetivo de aumentar a superfície das amostras para obtenção de maior número de corpos de prova, obtendo uma redução de 40% na espessura das chapas.



Figura 47: Laminador FENN 150.

A próxima etapa consistiu numa têmpera na fase β , onde a amostra foi aquecida a 1000°C e temperada em água com o objetivo de solubilizar todos os elementos de liga da matriz. Esse tratamento térmico foi executado no forno Mufla Carbolite nas dependências do Laboratório TERMIC- PEMM - COPPE / UFRJ.

Na segunda etapa de laminação à quente, as amostras foram aquecidas a 850°C , também na fase β , resultando em 64% de redução. A cada dois passes as amostras foram submetidas a recozimento intermediários nas mesmas condições citadas para garantir a ductilidade necessária para essa laminação. Na sequência foi executada a laminação a frio onde uma redução de cerca de 23% foi obtida, as dimensões de espessura das chapas antes do processamento e após laminação a frio são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6: Dimensão de espessura das ligas de zircônio antes do processamento e após etapa de laminação a frio.

Liga	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)
Zr-0,9Nb-0,1Mn	10	0,73
Zr-0,8Nb-0,2Mn	10	0,74
Zr-0,6Nb-0,4Mn	10	0,75

Por fim, como última etapa do processamento, o recozimento das amostras foi executado a 650°C (coexistência das fases ccc e hc) por 1h15min. A finalidade do tratamento térmico final foi promover a recristalização da liga e a precipitação Nb- β

dispersos pela matriz. Para este procedimento foi utilizado um forno tubular de três zonas equipado com sistema de vácuo, conforme mostrado na Figura 48. Antes de iniciar o recozimento, foi executado um vácuo de -760 atm mantido por 1 hora para eliminar atmosfera de ar presentes no interior do forno, reduzindo os riscos de oxidação. Em seguida, o forno foi aquecido a uma taxa de $21^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantido em 650°C por 1 hora e 15 minutos. Por fim, o forno foi desligado e as amostras foram resfriadas em seu interior.



Figura 48: Forno tubular de três zonas equipado com sistema a vácuo.

3.2.2 Caracterização da textura cristalográfica

A textura cristalográfica foi avaliada por meio de amostras retiradas após as principais etapas do processamento termomecânico, a saber: após 2ª laminação a quente; laminação a frio; e recozimento final. Totalizando então 3 condições para cada composição. Assim sendo, as amostras terão a nomenclatura apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Nomenclatura para as amostras com diferentes composições e estágios de processamento.

Ligas	Condição de Processamento		
	Laminada a quente	Laminada a frio	Tratada termicamente
0,1Mn	0,1MnLQ	0,1MnLF	0,1MnTT
0,2Mn	0,2MnLF	0,2MnLF	0,2MnTT
0,4Mn	0,4MnLQ	0,4MnLF	0,4MnTT

Para caracterização da textura cristalográfica, após processamento dos lingotes, as amostras foram cortadas em tamanho 20 x 20 mm, lixadas por uma sequência de lixas com granulometria de 100, 320, 400, 600, 1200 e 2400 e polidas com solução de 10% de ácido oxálico. Ademais, durante o lixamento as amostras foram desbastadas até que atingissem a metade de suas espessuras.

3.2.2.1 Medição de textura cristalográfica por difração de raios-X

As principais formas de medição da textura cristalográfica dos materiais são por meio da figura de polo direta (FPD), figura de polo inversa (FDI) e a função distribuição de orientações cristalinas (FDOC).

As figuras de polo fornecem uma medição semi-quantitativa da textura. A FPD mostra as densidades dos polos cristalográficos de um plano selecionado, e na figura de polo inversa é mostrado a projeção das densidades de polos dos planos de um triângulo estereográfico [3,69].

A formulação quantitativa das texturas é possível através de uma avaliação da função distribuição de orientações cristalinas que representa a frequência de ocorrência (ou a probabilidade) de determinadas orientações de um grão esteja dentro de uma certa faixa de orientações definidas pelos ângulos de Euler. Os ângulos de Euler conectam eixos coordenados dos cristais com eixos coincidentes ao corpo de prova e às principais direções de trabalho do material [3].

Como descrito na 3.7.1.1 as FDOC são plotadas tendo a seção constante do ângulo φ_2 do espaço de Euler. Para materiais hexagonais, devido à sua simetria, o espaço de Euler é restrito à região φ_1 , Φ e φ_2 para ângulos de 0 até 90, 90 e 60° respectivamente. Para que

os ângulos φ_1 , Φ e φ_2 , conforme notação de Bunge, sejam relacionados aos índices de Miller $\{hkil\}\langle uvw \rangle$, expressam-se as seguintes relações (1) e (2) [70]:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin\varphi_2 \sin\Phi \\ \cos\varphi_2 \sin\Phi \\ \cos\Phi \end{bmatrix} \quad (1)$$

e

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ -\frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi \\ -\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 - \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\Phi \\ \sin\varphi_1 \sin\Phi \end{bmatrix} \quad (2)$$

As características dos componentes de textura principais para as seções constantes $\varphi_2=0^\circ$ e $\varphi_2=30$ são apresentadas na ODF da Figura 49 para materiais hc. Essas seções são conhecidas como ábacos e são utilizados para avaliar os planos e direções de maior ocorrência [70].

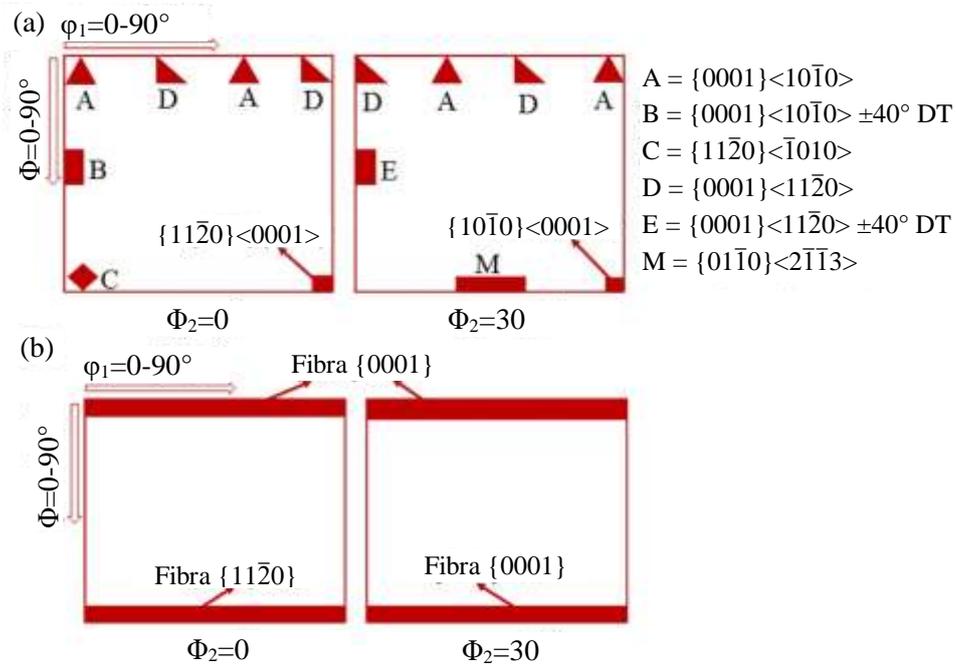


Figura 49: Principais componentes de textura para materiais hc na notação de Bunge. (a) Componentes para as seções $\phi_2=0^\circ$ e $\phi_2=30^\circ$. (b) Fibras para as seções $\phi_2=0^\circ$ e $\phi_2=30^\circ$.

Adaptado de[67,70]

A medição da textura cristalográfica foi realizada com o auxílio do difratômetro Panalytical, modelo X'PERT PRO MRD, equipado com fonte de cobalto e filtro de ferro, disponível no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto Militar de Engenharia (IME), conforme representado em detalhe na Figura 50. Os dados foram obtidos utilizando uma geometria de feixes paralelos (foco ponto), $\lambda = 1,789\text{\AA}$, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA.

Segundo a metodologia desenvolvida por Guedes [69] para análise da textura na liga Zir-Brasil 1 e Murty *et al.* [3] para as Zircalloys, a medida de 5 figuras de polos por amostras, obtidas por difração de raios-X, são o suficiente para representar a FDOC de forma confiável e, além disso, os erros experimentais inerentes à medição de figuras de polo mascaram o erro de truncamento correspondente ao método dos harmônicos. Sendo assim, foram obtidos resultados aos planos: (002), (100), (101), (102) e (110), característicos de materiais com estrutura hexagonal compacta.



Figura 50: Difratorômetro Panalytical X'PERT PRO.

O cálculo das FDOC a partir das figuras de polo experimentais foi realizado por meio do módulo MTEX 5.1.1 no MATLAB. Como registrado anteriormente, o MTEX utiliza-se de ao menos 5 figuras de polo para o cálculos das FDOC e nesse estudo os dados experimentais referem-se as figuras de polo: (0002) , $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$ e $(11\bar{2}0)$.

Ao final da caracterização da textura cristalográfica foram obtidos como resultados as figuras de polo e as respectivas FDOC para cada uma das três amostras em diferentes etapas da rota de processamento considerando as composições avaliadas no presente trabalho conforme apresentado na Tabela 7, a saber: 0,1MnLQ, 0,1MnLF, 0,1MnTT, 0,2MnLQ, 0,2MnLF, 0,2MnTT, 0,4MnLQ, 0,4MnLF, 0,4MnTT .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises de textura

Nestes resultados serão apresentados as figuras de polo (0002) e (10 $\bar{1}$ 0) para as ligas 0,1Mn, 0,2Mn e 0,4Mn nas condições pós laminação a quente, laminação a frio e recozimento final. As análises de textura foram aprimoradas através da utilização da Função Distribuição de Orientações Cristalinas (FDOC), cujo ábaco para indexação foi apresentado no capítulo referente aos materiais e métodos. Vale ressaltar que as FDOC que apresentaram intensidades onde não permitia a indexação com ábaco, foi utilizado o MTEX como ferramenta para cálculo dos índices de Miller. Aqui serão registradas as seções das FDOC que apresentaram maiores intensidades comuns a materiais hexagonais, $\varphi_2 = 0$ e 30° . Ademais, os fatores de Kearns para o plano {0002} foram calculados através do MTEX complementando quantitativamente a orientação do polo basal em relação aos eixos da amostra.

4.1.1 Liga Zr-0,9Nb-0,1Mn

As Figuras 51 (a-c) representa a evolução da textura para liga Zr-0,9Nb-0,1Mn na etapa de laminação a quente a 850°C . A figura de polo (0002) mostra uma forte textura basal em torno da direção normal à chapa com intensidades máximas do polo basal inclinadas ao longo do plano DN-DL, conforme Figura 51 (a). Ainda, em menor intensidade, observa-se os polos basais inclinados em direção à DT. Quanto a direção $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, os polos prismáticos encontram-se alinhados com a direção transversal à chapa.

Após a laminação a frio com 23% de redução o alinhamento do polo basal é alterado. Através da Figura 51 (b), nota-se a concentração da direção $\langle 0002 \rangle$ em torno da DN com forte inclinação para DT. Embora parte orientação proveniente da laminação a quente tenha se mantido, a inclinação para a direção de laminação teve a intensidade reduzida.

Após recozimento final, a figura de polo (0002) da Figura 51 (c) apresenta o fortalecimento da inclinação do polo para a DT bem como leve fortalecimento para DL. Por fim, a figura de polo (10 $\bar{1}$ 0) após tratamento térmico, mostra um alinhamento com a DT e uma menor intensidade para DL.

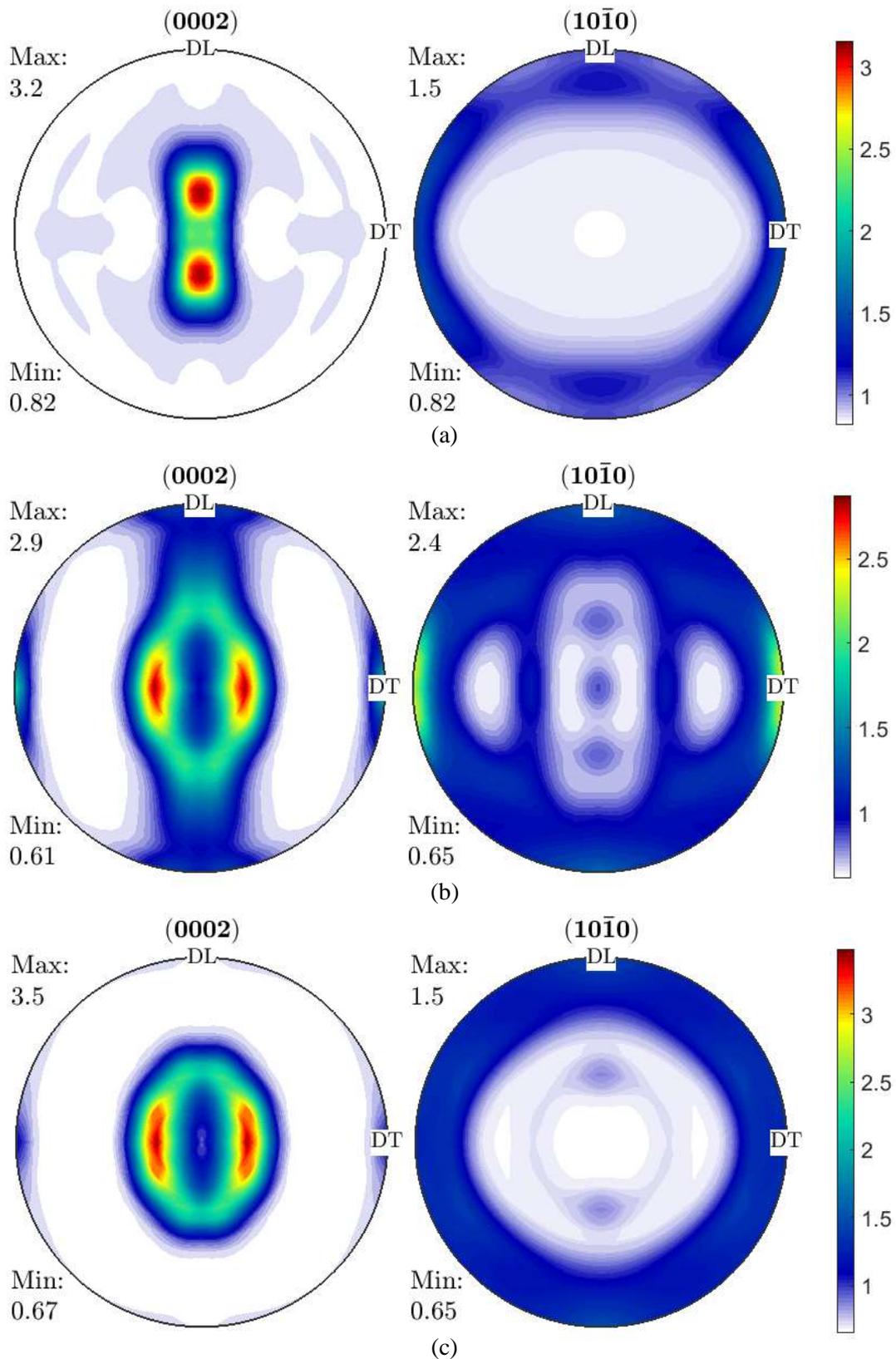


Figura 51: Figuras de polo (0002) e $(10\bar{1}0)$ para liga Zr-0,9Nb-0,1Mn: (a) laminada a quente a 850°C; (b) laminada a frio e; (c) tratada termicamente.

Uma análise mais detalhada da textura de laminação a quente pode ser observada através das ODF correspondentes às seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° na Figura 52 (a). A componente A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ é observada com intensidade de 2,7 encontrada comumente para a liga Zircaloy-4, extrudada a quente [65]. Avaliando a fibra $\{0001\}$ na Figura 52 (a) através do intervalo $\varphi_1=0-90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ$, é possível verificar uma fraca fibra basal com destaque para as componentes D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=30^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ e D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidade 4. A presença da componente D mostra que durante a laminação a quente o sistema primário de deslizamento, presente em materiais com razão $c/a < 1,633$ foi ativado. A fibra $\{11\bar{2}0\}$ não apresentou intensidade relevante e a fibra $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ apresentou os maiores picos para a componente B em $\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\pm 40^\circ}$ DT em $\{\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 30^\circ, \varphi_2 = 0^\circ\}$. Na ODF correspondente a $\varphi_2=30^\circ$, as componentes D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=30^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$, A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ e D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=60^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ são confirmadas. A componente E $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\pm 40^\circ}$ DT foi observada em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=30^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com 2,4 de intensidade e as componentes $\{02\bar{2}9\}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=22^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ e $\{01\bar{1}9\}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=12^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ foram responsáveis pelos maiores intensidade com 3,6.

Após laminação a frio, apresentada na Figura 52 (b), as componentes de maior intensidade são $\{\bar{1}2\bar{1}0\}\langle 80\bar{8}1 \rangle$ em $\{\varphi_1=7^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,2, $\{\bar{2}4\bar{2}9\}\langle 11\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=7^\circ, \Phi=35^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,7 e a componente $\{\bar{1}2\bar{1}9\}\langle 3\bar{6}32 \rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=20^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,4 de intensidade. Verifica-se a presença da componente C $\{11\bar{2}0\}\langle \bar{1}010 \rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidade moderada de 2,5. É reportado que a presença dessa componente, após laminação a frio justifica a permanência, porém enfraquecimento do polo basal inclinado da DN para a DL conforme foi observado na figura de polo para essa condição mostrada na Figura 51 (b). Um comportamento similar a este é descrito por Fuloria *et al.* [65], em que uma chapa de Zircaloy-4 manteve dois picos de intensidades, um plano DN-DT, proveniente da textura inicial de laminação a quente que foi fortalecida, e o segundo no plano DN-DL. As componentes da fibra $\{0001\}$ A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ em $\{\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 0^\circ, \varphi_2 = 30^\circ\}$ e em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ e D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ em $\{\varphi_1=30^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ apresentam intensidade 1,1 e 0,92 o que mostra uma fraca textura basal para a liga 0,1Mn conforme foi verificado na Figura 52 (b). Ademais, foi observado a presença das componentes B

$\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=42^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$, $\{11\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidades de 3,4, 2,8 respectivamente.

Na condição tratada termicamente a 650°C, a liga Zr-0,9Nb-0,1Mn, Figura 52 (c), observa-se a presença das componentes C $\{11\bar{2}0\}\langle \bar{1}010\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ sem intensidade de textura, as componentes B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=42^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidade de 2,3, $\{11\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 2,6 e a maior intensidade foi constatada para componente $\{\bar{1}2\bar{1}9\}\langle 3\bar{6}32\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=20^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 2,8. As principais componentes basais encontradas foram a D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=30^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,0 e a componente A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ apresentou 0,93 de intensidade. Observa-se também, que após tratamento térmico, as componentes C $\{11\bar{2}0\}\langle \bar{1}010\rangle$, B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT e $\{11\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ tiveram intensidade reduzidas comparadas à laminação a frio. É reportado na literatura por Yang *et al.* [34] que uma liga Zr-2Nb laminada a frio e submetida ao recozimento em 580°C por 1 h, os cristais passariam por uma rotação de 30° em torno do eixo c levando ao alinhamento da direção $[11\bar{2}0]$ com DL gerando a componente de textura $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$. A coexistência das componentes B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ e D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$, que para a composição 0,1Mn se faz presente com uma fraca intensidade, pode indicar uma recristalização incompleta [49].

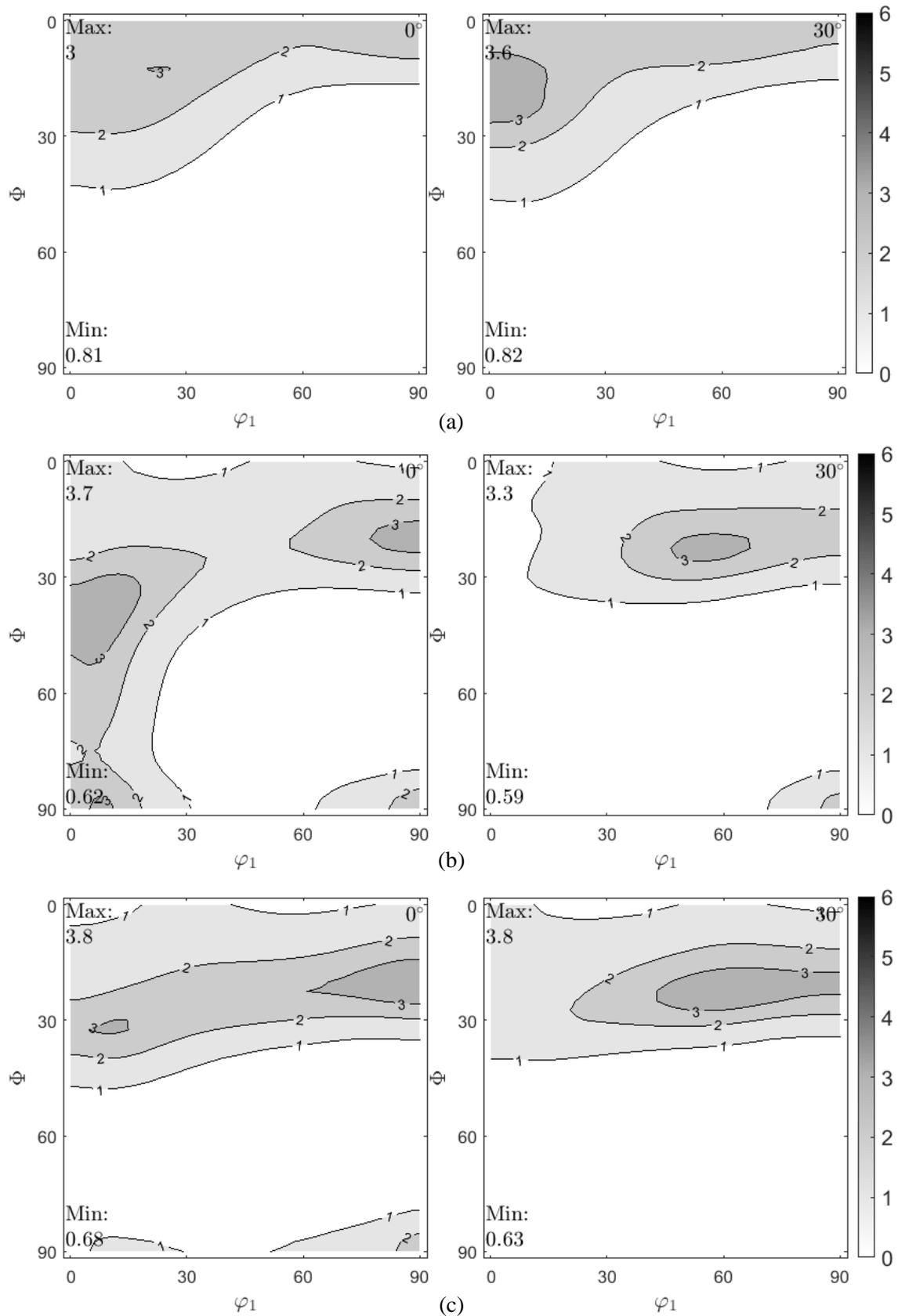


Figura 52: Função distribuição de orientação cristalina da liga Zr-0,9Nb-0,1Mn para seções $\phi_2 = 0^\circ$ e 30° : (a) Laminada a quente a 850°C, (b) laminado a frio e (c) tratada termicamente.

4.1.2 Liga Zr-0,8Nb-0,2Mn

A evolução da textura ao longo do processamento da liga Zr-0,8Nb-0,2Mn é representado na Figura 53. Após laminação a quente a 850°C foi verificado que os polos basais se encontram alinhados com a direção normal com forte inclinação para a direção de laminação e foi verificado simultaneamente uma inclinação para DT, Figura 53 (a). Os polos prismáticos, representados pela Figura de polo ($10\bar{1}0$), tem sua concentração maior em torno da DL.

Na etapa seguinte, a redução de 23% em laminação a frio resultou numa inclinação do polo basal a partir da DN para a DT bem como a presença de polos inclinados para a DL como foi verificado na Figura 53 (b). O polo prismático se apresenta alinhado em maior parte com a DT, entretanto existe uma intensidade mais fraca alinhada a DL.

Após recozimento final o perfil da figura de polo (0002) mostrou um alinhamento preferencial dos polos basais com a DN inclinados para DT. Também foi identificado maiores intensidades no plano DN-DT.

Em comparação com a liga 0,1Mn, é possível observar que a intensidade de textura é menor e a figura de polo (0002) mostra intensidade em torno de 1,5 para uma inclinação a partir da DN para DT para laminação a quente, Figura 53(a). Esse comportamento é similar ao encontrado por Daniel *et al.* [66] que ao laminar chapas da liga Zr-2,5Nb verificou que reduções de 50% e 75% a 850°C promove um alinhamento do polo basal com a DL e registra incidência de polos alinhados com a DT.

Nota-se também que a adição de 0,2Mn alterou o perfil da textura visualizado na Figura 53 (b), mostrando ainda uma forte intensidade do polo basal no plano DN-DL. Essa mesma tendência foi observada em ligas de Zr-Nb com adição de 0,7Mo com redução de 55% em laminação a frio [63]. Observa-se ainda que as intensidades máximas de textura com valores 2,4 e 1,4 para as figuras de polo (0002) e ($10\bar{1}0$) respectivamente, Figura 53 (b), é menor do que as intensidades constatadas para a liga 0,1Mn, o que pode ser um indício de que a liga com 0,2%pMn tem uma menor textura induzida após laminação a frio. O perfil dos polos basais na Figura 53 (c) foi alterado em comparação ao encontrado para a liga 0,1Mn, com as maiores intensidades inclinadas para a direção de laminação. Ainda, pela figura de polo ($10\bar{1}0$) após recozimento, mostrada na Figura 53 (c), apresenta a tendência do alimento com a direção de laminação. Essa textura é chamada de textura bimodal e é comumente observada em ligas de zircônio laminada a frio submetidas a recozimento, como reportado na literatura [49]

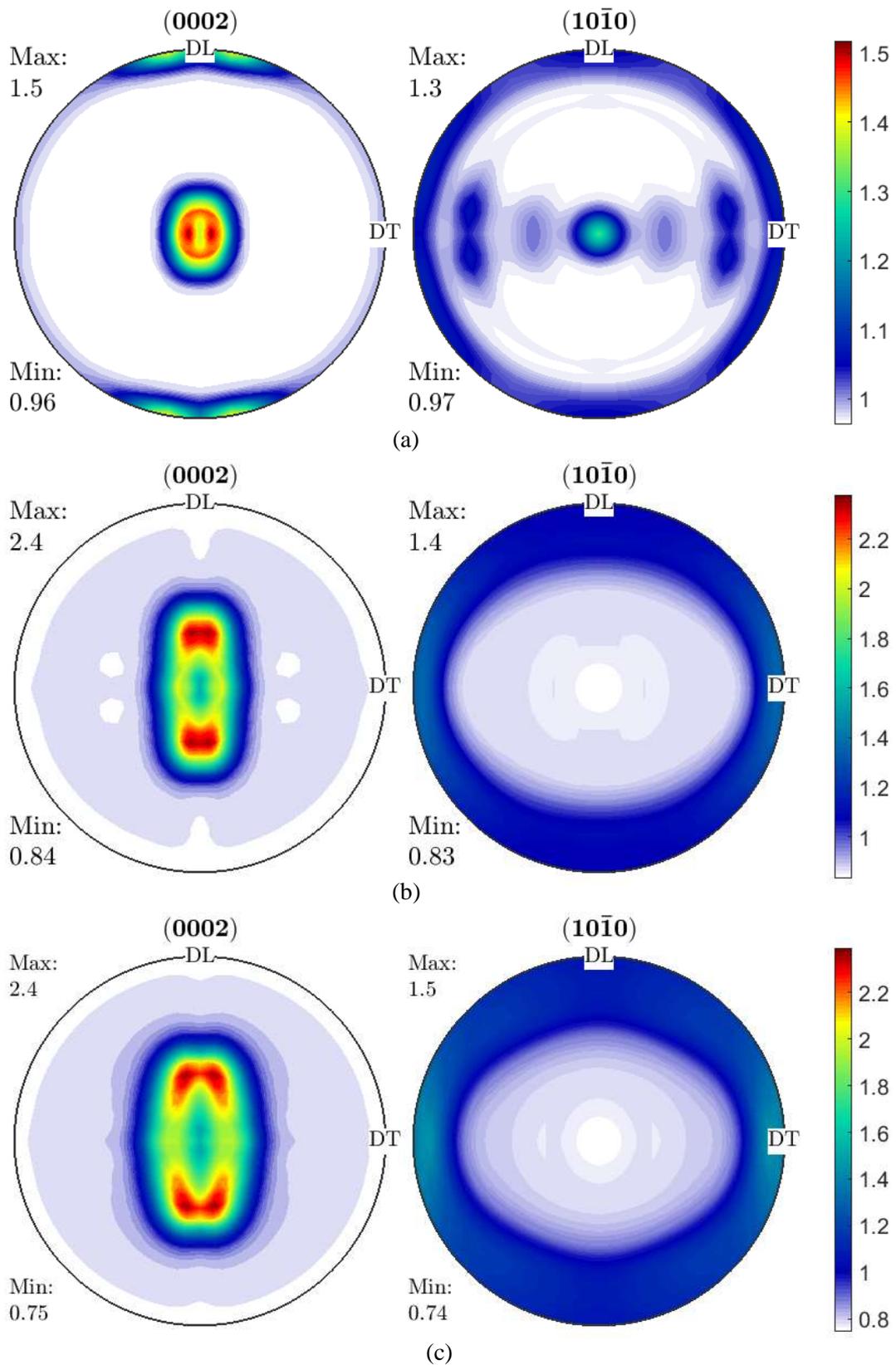


Figura 53: Figuras de polo (0002) e $(10\bar{1}0)$ para liga Zr-0,8Nb-0,2Mn: (a) laminada a quente a 850°C; (b) laminada a frio e; (c) tratada termicamente.

Avaliando as ODF para a liga 0,2Mn, apresentadas na Figura 54, identifica-se a evolução das componentes principais de textura conforme o processamento termomecânico. Após laminação a quente é possível verificar da Figura 54 (a) uma textura fraca, com destaque para uma leve fibra basal com as componentes D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=30^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ e em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,5 de intensidade e A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,3. A fibra $\{11\bar{2}0\}$ é verificada na ODF $\varphi_2=0^\circ$ sem intensidade de textura relevante, com destaque para as componentes C $\{11\bar{2}0\}\langle \bar{1}010\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,2. Foi observado também que após laminação a quente, para a seção $\varphi_2=0^\circ$ as componentes com maior intensidade são as D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ e em $\{\varphi_1=60^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com 1,5 e A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com 1,3.

Após laminação a frio foi constatado um aumento geral das intensidades nas ODF da Figura 54 (b) em comparação à Figura 54 (a). Foi observado as componentes A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com, 1,6, D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,6, mostrando o desenvolvimento da fibra $\{0001\}$ após laminação a frio. Também é observado a componente E $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle_{\pm 40^\circ}DT$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com intensidade 2,1. O pico máximo foi observado na $\{\bar{2}4\bar{2}11\}\langle 12\bar{2}\bar{1}01\rangle$ em $\{\varphi_1=10^\circ, \Phi=30^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 2,3.

Após tratamento térmico final foram encontradas na figura 54 (c) as componentes A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ e em $\{\varphi_1=60^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidade 1,6, D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ também é presente em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,5 de intensidade. Ainda é possível observar duas componentes importantes avaliando as ODF da Figura 54 (c), são elas: E $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle_{\pm 40^\circ}DT$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=37^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com 2,1 e a B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}DT$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=35^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 2,3 de intensidade. De maneira geral, verifica-se o enfraquecimento da $\{0001\}$ para $\varphi_1=0-90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ$ comparado a condição laminada a frio. A maior intensidade de textura foi constatada para componente $\{01\bar{1}5\}\langle 9\bar{1}012\rangle$ em $\{\varphi_1=35^\circ, \Phi=20^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com 2,3 de intensidade.

Yanzhang *et al.* [43] estudaram a textura para uma chapa laminada a quente da liga Zr-1Nb e constataram um comportamento similar no que tange a baixa intensidade para a fibra $\{0001\}$, representada na ODF com $\varphi_1=0-90^\circ, \Phi=0^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$. Assim como o resultado obtido por Daniel *et al.* [66] para uma liga Zr-2,5Nb a ODF após laminação a quente em 850°C impondo reduções de 50 e 75%, mostra uma textura fraca apresentando

comportamento similar ao encontrado nesse estudo para a liga 0,2Mn laminada a 850°C com 63% de redução. Ainda, Daniel *et al.* [66] reportam que o a presença de parte do polo basal com inclinação para a DT, conforme observado na Figura 52 (a), é justificado pela presença, mesmo que com intensidade fraca, da componente $\{11\bar{2}0\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em torno de $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=80^\circ-82, \varphi_2=0^\circ\}$ que se dá pela deformação da matriz α pelo deslizamento prismático, presente em materiais hc [3,67]. Na liga 0,1Mn não existe a presença da componente $\{11\bar{2}0\}\langle 10\bar{1}0\rangle$, Figura 50 (a), logo não existe inclinação do polo basal para a direção transversal para a mesma condição de processamento.

Por meio da observação das ODF em complemento às figuras de polo para condição laminada a frio, em que se constatou que mesmo após laminação a frio ocorreu a permanência da inclinação dos polos basais no plano DN-DL, é possível comparar os resultados de textura obtidos por Chun *et al.* [63] para uma ligas a base de Zr-1Nb-0,7Mo laminada a frio. O efeito do Mo suprime a tendência do alinhamento do polo basal paralelamente à DN bem como a inclinação para a direção transversal. É sugerido que o Mo decresce a atividade dos sistemas de maclagem atuantes na matriz de Zr e favorece o deslizamento piramidal. Seria necessário um estudo mais aprofundado através da análise por microscopia eletrônica de transmissão para verificar a existência de maclas de deformação na liga 0,2Mn, entretanto é possível verificar a indicação de deslizamento primário na ODF da Figura 54 (b) com as componentes E e D já apresentadas.

Assim como discutido para a liga Zr-0,9Nb-0,1Mn, existem indícios de recristalização parcial. Entretanto, a componente $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ que indica recristalização em materiais em ligas de Zr [3,34] aparece com intensidade relativamente maior na liga 0,2Mn. Em contrapartida as componentes $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ ainda se fazem presente, corroborando a hipótese de recristalização parcial. Na avaliação realizada por Gabriel [71] para liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe recristalizada, uma intensidade de textura também foi reportada, principalmente em relação à componente $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$. Adicionalmente, verificou-se que pela fraca textura basal, há maior probabilidade de formar hidretos radiais [71].

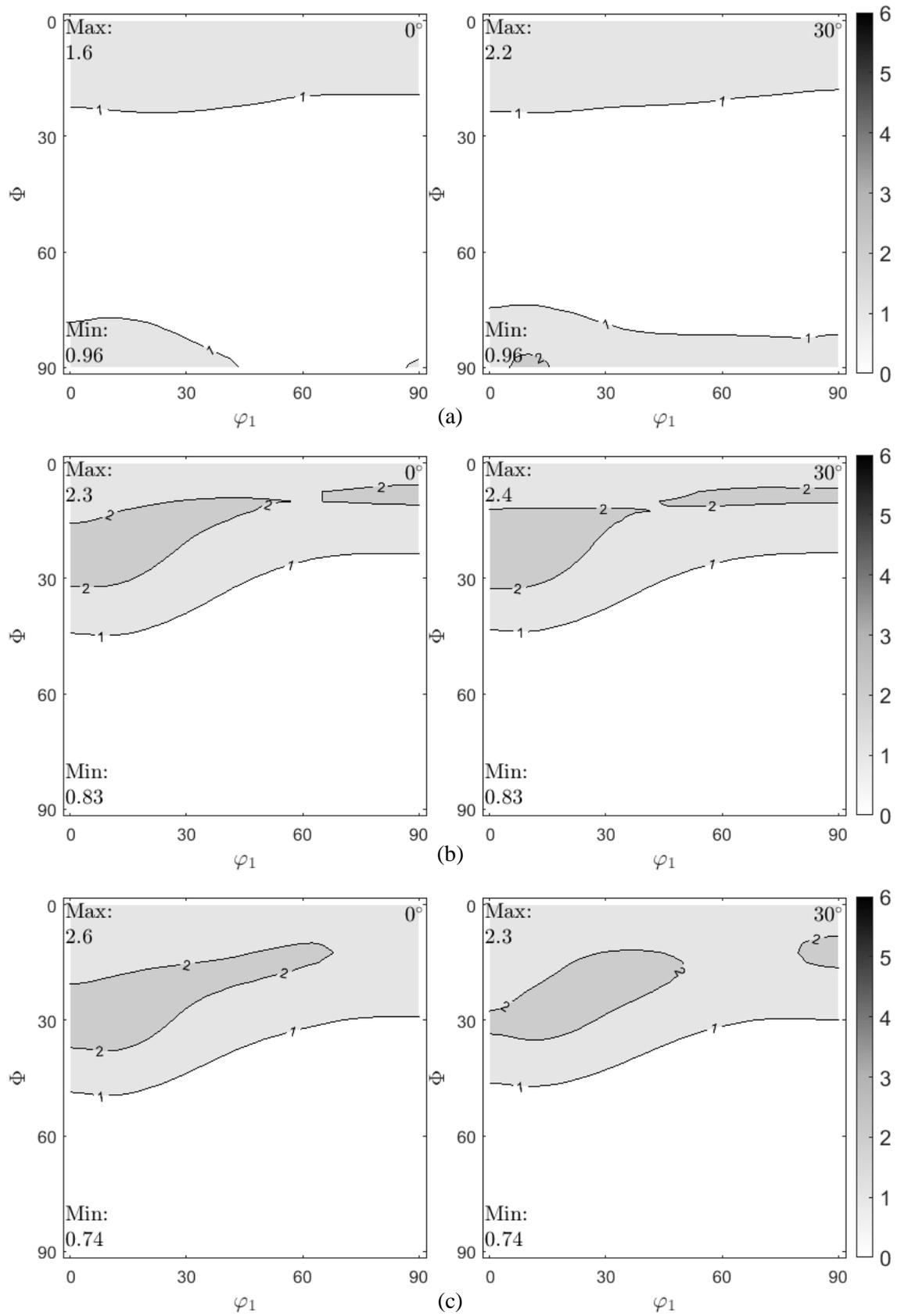


Figura 54: Função distribuição de orientação cristalina da liga Zr-0,8Nb-0,2Mn para seções $\phi_2 = 0^\circ$ e 30° : (a) Laminada a quente a 850°C, (b) laminado a frio e (c) tratada termicamente.

4.1.3 Liga Zr-0,6Nb-0,4Mn

As figuras de polo medidas para a liga com adição de 0,4Mn, são apresentadas na Figura 54. Observa-se que após laminação a quente, as maiores intensidades do polo basal possuíram uma forte inclinação da direção normal para a direção transversal. Vale ressaltar que a tendência encontrada nas ligas 0,1Mn e 0,2Mn, de inclinação do polo basal para a DL após laminação a quente se manteve, porém, com menor intensidade.

Após laminação a frio, foi constatado através da observação da Figura 55 (b) a típica textura de laminação a frio em ligas de zircônio, em que o polo basal apresenta-se com inclinação a partir da DN para a DT. A Figura de polo ($10\bar{1}0$) mostrou concentração inclinada para DT.

Após recozimento final, o perfil da figura de polo (0002) se apresenta com polos basais inclinados a partir da DN para a DT e em menor intensidade para DL. O polo prismático, mostrado na figura 55 (c), alinhou-se preferencialmente com a DT, entretanto com baixa intensidade para DL.

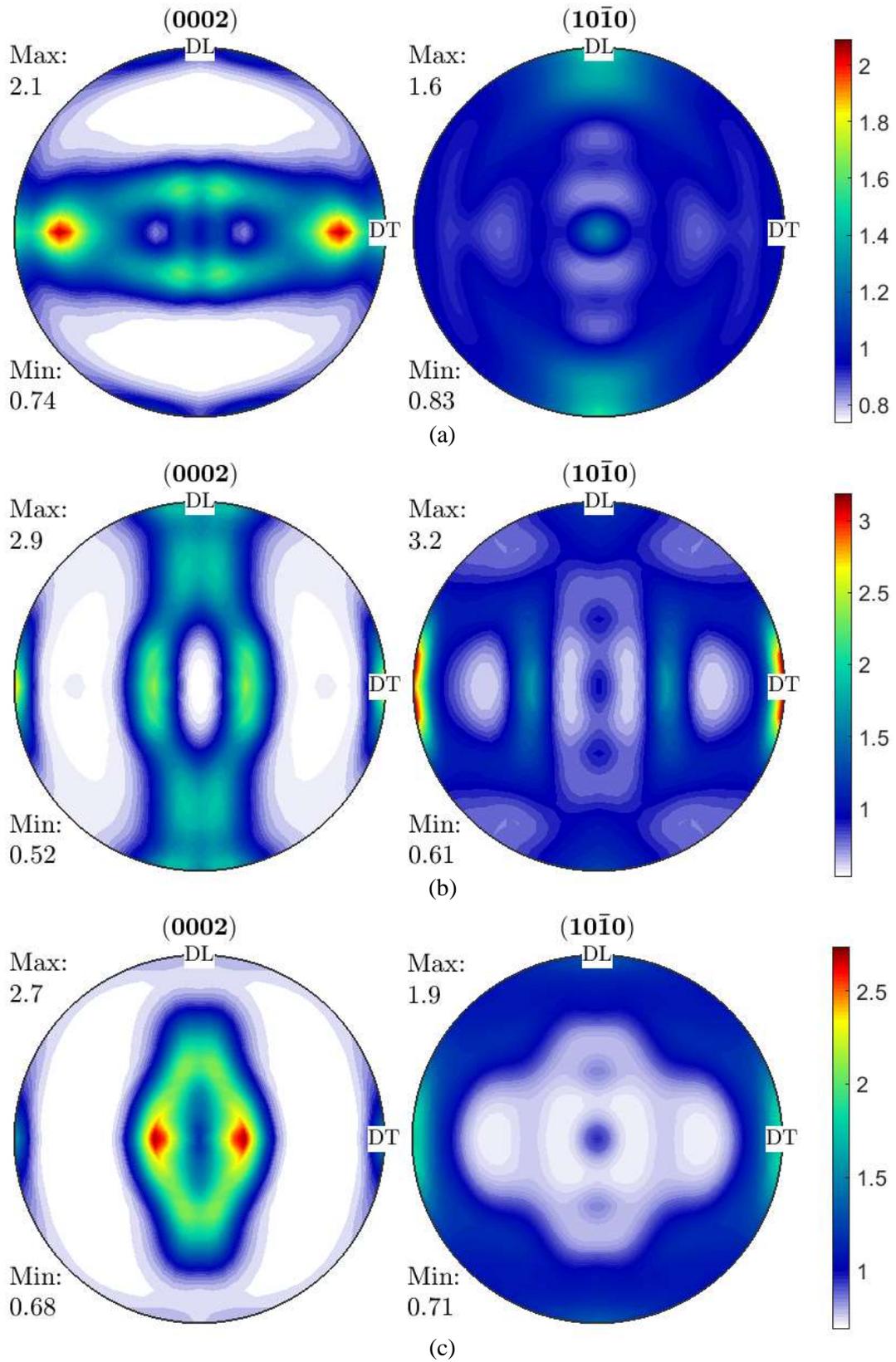


Figura 55: Figuras de polo (0002) e $(10\bar{1}0)$ para liga Zr-0,6Nb-0,4Mn: (a) laminada a quente a 850°C; (b) laminada a frio e (c) tratada termicamente.

As ODF obtidas para a liga Zr-0,6Nb-0,4Mn na condição laminada a quente, Figura 56 (a), apresentam as componentes A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ nos ângulos $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$, $\{\varphi_1=30^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ e $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com intensidades de 0,98, e D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=30^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 1,0 de intensidade. Também observam-se as componentes $\{11\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidade 2,1 e a componente $\{10\bar{1}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com intensidade 2,2 sendo esta a maior componente. A presença da componente $\{11\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ justifica o alinhamento do polo basal mais forte para a DT, conforme observado na Figura de 55 (a).

Após laminação a frio, pode-se verificar por meio da Figura 56 (b) o enfraquecimento da fibra basal com a presença das componentes A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$, D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=30^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ ambas com 0,52 de intensidade. As componentes principais constadas nas ODF são: B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,5 de intensidade, C $\{11\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 5,1 e $\{10\bar{2}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,7 de intensidade. Ainda a componente $\{\bar{1}2\bar{1}0\}\langle 80\bar{8}1\rangle$ em $\{\varphi_1=7^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ apresentou alta intensidade de 6,7. Para a seção $\varphi_2=30^\circ$ as componentes principais são $\{10\bar{1}0\}\langle 0001\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com intensidade de 3,4 e $\{01\bar{1}4\}\langle 6\bar{1}\bar{1}54\rangle$ em $\{\varphi_1=58^\circ, \Phi=25^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com 3,3. Nessa etapa do processamento, o comportamento verificado nas ODF é similar ao apresentado para a liga 0,1Mn na mesma condição com presença das componentes B e C justificando a textura encontrada na figura de polo basal apresentada na Figura 55 (b).

Na condição tratada termicamente, Figura 6 (c), foi observado as componentes B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidade de 3,0, E $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=30^\circ, \varphi_2=30^\circ\}$ com intensidade 1,0. As componentes basais foram às D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ em $\{\varphi_1=90^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ e A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ em $\{\varphi_1=0^\circ, \Phi=0^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com intensidades iguais de e 1,2. As maiores intensidades foram na componentes $\{\bar{2}4\bar{2}9\}\langle 11\bar{1}\bar{1}01\rangle$ em $\{\varphi_1=7^\circ, \Phi=35^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,3.

É importante ressaltar que a componente B teve sua intensidade reduzida comparada a intensidade de 3,5 da mesma componente correspondente a laminação a frio. Em contrapartida houve o desenvolvimento da componente E que não foi encontrada na etapa anterior do processamento. Esse fato pode indicar um grau de recristalização

incompleta da liga 0,4Mn pois existem componentes comuns à deformação e recristalização conforme reportado para todas as ligas estudadas no presente trabalho. Ainda, as componentes predominantemente basais não são responsáveis pelas maiores intensidades, o que pode sugerir uma aleatoriedade maior na textura, principalmente em relação à fibra basal, que para essa composição apresenta-se com intensidade 1,2. Para a liga comercial Zr-1Nb na condição recristalizada, estudada por Woyames [72], verificou uma intensidade de da componente D da fibra basal duas vezes maior do que a encontrada nesse estudo para a composição Zr-0,6Nb-0,4Mn.

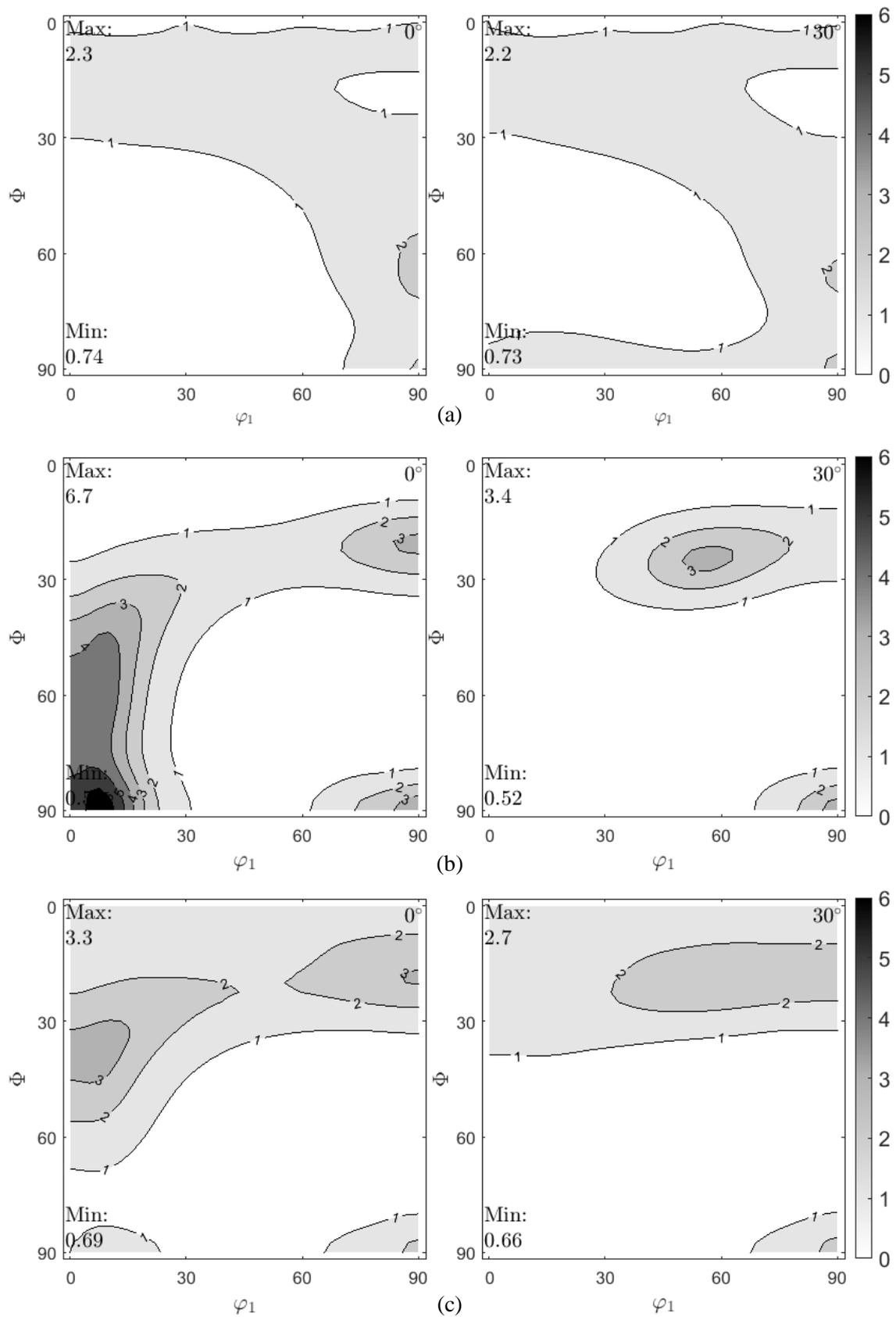


Figura 56: Função distribuição de orientação cristalina da liga Zr-0,6Nb-0,4Mn para seções $\phi_2 = 0^\circ$ e 30° : (a) Laminada a quente a 850°C, (b) laminado a frio e (c) tratada termicamente.

Os fatores de Kearns são amplamente utilizados para quantificar a textura em metais hc e representam a fração dos polos basais orientados ao longo das direções normal (f_{DN}), de laminação (f_{DL}) e transversal (f_{DT}). A Tabela 8 apresenta os Fatores de Kearns após tratamento térmico final a 650°C por 1h15min para as três composições estudadas neste trabalho.

Tabela 8: Fatores de Kearns para as ligas 0,1Mn, 0,2Mn e 0,4Mn.

Fator de Kearns	0,1Mn	0,2Mn	0,4Mn
f_{DN}	0,5036	0,4771	0,4600
f_{DL}	0,2705	0,3009	0,3073
f_{DT}	0,2259	0,2220	0,2327

É possível observar que para as três composições o polo basal encontra-se orientado em maior parte paralelamente à DN, ou seja, o valor de f_{DN} é maior do que f_{DL} e f_{DT} podendo inferir que os planos basais estão preferencialmente alinhados paralelamente à direção normal da chapa. Ainda, verifica-se através dos valores para o fator de Kearns, que o alinhamento do plano basal com a direção de laminação acontece em maior parte na liga 0,4Mn em comparação a liga 0,1Mn, ou seja, o aumento do teor de Mn pode diminuir a ocorrência dos polos basais alinhados à DN.

Por fim, nota-se também, para as três ligas em estudo, apresentam frações dos polos basais alinhados com DL e DT indicando que a textura basal ideal em torno da direção normal da chapa seja reduzida com o aumento do teor de Mn.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos principais resultados de textura encontrados nas etapas avaliadas do processamento termomecânico a qual as ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn, Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn foram submetidas. Após a laminação a quente em 850°C a textura basal foi desenvolvida em maior intensidade para a liga 0,1Mn provocando intensidade de textura 2,7 na componente D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ e 2,0 para a componente A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$. A medida que o teor de manganês aumentou, as intensidades das componentes basais reduziram.

Tabela 9: Principais componentes de textura apresentados no decorrer do processamento para as ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn, Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn.

	Componente	LIGA 0,1Mn	LIGA 0,2Mn	LIGA 0,4Mn
	LAMINAÇÃO A QUENTE	A {0001}<10 $\bar{1}$ 0>	2,0	1,3
B {0001}<10 $\bar{1}$ 0> \pm 40° DT		1,9	0,96	0,74
C {11 $\bar{2}$ 0}< $\bar{1}$ 010>		0,81	1,2	0,87
D {0001}<11 $\bar{2}$ 0>		2,7	1,5	1,0
E {0001}<11 $\bar{2}$ 0> \pm 40° DT		2,4	0,96	0,73
{10 $\bar{1}$ 0}<0001>		0,82	1,1	2,2
{11 $\bar{2}$ 0}<0001>		0,82	1	2,1
{10 $\bar{1}$ 0}<11 $\bar{2}$ 0>		0,82	1,7	1,1
LAMINAÇÃO A FRIO		A {0001}<10 $\bar{1}$ 0>	1,1	1,6
	B {0001}<10 $\bar{1}$ 0> \pm 40° DT	3,4	1,7	3,5
	C {11 $\bar{2}$ 0}< $\bar{1}$ 010>	2,5	0,83	5,1
	D {0001}<11 $\bar{2}$ 0>	0,92	1,6	0,52
	E {0001}<11 $\bar{2}$ 0> \pm 40° DT	0,68	1,7	0,6
	{10 $\bar{1}$ 0}<0001>	2,4	0,83	3,4
	{11 $\bar{2}$ 0}<0001>	2,8	0,83	3,7
	{10 $\bar{1}$ 0}<11 $\bar{2}$ 0>	0,64	0,83	0,56
	TRATAMENTO TÉRMICO	A {0001}<10 $\bar{1}$ 0>	0,93	1,6
B {0001}<10 $\bar{1}$ 0> \pm 40° DT		2,3	2,3	3,0
C {11 $\bar{2}$ 0}< $\bar{1}$ 010>		0,9	0,74	1,6
D {0001}<11 $\bar{2}$ 0>		1,0	1,5	1,2
E {0001}<11 $\bar{2}$ 0> \pm 40° DT		0,75	2,1	1,0
{10 $\bar{1}$ 0}<0001>		0,71	0,74	2,4
{11 $\bar{2}$ 0}<0001>		2,6	0,75	2,3
{10 $\bar{1}$ 0}<11 $\bar{2}$ 0>		0,63	0,74	0,71

Ao avaliar a textura da liga Zir-Brasil após a laminação a quente em 800°C promovendo uma redução de 60% nas chapas, Guedes [69] observou que a laminação não promoveu o desenvolvimento das componentes de textura basais, encontrando um valor de intensidade máximo em 5. Guedes [69] verificou que a laminação a quente em

temperatura mais baixas, 600°C, o desenvolvimento da textura basal acontece de maneira mais satisfatória.

Em relação a laminação a frio, as ligas 0,1Mn e 0,4Mn mantiveram a tendência de enfraquecimento das componentes basais conforme adição de Mn, com exceção da liga com adições intermediárias, o que pode ser verificado na Tabela 9. Krishna *et al.* [36] avaliaram a laminação por passo peregrino de um tubo de Zircaloy-4 e verificou que a deformação a frio está associada ao fortalecimento da fibra $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Vale ressaltar que no estudo Krishna *et al.* [36] uma deformação de 80% é executada durante a laminação a frio e no presente estudo a laminação promoveu uma redução de 23%. Guardadas as devidas proporções, a mesma tendência é encontrada para as ligas 0,1Mn e 0,4Mn que apresentam intensidade de textura 3,4 e 3,5 para fibra $\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\pm 40^\circ}$ DT. Nas figuras 52 (b) e 56 (b) é possível verificar que as componentes em $\varphi_1=0^\circ$, $\Phi=0-90^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$ referentes a fibra $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ são mais intensas.

Ainda, de maneira geral, a textura foi fortalecida após a laminação a frio para as três composições, conforme pode ser verificado com os valores máximos apresentados nas Figuras 52 (b), 54 (c) e 56 (b) comparado as ODF da condição de processamento anterior, Figuras 52 (a), 54 (a) e 56 (a). As intensidades máximas de textura após laminação a frio acontecem na liga 0,1Mn para a componente $\{\bar{2}4\bar{2}9\}\langle 11\bar{1}\bar{1}00 \rangle$ em $\{\varphi_1=7^\circ, \Phi=35^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 3,7, na componente $\{\bar{2}4\bar{2}11\}\langle 12\bar{2}\bar{1}01 \rangle$ em $\{\varphi_1=10^\circ, \Phi=30^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com 2,3 para liga 0,2Mn e a componente $\{\bar{1}2\bar{1}0\}\langle 80\bar{8}1 \rangle$ em $\{\varphi_1=7^\circ, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ\}$ com maior intensidade de 6,7 para liga 0,4Mn.

Esse fortalecimento é reportado na literatura [65,69] tanto para laminação por passo peregrino para condição de $R_w/R_d > 1$ [36], quanto para laminação a frio de chapas. As intensidades de textura encontradas por Guedes [69] para a liga Zir-Brasil 1 laminada a frio com 60% e 70% de redução mostram que as componentes encontradas estão 30° distante do plano (0001). Em comparação com uma liga comercial, Fuloria *et al.* [65] verificou que uma chapa de Zircaloy-4 submetida a extrusão a quente e posterior laminação a frio em uma redução de 25%, mostra uma tendência de inclinação do plano basal de 30° a 40°. No presente estudo as componentes de textura se aproximam das encontradas por Fuloria *et al.* [65] indicando uma inclinação mais forte para 40°.

Após tratamento térmico final foi constatado que a intensidade de textura de maneira geral para a liga 0,1Mn não foi significativamente alterada. É possível verificar pelas ODF da Figura 52 (c) que de maneira geral as texturas provenientes da laminação

a frio, Figura 52 (b), foram mantidas. Quando a fibra $\{0001\}$ é avaliada para $\varphi_1=0-90$, $\Phi=0^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$ após tratamento térmico, não é encontrado um fortalecimento expressivo embora a fibra basal esteja presente com intensidade de variando entre 0,93 para componente A $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ e 1,3 para componente D $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$. A componente B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ DT apresenta-se com menor intensidade comparada as ligas com maior adição de Mn, como mostrado na tabela 9.

A liga com adição de 0,2Mn apresentou o fortalecimento das componentes com inclinação do plano basal em relação a chapa, embora ainda exista presença da fibra basal. Gabriel [71] verificou a textura cristalográfica de uma liga comercial Zr-1Nb na condição recristalizada e verificou uma intensidade maior para o polo basal na direção $\langle 10\bar{1}0\rangle$ do que a verificada nesse trabalho para a liga 0,2Mn, entretanto ao verificar as componentes texturais de uma liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe deformada e sem tratamento térmico verificou a ocorrência de planos basais inclinados em relação à superfície do tudo.

A liga estudada com maior adição de Mn apresenta uma textura enfraquecida de modo geral após tratamento térmico, evidenciada pela incidência da fibra basal com intensidade em torno de 1,2. Apresenta também as componentes B $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle_{\pm 40^\circ}$ e E $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle_{\pm 40}$ com intensidades de 3,0 e 1,0 respectivamente, aumentando a tendência da forte da inclinação do plano basal. Ademais, a liga 0,4Mn foi a que mais se distanciou da intensidade de textura para uma liga comercial Zr-Nb reportada na literatura [71,72]. O perfil de textura após recozimento verificado na ODF da Figura 56 (c) se aproxima do encontrado por Krishna *et al.* [36] para a Zircaloy-4 parcialmente recristalizada, embora para a liga experimental aqui avaliada, com menor intensidade de textura.

Vale ressaltar que dentre as composições avaliadas, a liga 0,2Mn apresentou um fortalecimento geral da textura após tratamento térmico, o que se afasta da tendência de enfraquecimento de textura conforme a adição de manganês.

Pintor *et al.* [73] estudaram a distribuição e orientação dos hidretos para as ligas 0,1Mn, 0,2Mn e 0,4Mn submetidas a mesma rota de processamento utilizada nesse trabalho. Para a liga 0,1Mn foi observado hidretos alongados e orientados na DL. Com o aumento do teor de manganês a redução do teor de nióbio, Pintor *et al.* [73] notaram que hidretos formados são menos orientados. Assim, existem indicações que a textura encontrada após recozimento neste trabalho indica recristalização parcial sendo a liga Zr-0,9Nb-0,1Mn com menor grau de recristalização. É possível comentar que o

fortalecimento da textura para a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn encontrado para a medição de textura na condição tratada termicamente, pode ter sido alterada por fatores experimentais visto que a tendência de enfraquecimento da textura com adição de Mn esteve menos presente para esta composição, e a partir da orientação dos hidretos encontrada por Pintor *et al.* [73] a liga 0,2Mn está em uma condição intermediária de recristalização. A Liga Zr-0,6Nb-0,4Mn, segundo Pintor *et al.* [73], apresentam hidretos mais aleatoriamente distribuídos inferindo um maior grau de recristalização para todas as ligas em concordância com à textura avaliada nesse estudo.

O fator de Kearns mostra que um aumento do teor de Mn reduz a fração de polos basais orientados paralelamente à DN e aumenta a fração de polos orientados para DL. Para um melhor entendimento do grau de recristalização das ligas em função do tratamento térmico adotado para a rota aqui avaliada, seria necessário um estudo mais elaborado de microscopia eletrônica de transmissão, a fim de verificar como a orientação dos hidretos se comporta mediante ao grau de recristalização e estabelecer uma relação entre a sua formação com a textura cristalográfica encontrada.

A presença da componente de textura (0001)<uvw> nas ligas de Zr, favorece a orientação adequadas dos hidretos que precipitam durante a operação dessas ligas. As três composições estudadas apresentam essa fibra, porém a liga 0,1Mn foi uma textura mais intensa e com fibras definidas mostrando-se a mais promissora para aplicação na indústria nuclear.

5. Conclusão

A evolução da textura cristalográfica foi estudada nas principais etapas de processamento para as ligas inéditas Zr-0,9Nb-0,1Mn, Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn. Com base nos resultados obtidos nesse trabalho foi possível as seguintes conclusões:

- 1) A Liga com adição de 0,1Mn apresentou textura mais próxima a encontrada na liga comercial Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe mostrando ser a mais promissora para aplicação nuclear em termos de planos basais orientados paralelamente à superfície da chapa.
- 2) A liga Zr-0,8Nb-0,2Mn apresenta uma textura mais aleatória comparada à liga com menor teor de manganês. A redução da textura acontece após tratamento térmico final onde componentes distantes da fibra basal são fortalecidas.
- 3) A composição com adição de 0,4Mn apresenta menor intensidade de fibra basal dentre as três ligas estudadas no presente trabalho. O fortalecimento das componentes de textura $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle \pm 40^\circ$ DT 40 e $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle \pm 40^\circ$ DT onde o plano basal inclina-se em relação a superfície da chapa pode levar ao enfraquecimento da precipitação preferencial dos hidretos.
- 4) Em termos da componente $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ característica de recristalização em ligas de Zr, é possível afirmar que estão presentes nas três ligas estudadas. Entretanto, não possuem intensidade predominante na textura indicando que o tratamento térmico final a 650°C por 1h15min promove recristalização parcial.
- 5) De uma maneira geral, para que a textura de ligas experimentais aqui avaliadas sejam mais próximas às ligas de Zr comercial, com alinhamento preferencial do polo basal a direção normal, registrada na literatura [42,43,71,72] os parâmetros de deformação a frio para fortalecimento da textura basal e de tratamento térmico para promover recristalização completa, devem ser otimizados.
- 6) A deformação de 23% imposta na laminação a frio é insuficiente para o fortalecimento da fibra basal o que resultou numa textura final mais fraca quando comparado à outras ligas comerciais de Zr para aplicação nuclear.

- 7) Em relação aos Fatores de Kearns é possível concluir que a liga Zr-0,9Nb-0,1Mn apresenta maior volume dos polos basais orientados paralelamente a direção normal da chapa.

6. Sugestões para trabalhos futuros

1) Avaliar o grau de recristalização para as três composições estudadas com intuito de esclarecer os parâmetros necessários para tratamento térmico final, favorecendo a recristalização e não comprometendo a textura cristalográfica.

2) Estudo da otimização dos parâmetros de redução durante a laminação com intuito de fortalecer a textura basal ideal para aplicação na indústria nuclear.

3) Estudar a formação de hidretos por MET para estabelecer a relação entre sua formação e a orientação dos planos basais.

4) Avaliar a possibilidade de novas composições contendo Mn em substituição ao Zr ao invés do Nb.

REFERÊNCIAS

- [1] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Nuclear Power in the World Today”. 2019. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>>. Acesso em: jan. 2020.
- [2] NUCLEAR POWER. “Nuclear Fuel”. Disponível em: <<https://www.nuclear-power.net/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/>>. Acesso em: jan. 2019.
- [3] MURTY, K.L., CHARIT, I., “Texture development and anisotropic deformation of zircalloys”, *Progress in Nuclear Energy*, v. 48, n. 4, pp. 325-359, 2006.
- [4] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Outline History of Nuclear Energy”. 2019. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/outline-history-of-nuclear-energy.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.
- [5] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. “Operational & Long-Term Shutdown Reactors”. 2019. Disponível em: <<https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByRegion.aspx>>. Acesso em: jan. 2020.
- [6] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. “Nuclear Power for Sustainable Development” 2017.
- [7] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Treatment and Conditioning of Nuclear Waste”. Disponível em: <<https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/treatment-and-conditioning-of-nuclear-wastes.aspx>>. Acesso em: fev. 2020.
- [8] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Safety of Nuclear Power Reactors”. 2019. Disponível em < <https://www.world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/safety-of-plants/safety-of-nuclear-power-reactors.aspx>>. Acesso em fev. 2020.
- [9] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Balanço energético nacional 2019”. 2019.
- [10] BRASIL ENERGIA. “O panorama da energia nuclear em 2018”. 2018. Ed. Brasil Energia. Disponível em: < <https://energiahoje.editorabrasilenergia.com.br/olga-simbalista-da-aben-o-panorama-da-energia-nuclear-em-2018/>>. Acesso em: jan. 2020.
- [11] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Nuclear Power in Brazil”. 2019. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-a-f/brazil.aspx#1>>. Acesso em: jan. 2019.
- [12] ELETROBRAS, ELETRONUCLEAR. “Angra 1”. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Angra-1.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.

- [13] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Plano Nacional de Energia 2030”. Brasília, 2007.
- [14] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Nuclear Power Reactors”. 2018. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.
- [15] WHAT IS NUCLEAR. “What is a nuclear reactor?”. Disponível em: <<https://whatisnuclear.com/reactors.html>>. Acesso em: jan. 2019.
- [16] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. “Operational & Long-Term Shutdown Reactors: By Type”. 2019. Disponível em: <<https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.
- [17] ELETROBRAS, ELETRONUCLEAR. “Energia Nuclear”. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Sociedade-e-MeioAmbiente/EspacodoConhecimento/Paginas/Energia-Nuclear.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.
- [18] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Nuclear Fuel and its Fabrication”. 2019. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/fuel-fabrication.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.
- [19] ELETROBRAS, ELETRONUCLEAR. “Informações de Angra 2”. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Informacoes-de-Angra-2.aspx>>. Acesso em: jan. 2019.
- [20] AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. “Sumário Mineral 2017”. Brasília, 2019, vol. 37. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral>>. Acesso em: jan. 2020.
- [21] BANERJEE, S. e MUKHOPADHYAY, P., “Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys”. 1ª Ed. Amsterdam, *Pergamon Materials Series*, Elsevier, 2007.
- [22] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Balanço Mineral Brasileiro”. 2001.
- [23] KRISHNAN, R. e ASUNDI, M. K. “Zirconium alloys in nuclear technology”, *Alloy Design, Indian Academy of Sciences*, v. 4, pp. 41-56, 1981.
- [24] AZEVEDO, C.R.F. “Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors”, *Engineering Failure Analysis*, v. 18, pp. 1943–1962, 2011.

- [25] VERLINDEN, B., DRIVER, J., SAMAJDAR, I., *et al.*, “Thermo-Mechanical Processing of Hexagonal Alloys”, *Thermo-mechanical processing of metallic materials*, 1^a Ed., Cap. 16, Elsevier, 2007.
- [26] ASM, “Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection”, *International Handbook Committee*, V.13A, 9 ed., EUA, ASM International, 2003.
- [27] DUAN, Z., YANG, H., SATOH, Y., *et al.*, “Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors”, *Nuclear Engineering and Design*, v. 316, pp. 131–150, 2017.
- [28] LEMAIGNAN, C. “Zirconium alloys: Properties and characteristics”, *Materials Science and Materials Engineering*, v. 2, pp. 217-232, 2012.
- [29] ASM, “Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials”, *International Handbook Committee*, V.2, 1 ed., EUA, ASM International, 1992.
- [30] RIBEIRO, R. M., WOYAMES, C. B., DE ALMEIDA, L. H., *et al.* “Effect of microstructure and addition of alloying elements on hydriding kinetics of Zr-Nb-based alloys”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 47, pp. 17118-17127, 2015.
- [31] NEOGY, S., SRIVASTAVA, D., CHAKRAVARTTY, J.K., *et al.*, “Microstructural Evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe Alloys” *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 38A, pp. 485-498, 2007.
- [32] PINTOR, T.B., *Interação do hidrogênio com a microestrutura da liga Zr-Nb-Mn para aplicação em reatores nucleares*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.
- [33] GARNER, A., HUB, J., HARTE, A., *et al.*, “The effect of Sn concentration on oxide texture and microstructure formation in zirconium alloys”, *Acta Materialia*, v. 99, pp. 259–272, 2015.
- [34] YANG, H.L., MATSUKAWA, Y., KANO, S., *et al.*, “Investigation on microstructural evolution and hardening mechanism in dilute Zr-Nb binary alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 481, pp. 117-124, 2016.
- [35] ASM, “Alloy Phase Diagrams”, *International Handbook Committee*, V.3, 1 ed., EUA, ASM International, 1992.
- [36] KRISHNA, K.V.M., SAHOO, S.K., SAMAJDAR, I., *et al.*, “Microstructural and textural developments during Zircaloy-4 fuel tube fabrication”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, pp. 78–85, 2008.

- [37] OLIVEIRA, L.M. de, *Síntese e Caracterização de Liga Experimental a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [38] TEWARI, R., SRIVASTAVA, D., DEY, G.K., *et al.*, “Microstructural evolution in zirconium based alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, pp. 153–171, 2008.
- [39] SAIBABA, N., “Fabrication of seamless calandria tubes by cold pilgering route using 3-pass and 2-pass schedules”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, pp. 63–70, 2008.
- [40] ABE, H., IWAMOTO, T., YAMAMOTO, Y., *et al.*, “Dimensional accuracy of tubes in cold pilgering”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 231, pp. 277–287, 2016.
- [41] SINGHA, J., MAHESHB, S., ROY, S., *et al.*, “A miniature physical simulator for pilgering”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 237, pp. 126–138, 2016.
- [42] KUMAR, M.K., VANITHA, C., SAMAJDAR, I., *et al.*, “Textural and microstructural developments during fabrication of Zr–2.5Nb pressure tubes”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 335, pp. 48–58, 2004.
- [43] YANZHANG, L., KIM, H.G., PARK, J.Y., *et al.*, “Evaluation of microstructure and texture development in Zr-1.0Nb sheet during cold-rolling”, *Rare Metal Materials and Engineering*, v. 42, n. 4, pp. 667-672, 2013.
- [44] FOSTER, J., P., PAN, G., CAI, L., “Effect of Hydrogen on Irradiation Creep and Growth for ZIRLO Alloy and Zr-1.0Nb”, *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium*, pp. 725–747, 2018.
- [45] SABOL, G., P., “ZIRLO™ – An Alloy Development Success”, *Journal of ASTM International*, vol. 2, n. 2, 2005.
- [46] FAN, Q., YUAN, B., XIE, M., *et al.*, “Effects of hot rolling temperature and aging on the second phase particles of Zr-Sn-Nb-Fe zirconium alloy”, *Nuclear Materials and Energy*, v.20, 2019.
- [47] PRAKASH, D.G.L., PREUSS, M., DAHLBÄCK, M., *et al.*, “Microstructure and texture evolution during thermomechanical processing of β -quenched Zr”, *Acta Materialia*, v. 88, pp. 389–401, 2015.
- [48] JIANG, Y., LIU, H., YI, D., *et al.*, “Microstructure evolution and recrystallization behavior of cold-rolled Zr–1Sn–0.3Nb–0.3Fe–0.1Cr alloy during annealing”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 28, pp. 651–661, 2018.

- [49] YANG, H.L., KANO, S., MATSUKAWA, Y., “Study on recrystallization and correlated mechanical properties in Mo-modified Zr-Nb alloys”, *Materials Science & Engineering A*, v. 661, pp. 9–18, 2016.
- [50] SHI, H., GUO, X., LI, J., *et al.*, “Variation of microstructural features on the tensile property and corrosion resistance of Zr-Sn-Nb-Fe-Cu alloy”, *Materials Characterization*, v. 151, pp. 84–95, 2019.
- [51] RIBEIRO, R. M., *Interação Hidrogênio-Microestrutura em Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [52] GABRIEL, F.S., *Efeitos do hidrogênio e da formação de hidretos nas propriedades mecânicas de ligas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear*, Projeto de graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Curso de Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [53] SUMAN, S., KHAN, M.K., PATHAK, M., *et al.* “Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and its impacts”, *International journal of hydrogen energy*, v. 40, pp. 5976-5994, 2015.
- [54] MOTTA, A., T., CAPOLUNGO, L., CHEN, L., *et al.* “Hydrogen in zirconium alloys: A review”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 518, pp. 440-460, 2019.
- [55] MARSHALL, R.P., "Control of hydride orientation in zircaloy by fabrication practice", *Journal of Nuclear Materials*, v. 24, n. 1, pp. 49-59, 1967.
- [56] OLIVEIRA, L. M. D., DA SILVA, R. V., DOS SANTOS, D. S., *et al.* “Hydrogen Kinetics and Hydride Formation Effect on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe Alloys for Nuclear Application”, *Materials Research*, v. 20, n. 2, pp. 786-791, 2018.
- [57] PADILHA A.F. E SICILIANO, F., *Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura*, 3 ed., São Paulo, ABM, 2005.
- [58] SUWAS, S., RAY, R. K., *Crystallographic Texture of Materials*, Springer, 2014.
- [59] SUWAS, S., GURAO, N., P., “Crystallographic texture in Materials”, *Journal of the Indian Institute of Science*, v. 88:2, pp. 151-177, 2008.
- [60] TENCKHOFF, E. "Review of Deformation Mechanisms, Texture, and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium Base Alloys," *Journal of ASTM International*, v. 2, n. 4, pp. 1-26, 2005.
- [61] TENCKHOFF, E. *Deformation Mechanisms, Texture, and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy*, West Conshohocken, ASTM International, 1988.
- [62] NGUYEN, C.T., ROMERO, J., AMBARD, A., *et al.*, “The effect of cold work on the transformation kinetics and texture of a zirconium alloy during fast thermal cycling”, *Materials Science & Engineering A*, v. 746, pp. 424–433, 2019.

- [63] CHUN, Y.B., HWANG, S.K., KIM, M.H., *et al.*, “Effect of Mo addition on the crystal texture and deformation twin formation in Zr-based alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 295, pp 31-41, 2001.
- [64] LIU, C., LI, G., CHU, L., *et al.*, “Texture and yielding anisotropy of Zircaloy-4 alloy cladding tube produced by cold Pilger rolling and annealing”, *Materials Science & Engineering A*, v. 719, pp. 147–154, 2018.
- [65] FULORIA, D., KUMAR, N., JAYAGANTHANET, R., *et al.*, “Microstructural and textural characterization of Zircaloy-4 processed by rolling at different temperatures”, *Materials Characterization*, v. 127, pp. 296–310, 2017.
- [66] DANIEL, C., S., HONNIBALL, P., D., BRADLEY, L., *et al.*, “A detailed study of texture changes during alpha-beta processing of a zirconium alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 804, pp. 65-83, 2019.
- [67] FULORIA, D., KUMAR, N., JAYAGANTHANET, R., *et al.*, “An investigation of effect of annealing at different temperatures on microstructures and bulk textures development in deformed Zircaloy-4”, *Materials Characterization*, v. 129, pp. 217–233, 2017.
- [68] CHEN, J., JIANG, Y., LIU, H., *E., et al.*, “Texture evolution of cold-rolled Zr-1Sn-0.3Nb-0.3Fe-0.1Cr alloy during annealing”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 524, pp. 226-238, 2019.
- [69] GUEDES, B.C.F., *Correlação entre processamento termomecânico e textura cristalográfica da liga Zir-Brasil 1*, Dissertação de M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [70] WANG, Y., N., HUANGA, J., C., “Texture analysis in hexagonal materials”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 81, pp. 11–26, 2003.
- [71] GABRIEL, C.W., *Estudo da Precipitação de Hidretos em Ligas de Zircônio para Aplicações Nucleares*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [72] WOYAMES, C.B., *Estudo do Processamento Termomecânico de Liga Experimental de Zircônio e seu Efeito nas Propriedades Mecânicas e Formação de Hidretos*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.
- [73] PINTOR, T. B., GABRIEL, F. S., RIBEIRO, R. M., “Hydrogen Effect on Zr-Nb-Mn Alloys for Nuclear Reactor Application”, *Materials Research*, v. 22, 2019.