CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ANÁLISE DA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO

Alan Iecker Lima Santana

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientadores:
Gilberto Alexandre Castello Branco - Ph.D.
Cristiane Maria Basto Bacaltchuk - Ph.D.

Rio de Janeiro
Dezembro – 2014

ANÁLISE DA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Alan Iecker Lima Santana

Aprovada por:

_____

Presidente, Prof. Gilberto Alexandre Castello Branco, Ph.D. (orientador).

_____

Prof. Cristiane Maria Basto Bacaltchuk, Ph.D. (co-orientadora)

_____

Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa - D.Sc.

_____

Prof. Rodrigo Felix de Araujo Cardoso, D.Sc (CBPF-RJ).

Rio de Janeiro
Dezembro – 2014

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

S232 Santana, Alan Iecker Lima
Análise da textura cristalográfica de ligas de zircônio / Alan Iecker Lima Santana.—2014.
xii, 66f. : il. p&b. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2014.
Bibliografia : f. 64-66
Orientadores : Gilberto Alexandre Castello Branco
Cristiane Maria Basto Bacaltchuk

1. Ligas de zircônio. 2. Cristalografia de raio X. 3. Hidretos. I. Castello Branco, Gilberto Alexandre (Orient.). II. Bacaltchuk, Cristiane Maria Basto (Orient.). III. Título.

CDD 620.18935

Rio de Janeiro
Dezembro – 2014

DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus por me dar fôlego de vida e sabedoria para conquistar novos horizontes.

Ao meu pai Alan (In Memorian) e minha mãe Marta por sempre acreditarem em mim.

Aos meus irmãos, irmãs, sobrinho e sobrinhas por serem parte da minha vida.

Rio de Janeiro
Dezembro – 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao IME e ao meu primeiro orientador Luiz Paulo, pela oportunidade, paciência e pelas inúmeras vezes que dispôs o seu tempo em meu favor.

Ao meu orientador Gilberto Alexandre e a minha co-orientadora Cristiane Bacaltchuk, pela oportunidade de concluir meus ensinamentos e por todo apoio e atenção ao longo deste trabalho.

Ao professor Rodrigo Felix, pela companhia nas madrugadas de estudo no IME e por todo apoio dentro e fora da vida acadêmica.

Aos professores Hector (o primeiro professor que tive contato ao ingressar PEMM) ao professor Paulo Kennedi e Luís Felipe, por sempre me incentivarem e colaborarem para o término deste trabalho.

À Fábia Sobreira Turi, por compreender minhas ausências, pelo apoio e por todo incentivo.

À minha amiga de faculdade, mestrado e da vida cotidiana Vânia Vieira, por compartilhar de todas as minhas dificuldades e conquistas.

Aos amigos do IME, Rodrigo Amaral, Ricardo Cabral, Rodrigo Ceglias, Jouséberson, Michelle Babisk, Rubens e todos que de forma direta ou indireta trocaram experiências comigo.

Ao corpo docente e técnico do IME e ao professor André Pinto pelos ensinamentos de microscopia eletrônica.

Ao técnico de microscopia do IME Joel, por sempre me ajudar de maneira simpática e responsável.

À Carla Woyames da UFRJ, pelo o ataque eletrolítico das amostras, pela obtenção de imagens de MEV e pelas discussões sobre os materiais analisados, o que contribuiu de maneira ímpar neste trabalho.

À Bárbara Vaz do IME, por doar seu tempo para me ajudar na aquisição de resultados e na preparação de amostras.

Ao CEFET-RJ e a CAPES pelo suporte financeiro, em termos de bolsas de estudos, auxílio à pesquisa e outras formas de apoio assemelhadas.

Rio de Janeiro
Dezembro – 2014

RESUMO

ANÁLISE DA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE LIGAS DE ZIRCÔNIO

Alan Iecker Lima Santana

Orientadores:

Gilberto Alexandre Castello Branco, Ph.D.
Cristiane Maria Basto Bacaltchuk, Ph.D.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Este trabalho consiste na análise da textura cristalográfica por difração de Raios-X de tubos de ligas de zircônio produzidos por laminação a frio. As análises de textura foram realizadas nas regiões do diâmetro interno, ao centro da espessura e no diâmetro externo dos tubos nas amostras como recebidas e hidrogenadas nas condições de 6 bar de H_2 e temperatura de 340°C por diferentes tempos nas ligas Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) e M5 (Zr-1Nb). Para auxiliar na compreensão do efeito deletério dos hidretos de zircônio, também foram realizadas medidas de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados mostraram, em todas as regiões, a presença do componente {0001} <uvtw>, o que previne os efeitos negativos de fragilização por hidrogênio e contribui para o entendimento do possível desempenho do material em serviço. Os resultados de textura cristalográfica associados ao conjunto dos resultados de MO e MEV indicaram que a liga de Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) é a mais adequada para utilização em aplicações de natureza nuclear.

Palavras-chave:

Zircônio; Textura; Hidreto

Rio de Janeiro
Dezembro – 2014

ABSTRACT

ANALYSIS OF CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE OF ZIRCONIUM ALLOYS

Alan Iecker Lima Santana

Advisors:

Gilberto Alexandre Castello Branco, Ph.D.
Cristiane Maria Basto Bacaltchuk, Ph.D.

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ as partial fulfillment of the requeriments for degree of Master in Mechanical Engeneering and Materials Technology.

This work is the analysis of crystallographic texture by diffraction of X-rays of zirconium alloy tubes produced by cold rolling. The texture analysis was performed on the regions of the inner diameter, center thickness and the external diameter of the tubes in the samples as received and hydrogenated under the conditions of H2 at 6 bar and a temperature of 340 ° C for different times in Zirlo alloys (Zr 1NB-1SN-0,1Fe) and M5 (Zr-1NB). To assist in understanding the deleterious effect of zirconium hydrides, were also performed Optical Microscopy measures (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed, in all regions, the presence of the {0001} <uvtw>, component which prevents the negative effects of hydrogen embrittlement and helps the understanding of the possible performance mobile equipment. The crystallographic texture results associated with all of the OM and SEM results indicated that the Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) alloy is most suitable for use in nuclear applications nature.

Keywords:

Zirconium; Texture; Hidride

Rio de Janeiro
December – 2014

Sumário

Capítulo I – Introdução....1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica....3
II. 1 Produção de Tubos de Ligas de Zircônio....4
II. 2 Fragilização de Ligas de Zircônio....9
II. 2.1 Efeito do Hidrogênio....9
II. 2.2 Efeito da Oxidação....11
II. 2.3 Efeito da Irradiação....12
II. 2.4 Mecanismos de Deformação em Materiais Hexagonais....13
II. 3 Textura Cristalográfica....15
II. 3.1 Textura de Laminação....16
II. 3.2 Textura de Recozimento....18
II. 3.3 Textura de Tubos de Ligas de Zircônio....19
II. 4 Ensaio de Tração de Ligas de Zircônio....25
Capítulo III – Procedimentos Experimentais....26
III. 1 Preparação das Amostras....26
III. 2 Regiões Através das Espessuras dos Tubos....27
III. 3 Hidrogenação das Amostras....28
III. 4 Classificação das Amostras....30
III. 5 Preparação Metalográfica....31
III. 5.1 Amostras para Textura Cristalográfica....31
III. 5.2 Amostras para Microscopia Ótica....32
III. 5.3 Amostras para MEV....33
III. 6 – Medidas de Textura Cristalográfica....33
III. 6. 1 Medidas de Figuras de Polo....33
III. 6. 2 Função de Distribuição de Orientações Cristalográficas....36
III. 6. 3 Textura por Difração de Raios-X....38
III. 6.4 O Popla....39
Capítulo IV – Resultados....41
IV. 1 Microscopia Ótica....41
IV. 2 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV....45
IV. 3 Textura Cristalográfica por Difração de Raios-X....48
Capítulo V – Discussão dos Resultados....59
Capítulo VI – Conclusões....63
Referências Bibliográficas....64

Lista de Figuras

Figura II. 1 - Elemento combustível típico de reator de água pressurizada..... 4

Figura II. 2 - Visão esquemática da laminação em passo peregrino..... 7

Figura II. 3 - Visão geral do processo de laminação em passo peregrino..... 7

Figura II. 4 - Diagrama esquemático do processo de laminação a passo peregrino, indicando as direções principais e a localização das seções de A até N..... 8

Figura II. 5 - Variação dos valores de Q em função das posições radial e axial. Q1 refere-se ao diâmetro externo e Q4 ao diâmetro interno..... 9

Figura II. 6 - Diagrama de Zr-H..... 10

Figura II. 7 - Hidretos formados na parede de um tubo com orientação circunferencial..... 10

Figura II. 8 - Efeito da presença de hidretos formados na parede de um tubo de Zircaloy..... 11

Figura II. 9 - Diagrama de fases Zr-O..... 12

Figura II. 10 - Amorfização de Zr $(Cr, Fe)_2$ em função da dosagem de irradiação e da temperatura..... 13

Figura II. 11 – a) Principais sistemas de deslizamento do zircônio. b) sistemas de maclagem... 14

Figura II. 12 - Método de reflexão de Schultz..... 16

Figura II. 13 – Adaptado (a) Textura de laminação obtida por simulação; (b) Resultado experimental..... 17

Figura II. 14 - Desenvolvimento preferencial da orientação polo basal (0002)..... 17

Figura II. 15 - Figuras de polo basal, prismático e piramidal para o Zircaloy-4. a)Textura de laminação a frio. b)Textura de recristalização..... 18

Figura II. 16 - a) e b) Relações de orientação para um tubo de Zircaloy usinado. c) Figuras de polo (0002), plotadas as posições (I) e (II) na parede do tubo..... 19

Figura II. 17 - Tubo de Zircaloy, sob tração na direção axial..... 21

Figura II. 18 - Representação esquemática das texturas de tubo de Zircaloy para vários valores de reduçãodo tubo..... 22

Figura II. 19 - Figuras de polo (0002) e (10 –10) de tubos de Zircaloy extrudados e submetidos à laminação em passo peregrino. R_W representa a redução da espessura da parede, R_D redução de diâmetro, OD diâmetro externo e WT espessura da parede..... 23

Figura II. 20 - Diferentes gradientes de textura através da parede de um tubo de Zircaloy. As linhas de intensidade foram tomadas para o polo (0002) onde ε_r é a deformação radial e ε_t é a deformação tangencial..... 24

Figura II. 21 - Ensaios de tração para diferentes condições na liga Zirlo..... 25

Figura III. 1 - Eixo de orientação do tubo e planos de orientação da amostra..... 27

Figura III. 2 - Medidas das regiões através da parede dos tubos de ligas de zircônio. a) Liga de Zirlo. b) Liga M5 28

Figura III. 3 - Imagem da autoclave utilizada 29

Figura III. 4 - Amostras após hidrogenação 30

Figura III. 5 – Montagem das amostras para lixamento e polimento. 32

Figura III. 6 - Posicionamento e representação dos ângulos na câmara de textura do aparelho de Raios-X 34

Figura III. 7 - a) Diagrama esquemático mostrando o sistema hexagonal representado por {OX1, X2, X3} e o sistema cúbico representado por {OXYZ} 34

Figura III. 8 - Ângulos de Euler Ψ, Φ e ϕ de acordo com o sistema de Roe 35

Figura III. 9 - Ângulos de Euler φ_1, Φ e φ_2 de acordo com a notação de Bunge 35

Figura III. 10 - Matrizes de transformação no sistema de Roe 35

Figura III. 11 - Matrizes de transformação no sistema de Bunge 36

Figura III. 12 - Ábaco da seção de φ=0º constante do espaço de Euler (Notação de Roe) para materiais hexagonais. 37

Figura III. 13 - Difratômetro Panalytical modelo XPERT PRO MRD 38

Figura III. 14 - Interação do feixe de Raios-X com a amostra 39

Figura III. 15 - Algoritmo do método WIMV, baseado em KALLEND, (1998) 40

Figura IV. 1 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo, hidrogenada 48h e medida na seção longitudinal. 41

Figura IV. 2 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo hidrogenada 96h, medida no plano longitudinal da superfície externa 42

Figura IV. 3 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo, hidrogenada 72h e medida no plano da seção transversal. 43

Figura IV. 4 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo hidrogenada 96h e medida no plano da seção transversal. 44

Figura IV. 5 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo, hidrogenada 96h e medida no plano da seção longitudinal 45

Figura IV. 6 - Observação por MEV, amostra de Zirlo como recebida e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 500X 46

Figura IV. 7 - Observação por MEV, amostra de Zirlo e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 1000X 46

Figura IV. 8 - Observação por MEV, amostra de M5 hidrogenada 96 horas e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 500X 47

Figura IV. 9 -. Observação por MEV, amostra de M5 hidrogenada 96 horas e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 1000X 47

Figura IV. 10 - FDOC calculada no diâmetro externo do tubo de Zirlo, como recebido (Z1) 49

Figura IV. 11 - FDOC calculada nas proximidades do centro da espessura da parede do tubo de Zirlo, como recebido (Z2) 49

Figura IV. 12- FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de Zirlo, como recebido (Z3) 50

Figura IV. 13 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de Zirlo, hidrogenado 48h (Z481) 50

Figura IV. 14 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de Zirlo, hidrogenado 48h (Z482) 51

Figura IV. 15 - FDOC calculada nas proximidades do centro da espessura da parede do tubo de Zirlo, hidrogenado 72h (Z721) 51

Figura IV. 16 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de Zirlo, hidrogenado 72h (Z723) 52

Figura IV. 17 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de M5, como recebido (M1) 53

Figura IV. 18 - FDOC calculada nas proximidades do centro da espessura da parede do tubo de M5, como recebido (M2) 53

Figura IV. 19 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, como recebido (M3) 54

Figura IV. 20 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de M5, hidrogenado 48h (M481) 55

Figura IV. 21 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, hidrogenado 48h (M483) 55

Figura IV. 22 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de M5, hidrogenado 72h (M721) 56

Figura IV. 23 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, hidrogenado 72h (M723) 56

Figura IV. 24 - FDOC calculada nas proximidades da espessura do tubo de M5, hidrogenado 96h (M962) 57

Figura IV. 25 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, hidrogenado 96h (M963) 57

Lista de Tabelas

Tabela II. 1 - (1) Reservas medidas e indicadas em metal contido de ZrO_2 e $ZrSiO_4$; (2) Concentrado de zircônio; (r) revisado; (p) dados preliminares; (...) dado não disponível 5

Tabela II. 2 - Composições químicas das principais ligas de zircônio 5

Tabela II. 3 - Composições químicas das novas ligas de zircônio 6

Tabela II. 4 - Sistemas de deslizamento observados em alguns metais HC 15

Tabela III. 1 - Composição química das amostras 26

Tabela III. 2 - Medidas geométricas das amostras de Zircaloy 28

Tabela III. 3 - Resumo da nomenclatura das amostras de Zircaloy 31

Tabela IV. 1 - Principais componentes de textura observados na liga Zirlo 52

Tabela IV. 2 - Principais componentes de textura observados na liga M5 58

Capítulo I – Introdução

Um dos problemas enfrentados por países em desenvolvimento, como o Brasil, é garantir sua sustentabilidade energética para atender o crescente consumo por grande parte da população.

Devido à necessidade de se obter energia através de uma fonte que atenda as regulamentações ambientais e que ofereça uma menor contribuição aos efeitos degradantes provenientes da emissão de CO e CO_2 na camada de ozônio e no aquecimento global, tem aumentado a busca por fontes de energia que não sejam de origem fóssil. Paralelamente a isto, as limitadas aplicações de fontes de natureza eólica, solar e ainda os altos custos e impactos ambientais causados pelas hidrelétricas, tem feito da energia nuclear uma aliada no que se diz respeito à produção de energia "limpa".

Frente à singularidade das condições da atmosfera interna de um reator nuclear, a utilização das ligas de zircônio destaca-se na fabricação de seus componentes estruturais. Estes componentes operam num ambiente onde há necessidade de alta confiabilidade e desempenho. Uma dessas aplicações está nos tubos que compõem os elementos combustíveis dos reatores nucleares.

Outras aplicações das ligas de zircônio que podemos destacar são:

- Tubulações em ambientes corrosivos**;**
- Trocadores de calor em usinas termoelétricas;
- Como barreiras para difusão de H, O e C;

Estas ligas mostram um excelente desempenho em aplicações que necessitam de ótimas propriedades como: resistência mecânica em temperaturas e pressões elevadas, resistência à corrosão, estabilidade a irradiação, boa ductilidade, boas propriedades de transferência de calor, baixa seção de choque para absorção de nêutrons e boa propriedade de fluência. No caso de aplicações nucleares há, ainda, a necessidade de uma boa resistência à fragilização por hidrogênio.

Este conjunto de exigências e características faz das ligas de zircônio elementos ímpares na fabricação dos tubos (ou varetas) que constituem o elemento combustível de reatores nucleares e uma análise da distribuição de orientações nas principais ligas de zircônio,

servirá para uma maior compreensão das variáveis de processo envolvidas na fabricação destes componentes.

Estudos para aplicação de ligas de zircônio como biomateriais mostraram resultados satisfatórios quando comparados com titânio. THOMSEN et al.(1997) afirmaram que o contato ósseo nos implante de titânio e zircônio não diferiu. Eles observaram que a resistência à corrosão decorrente da estabilidade da camada de óxido formada na superfície do zircônio, juntamente com um menor módulo de elasticidade do material, fazem do zircônio um material interessante em aplicações biomédicas.

Para minimizar o efeito fragilizante dos hidretos de zircônio formados nos tubos que compõem o elemento combustível dos reatores nucleares, deseja-se que estes tenham uma textura cristalográfica que contemple uma maior concentração de planos basais, [0001], alinhados paralelamente à sua superfície. Com isto, estes hidretos que crescem paralelos a este plano teriam um efeito menos prejudicial do que aqueles alinhados na direção radial dos tubos.

Neste trabalho, procura-se investigar a concentração de planos basais presentes em diferentes ligas de zircônio. Estas ligas serão analisadas como recebidas e após sofrerem carregamentos gasosos de hidrogênio em diferentes tempos e sob pressão constante. Para análise de macrotextura será utilizada a Função de Distribuição de Orientações Cristalográficas. Serão, ainda, realizadas medidas de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para auxiliar na compreensão do possível comportamento do material em serviço.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

Usinas nucleares são centrais termoelétricas compostas por um sistema de geração de vapor, uma turbina para transformação do vapor em energia mecânica e por um gerador para a transformação de energia mecânica em energia elétrica. A diferença entre uma termoelétrica convencional e uma usina nuclear é que a geração de vapor não ocorre em consequência da combustão de um material como o carvão ou óleo, e sim devido à fissão atômica. O princípio básico do funcionamento dos reatores nucleares é a fissão de isótopos de Urânio e de Plutônio com nêutrons. Neste processo um núcleo pesado se combina com um nêutron (que se separam em outros dois núcleos mais leves) e a cada fissão é gerada uma grande quantidade de energia, além de produtos de fissão radioativos e nêutrons com alta energia que continuam a reação em cadeia.

Em um reator nuclear a energia gerada provém das pastilhas de combustível nuclear enriquecido que estão acomodadas dentro dos tubos fabricados com ligas de zircônio. Esses tubos (ou varetas) são mantidos rígidos por reticulados chamados de grades espaçadoras, onde cada grade espaçadora comporta cerca de 240 varetas formando assim um elemento combustível, figura II. 1.

Um reator nuclear como o de Angra I possui 28.485 varetas e o de Angra II 45.548 varetas em seus elementos combustíveis. Um elemento combustível possui a capacidade de suprir de energia elétrica 42.000 residências de porte médio durante um mês.

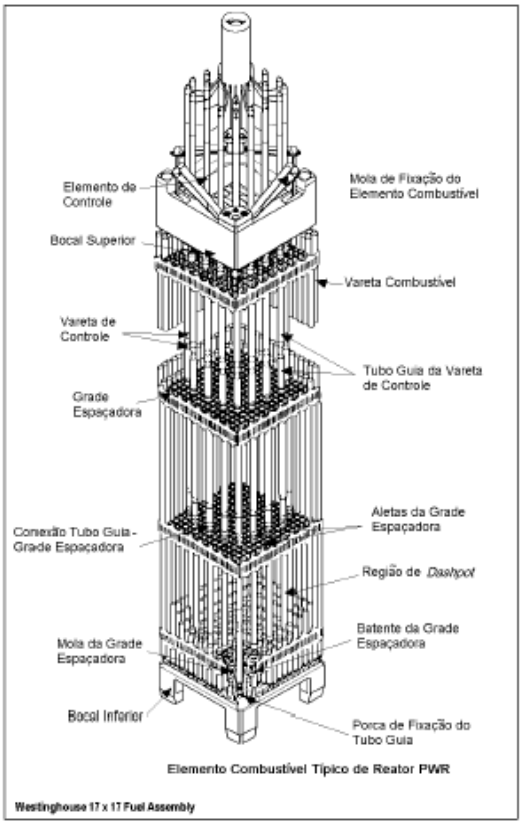


Figura II. 1- Elemento combustível típico de reator de água pressurizada (Perrota, 1999).

II. 1 Produção de Tubos de Ligas de Zircônio

No Brasil, as reservas de minério de zircônio estão associadas à zirconita e caldasito. Oficialmente reconhecidas pelo DNPM (Departamento Nacional de Pesquisas Minerais), estas reservas somam um total de 5.335 mil toneladas.

As parcelas que compõem este total representam 7,4% do total mundial e estão distribuídas nos seguintes Estados: Amazonas, Bahia, Minas Gerais, Paraíba, Rio de Janeiro e Tocantins. As maiores reservas mundiais de zircônio encontram-se na Austrália e na África do sul. A Tabela II. 1 mostra a participação de alguns países, como o Brasil, em termos de reservas e produção deste mineral.

Tabela II. 1 - (1) Reservas medidas e indicadas em metal contido de ZrO_2 e $ZrSiO_4$; (2) Concentrado de zircônio; (r) revisado; (p) dados preliminares; (...) dado não disponível.

Discriminação	Reservas (10^3 t)		Produção (10^3 t) [2]		
Países	2007 [p]	%	2006 [r]	2007 [p]	%
Brasil [1]	5.335	7,4	26,5	26,8	2,2
Africa do Sul	14.000	19,3	398	405	32,7
Austrália	30.000	41,3	491	550	44,4
China	3.700	5,1	170	170	13,7
Estados Unidos	5.700	7,9	...	...	...
Índia	3.800	5,2	21	21	1,7
Ucrânia	6.000	8,3	35	35	2,8
Outros países	4.100	5,5	38	32	2,5
Total	72.635	100,0	1.179,5	1.239,80	100,0

Fonte: DNPM/DIDEM e empresas, para dados referentes ao Brasil; 2008 (USGS) para dados referentes aos demais países;

Entre as ligas de zircônio utilizadas em aplicações nucleares temos as ligas Ziraloy-2 e Zircaloy-4, que estão com suas composições químicas relacionadas na Tabela II. 2.

Tabela II. 2 – Composições químicas das principais ligas de zircônio

Elementos (% em peso)	***Zircaloy*-1**	***Zircaloy*-2**	***Zircaloy*-4**
Sn	2,5	1,2 – 1,7	1,2 – 1,7
Fe	-	0,07 – 0,20	0,18 – 0,24
Cr	-	0,05 – 0,15	0,07 – 0,13
Ni	-	0,03 – 0,08	0,007 max
Nb	-	-	-
O	-	0,08 – 0,15	0,08 – 0,015
N	-	0,008 max	0,008 max

LELIEVRE, G.,(1998) e Nuclear Energy Sources.

Buscando minimizar os efeitos prejudiciais causados pelo regime de fluência, de fragilização por hidrogênio e assim conseguir aumentar a temperatura de funcionamento dos reatores, novas ligas foram desenvolvidas e suas composições químicas estão relacionadas na Tabela II. 3. Este possível aumento na temperatura permitirá um melhor aproveitamento da energia proveniente das pastilhas de combustível nuclear, o que resultará no aumento da eficiência do reator.

Tabela II. 3 Composições químicas das novas ligas de zircônio (% em massa).

Liga	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O	N
Zircaloy-1	-	2,5	-	-	-	-	-
Zircaloy-2	-	1,2-1,7	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	0,08-0,15	0,008 máx.
Zircaloy-4	-	1,20-1,70	0,1	0,07-0,13	0,007 máx.	0,08-0,15	0,008 máx.
Zr-2,5 Nb	2,5	-	-	-	-	-	-
E110	0,95-1,05	-	0,006-0,012	-	-	0,10 máx.	-
E110K	0,95-1,05	-	0,006-0,012	-	-	0,12-0,16	-
E635	0,95-1,05	1,10-1,30	0,30-0,40	-	-	0,05-0,12	-
MDA	0,5	0,8	0,2	0,1	-	-	-
M5	0,80-1,20	-	0,015-0,06	-	-	0,09-0,13	-
Zirlo	0,9-1,13	0,90-1,2	0,1	-	-	0,09-0,15	-

Adaptado de CHARIT et al. (2008) e AZAMBUJA (2005).

Além da composição química, outro fator importante é o processo utilizado na fabricação dos tubos. Estes processos são termomecânicos e influenciam fortemente a textura final dos tubos, provocando reflexos na orientação dos hidretos de zircônio. A combinação entre composição química e os processos termomecânicos utilizados são fatores fundamentais para o resultado das propriedades mecânicas dos tubos, OSKARSSON (2000).

Estes tubos possuem em média 5 metros de comprimento, 10 milímetros de diâmetro e espessura de parede de 0,45 milímetros e são solicitados mecanicamente num ambiente onde contém água a 320ºC e uma pressão de 15 MPa. A capacidade da água se manter líquida nesta temperatura é explicada pelo fato de que, nas pressões internas utilizadas no reator, a água permanece líquida até 340ºC. Devido às características estruturais dos tubos (tubos longos e de parede fina), existe a necessidade de se utilizar um processo termomecânico de altas precisões dimensionais. Este processo costuma envolver os procedimentos descritos abaixo:

- Extrusão a quente
- Alívio de tensões
- Laminação em passo peregrino
- Recristalização a vácuo

Neste processo de fabricação, a laminação em passo peregrino é o procedimento que se destaca, por sua forte influência na textura do material, e por sua elevada precisão

dimensional, MONTMITONNET, P et al. (2002). Neste procedimento o tubo sofre uma redução tanto na espessura da parede quanto no seu diâmetro, onde a superfície interna do tubo é calibrada por um mandril axi-simétrico horizontal que durante o processo de evolução do diâmetro, ao longo da direção de laminação (axial do tubo), serve como um dos parâmetros para controlar sua qualidade final. Nele a superfície externa é modelada por duas matrizes chanfradas, sem simetria axial, situadas na parte da frente e na parte de trás da sela de movimentação. As figuras II. 2 e II. 3 mostram, esquematicamente, como é realizado o processo.

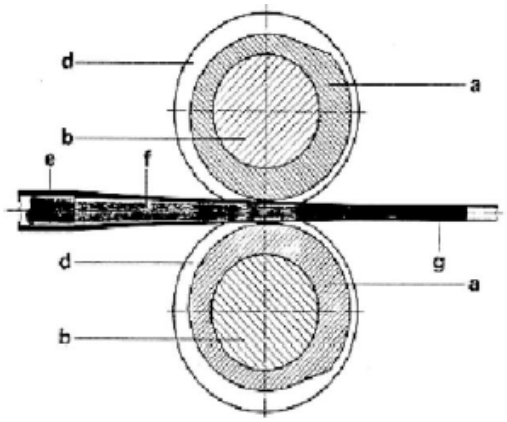


Figura II. 2 - Visão esquemática da laminação em passo peregrino (cold pilgering) mostrando os moldes superior e inferior: (a) giro em torno do seu eixo, (b) com movimento de vai e vêm, eles calibram a superfície externa do tubo pelo seu chanfro, (d) O mandril, (f) calibra a superfície interna do tubo pré-formado, (e) tubo laminado (g); (MONTMITONNET, P et al. 2002).

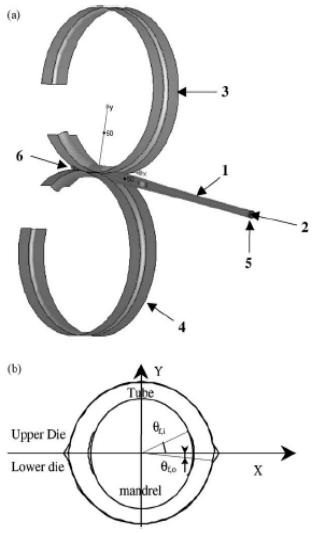


Figura II. 3 - a) Visão geral da laminação a passo peregrino. 1) Tubo em transição 2) Mandril 3) e 4) Chanfros 5) Tubo saindo 6) Entrada do tubo pré-formado b) Seção transversal do tubo para uma dada posição z mostrando a conformação do tubo pré-formado no interior do chanfro (MULOT, S et al. 2002).

A rotação e a translação do molde são sincronizadas através de um sistema de pinhão e cremalheira, realizando uma laminação grosseira, pressionando o tubo entre o chanfro do molde sem que haja deslizamento. Após cada movimento de vai e vem do molde, um pequeno comprimento do tubo é puxado para frente e girado de um ângulo em torno de 50º.

Segundo MULOT, S. et al. (2002), este procedimento envolve um grande número de variáveis e a elaboração de um modelo mecânico de simulação deste procedimento é importante para ajudar a compreender o que acontece com o material durante processo.

ALLEN, V.M. et al. (2005), avaliaram a evolução da textura de um tubo da liga Zirlo, fabricada pela Westinghouse. Eles relacionaram a textura cristalográfica com a dureza, ao longo do comprimento e da espessura da parede do tubo durante o seu processamento. No tralho que eles realizaram as amostras foram divididas em 14 seções, identificadas nas regiões de A até N, ao longo das diversas etapas do processo de conformação do tubo, figura II. 4.

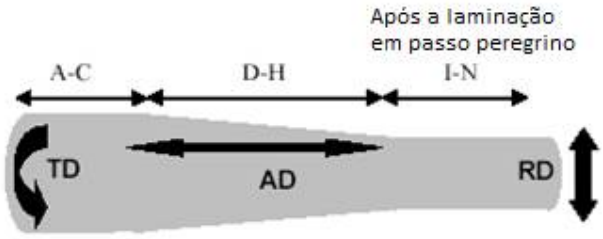


Figura II. 4 - Diagrama esquemático do processo de laminação a passo peregrino, indicando as direções principais e a localização das seções de A até N. No esquema TD representa a direção tangencial, AD direção axial e RD direção radial (ALLEN, V. M. et al. 2005).

Analisando a figura II. 4 são observadas as direções radial (RD), axial (AD) e tangencial (TD) do tubo. Na região das seções de A-C, o tubo foi submetido à extrusão antes do primeiro estágio de laminação em passo peregrino. Na região de D-H o tubo está no processo intermediário, caminhando para seu diâmetro final. No intervalo I-N o tubo está no seu formato acabado atingindo seu diâmetro final.

Uma característica importante no processo de extrusão em passo peregrino é a razão definida como $Q=R_W/R_D$, onde R_w é a redução da espessura da parede e R_D é a redução do diâmetro. Para valores de Q >1, a deformação na espessura da parede predomina e as maiores forças compressivas estão situadas na direção radial. Como resultado temos orientação preferencial dos polos basais nesta direção e inclinada de $\pm$ 20 a 40º na direção

tangencial (TD). Para valores de Q<1 a redução do diâmetro é predominante, surgindo forças de compressão na direção tangencial com um alinhamento preferencial dos polos basais nesta direção. Os valores de Q em função da posição axial e radial são apresentados na figura II. 5.

Pode-se observar uma maior variação nos valores de Q no intervalo compreendido de D a G. Esta variação está relacionada com a região do tubo onde as variações geométricas se tornaram mais acentuadas.

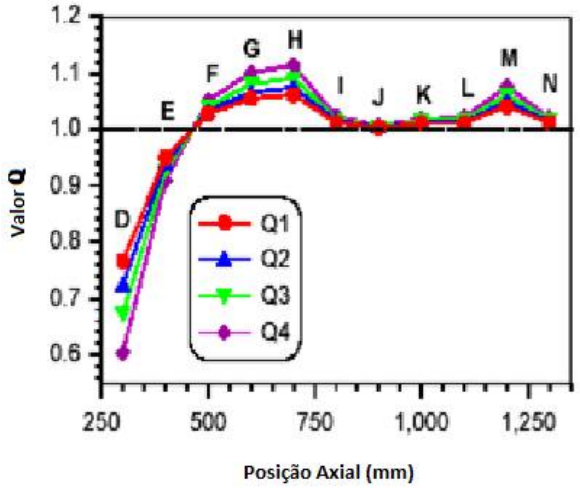


Figura II. 5 - Variação dos valores de Q em função das posições radial e axial. Q1 refere-se ao diâmetro externo e Q4 ao diâmetro interno (ALLEN, V. M. et al. 2005).

II. 2 Fragilização de Ligas de Zircônio

II. 2.1 Efeito do Hidrogênio

Um dos problemas na utilização de tubos de ligas de zircônio em ambientes que contém água ou vapor de água está no efeito corrosivo que os tubos sofrem quando entram em contato com este elemento. Nesta interação quando o hidrogênio atinge o limite de solubilidade, parte deste hidrogênio é liberado, absorvido e depois precipita, tendo como resultado desta interação a formação de hidretos na matriz. O limite de solubilidade do hidrogênio no zircônio-α na temperatura de operação do reator (≈ 340°C) é em torno de 2%, como mostra a figura II. 6. Uma vez que esses hidretos são frágeis, eles possuem um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas do material. Na figura II. 7, temos uma micrografia mostrando o resultado da ação destes hidretos na parede de um tubo de liga de zircônio.

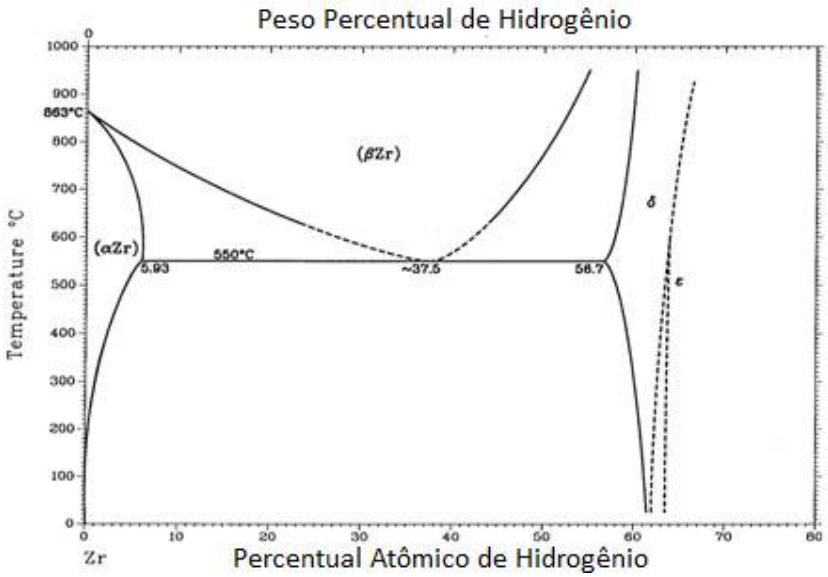


Figura II. 6 - Diagrama de Zr-H, (Massalski, 1997).

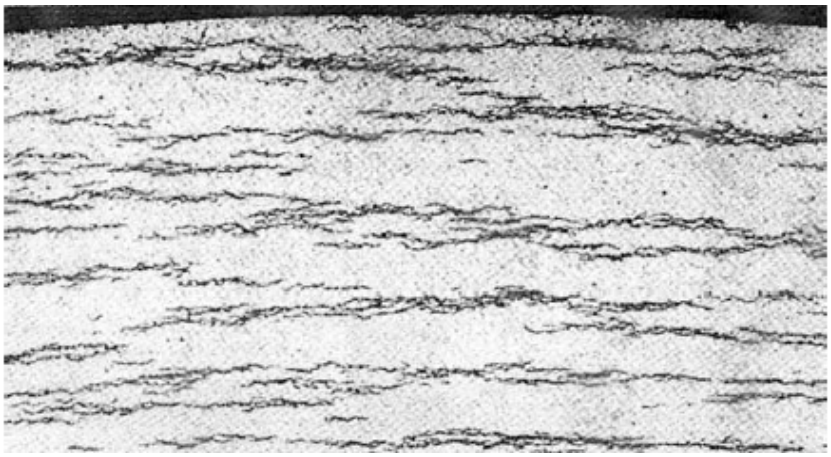


Figura II. 7 – Hidretos formados na parede de um tubo com orientação circunferencial (Oskarsson, M, 2000).

Cristalograficamente, esses hidretos tendem a formar plaquetas paralelas ao plano basal com orientação (0002)<uvtw>. Assim, se o plano basal puder ser mantido paralelo à superfície dos tubos, as plaquetas serão formadas nesta orientação ao invés de alongadas na direção do seu comprimento, aumentando sua resistência à fragilização por hidrogênio, HUANG e MILLS (1991).

A figura II. 8 mostra como a textura influencia o comportamento mecânico de tubos de Zircaloy, quando estes estão sujeitos à ação dos hidretos. As fraturas mostradas são

provenientes de uma amostra na forma de tubo que foi submetida a um teste de tração na direção axial, com uma temperatura em torno de 400 ºC. As micrografias mostram dois tipos diferentes de fratura na parede do tudo. Na posição I, observamos uma fratura a 90° e na posição II uma fratura a 45° é observada.

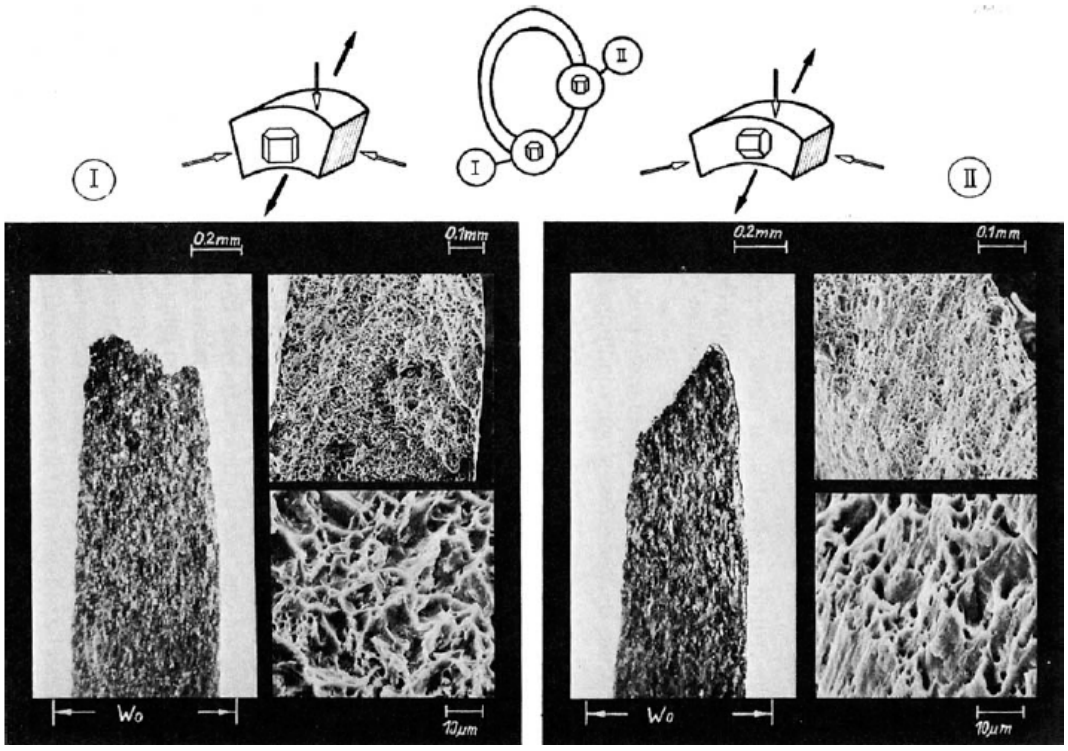


Figura II. 8 – Efeito da presença de hidretos formados na parede de um tubo de Zircaloy (TENCKHOFF, 1974).

II. 2.2 Efeito da Oxidação

Outro efeito fragilizante é o da oxidação, onde o zircônio reage com o oxigênio de tal modo que se torna difícil evitar a formação de uma camada de óxidos. Esta camada possui uma alta taxa de nucleação e o tamanho dos grãos de óxidos formados é muito pequeno. Na temperatura ambiente e a baixa pressão, três sub-óxidos são formados: Zr_2O, ZrO e Zr_2O_3. Esses sub-óxidos são observados juntamente com ZrO_2 formado inicialmente na superfície onde há a presença de uma atmosfera que contém tanto vapor de água quanto oxigênio. No diagrama de fase apresentado na figura II. 9, observamos que o limite de solubilidade do zircônio-α a 500°C é de 28,6% ($ZrO_{0.40}$).

Estudos sobre a solubilidade do oxigênio realizados por OSKARSSON, (2000) utilizando Raios-X na faixa de 400 a 800 °C, não mostraram nenhuma relação da solubilidade com a temperatura, e os valores encontrados se mantiveram constantes em 28,6%. Quando este limite de solubilidade é atingido, ocorre a formação do $ZrO_{2,}$.

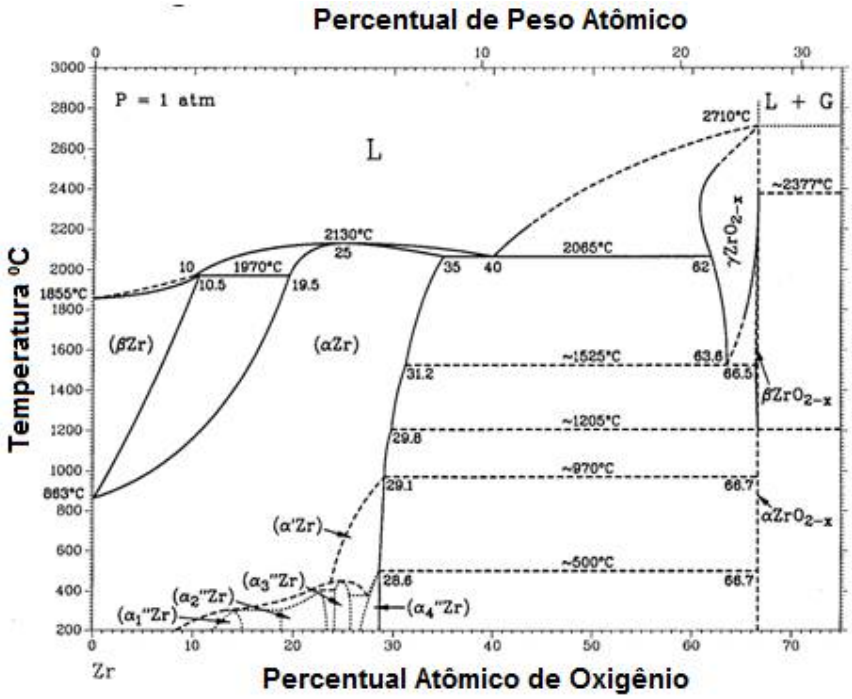


Figura II. 9 - Diagrama de fases Zr-O
(MASSALSKI, 1997).

II. 2.3 Efeito da Irradiação

Outro problema encontrado materiais fabricados com ligas de zircônio, está no efeito das partículas de segunda fase que surgem quando o material é exposto à irradiação. Estas partículas de segunda fase sofrem mudanças, morfológicas e estruturais, que afetam o seu comportamento mecânico, tornando-o quebradiço.

MOTTA, T.A et al (1992) analisaram o efeito da amorfização de partículas de segunda fase Zr $(Cr, Fe)_2$ e concluíram que a transformação para o estado amorfo ocorre na região entre a matriz e o precipitado. A figura II. 10 mostra como ocorre a evolução do processo de amorfização.

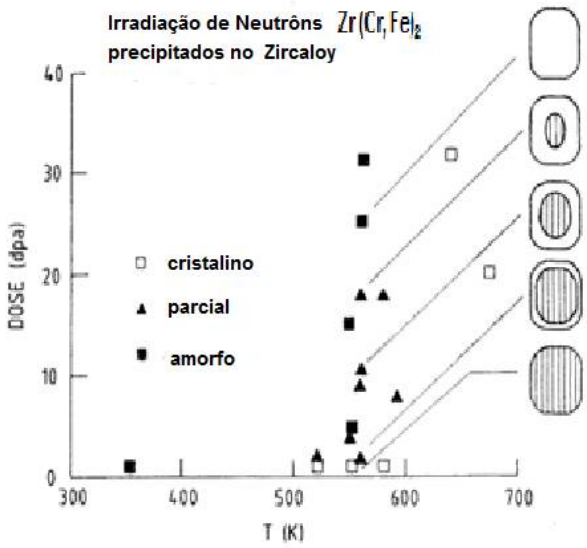


Figura II. 10 - Amorfização de Zr (Cr, $Fe)_2$ em função da dosagem de irradiação e da temperatura. Esta figura é válida somente para tamanhos fixos de precipitados (MOTTA, T.A et al. –1992).

II. 2.4 Mecanismos de Deformação em Materiais Hexagonais

O comportamento mecânico de materiais hexagonais está fortemente relacionado com o seu limitado número de sistemas de deslizamento, com o valor da razão c/a, com sua Energia de Falha de Empilhamento (EFE) e com a ativação de seus sistemas de maclagem. Três sistemas distintos de deslizamento e um sistema de maclagem são comumente observados nestes materiais e estão relacionados a seguir, R.E.Reed-Hill at al, (1998):

- basal {0001}<11-20>;
- prismático {10-10}<11-20>;
- piramidal {11-22}<11-23> e {10-11}<11-20>
- maclagem <10-10> e deslizamento em {10-12}.

A figura II. 11.a e II. 11.b mostram, respectivamente, os principais sistemas de deslizamento e maclagem do zircônio que possui razão c/a igual a 1,593.

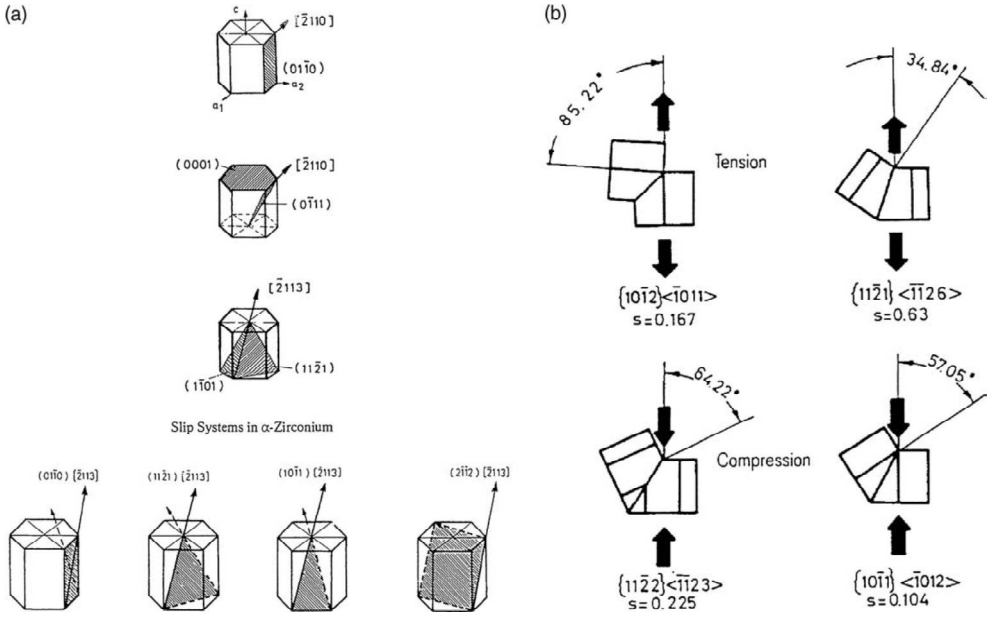


Figura II. 11 - a) Principais sistemas de deslizamento do zircônio. b) Sistemas de maclagem (K LINGA et al. 2005).

Segundo DILLAMORE e ROBERTS, (1965) nos materiais Hexagonais Compactos (HC) o mecanismo de maclação pode ocorrer em altas temperaturas, onde uma maior fração volumétrica do material é envolvida. Segundo os autores este mecanismo pode provocar uma reorientação do material e contribuir para um deslizamento adicional.

Devido à semelhança de suas propriedades, frequentemente os resultados obtidos com o titânio são utilizados para analisar o comportamento do zircônio. Isto ocorre, pois estes dois metais possuem razão c/a<1,633 e quando eles são submetidos a uma deformação, o sistema que predomina é o de deslizamento no plano prismático, TENCKOFF (1988). Para as ligas de zircônio o sistema de deslizamento primário encontrado é o plano {10-10} ao longo da direção <1-210>, (TENCKOFF, 2005). Quando o zircônio é submetido a altas temperaturas, pode ocorrer a presença de mecanismos secundários de deslizamento tais como, o deslizamento no plano piramidal de primeira ordem ({10-11}, {11-21}) e segunda ordem {11-22} na direção<11-23>, BALLINGER et al, (1984).

A Tabela II. 3 mostra os sistemas de deslizamento ativados, para alguns materiais de estrutura hexagonal, com relação ao valor da razão c/a.

Tabela II. 3 Sistemas de deslizamento observados em alguns metais hexagonais compactos.

Elemento	c/a	% de desvio em relação a c/a ideal	Principal sistema de deslizamento	Sistema de deslizamento Secundário	Outros sistemas de deslizamento
Cádmio	1,866	15,5	Basal {0001} <11-20>	Piramidal {11-22} <11-23>	Prismático {10-10} <11-20>
Zinco	1,856	13,6	Basal {0001} <11-20>	Piramidal {11-22} <11-23>	Piramidal {10-11} <11-20> Prismático {10-10} <11-20>
Magnésio	1,624	-0,6	Basal {0001} <11-20>	Prismático {10-10} <11-20>	Piramidal {10-11} <11-20> {11-22} <11-23>
Cobalto	1,623	-0,6	Basal {0001} <11-20>	-	-
Zircônio	1,593	-2,4	Prismático {10-10} <11-20>	Basal {0001} <11-20>	Piramidal {10-11} <11-20> {11-22} <11-23>
Titânio	1,588	-2,8	Prismático {10-10} <11-20>	Basal {0001} <11-10>	Piramidal {10-11} <11-20> {11-22} <11-23>
Háfnio	1,581	-3,2	Prismático {10-10} <11-20>	Basal {0001} <11-20>	-
Berílio	1,568	-4.0	Basal {0001} <11-20>	Prismático {10-10} <11-10>	Piramidal {10-11} <11-20> {11-22} <11-23>

Adaptado de Wang, Y.N et al. 2003.

II. 3 Textura Cristalográfica

O método mais comum utilizado para análise de textura é o de reflexão de Schultz. Nele, estabelecida a condição de difração a cada medida a amostra percorrerá uma trajetória espiral girando nos ângulos de latitude-α e longitude-β. Devido a fatores de desfocalização são geradas Figuras de Polo Incompletas (FPI) com o ângulo α variando de 0° a 85° e o ângulo β variando de 0° a 360°. Utilizando o método de expansão em série, as intensidades medidas são normalizadas, corrigidas e recalculadas tendo como resultado final Figuras de Polo Completas (FPC). A partir dos coeficientes das Figuras de Polo (FP) serão geradas Funções

de Distribuição de Orientação Cristalográfica (FDOC) e com o auxílio dos seus respectivos ábacos de indexação estas serão analisadas.

A figura II. 12 ilustra a dinâmica de movimentação da amostra durante a aquisição de dados pelo método de reflexão de Schultz.

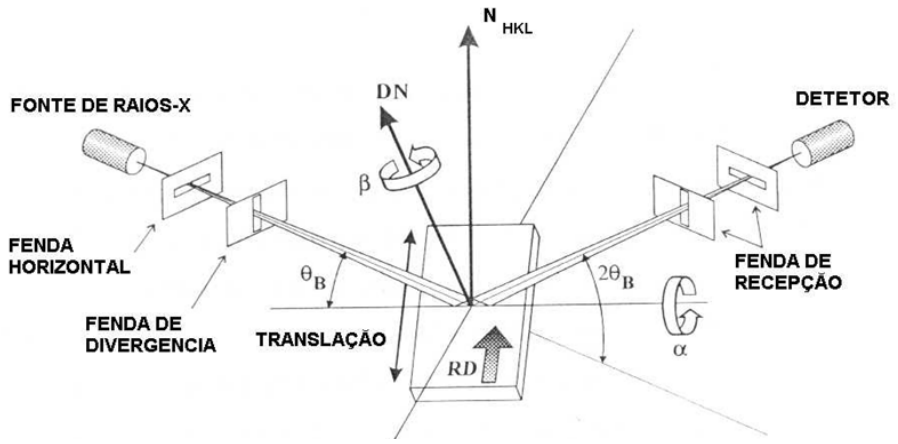


Figura II. 12 - Método de reflexão de Schultz.

II. 3.1 Textura de Laminação

Na textura de laminação a frio de materiais hexagonais compactos e com a razão c/a<1.633, figura II. 13.a e II. 13.b, observa-se que nas figuras de polo direto o zircônio e o titânio, tendem a formar texturas com os polos basais inclinados de ± 20° a 40° da direção normal através da direção transversal. Estas FPD foram calculadas para os polos basal (0002) e prismático (10-10). A figura II. 13.a foi obtida por simulação e a figura II. 13.b foi obtida experimentalmente. Comparando-se os resultados obtidos por simulação, TENCKHOFF, (1988) com os resultados experimentais, KOCKS, U.F; (1998), observa-se uma semelhança nos resultados encontrados para o polo basal. Entretanto, para o polo prismático o resultado obtido experimentalmente sofreu modificações na orientação com relação ao resultado obtido por simulação.

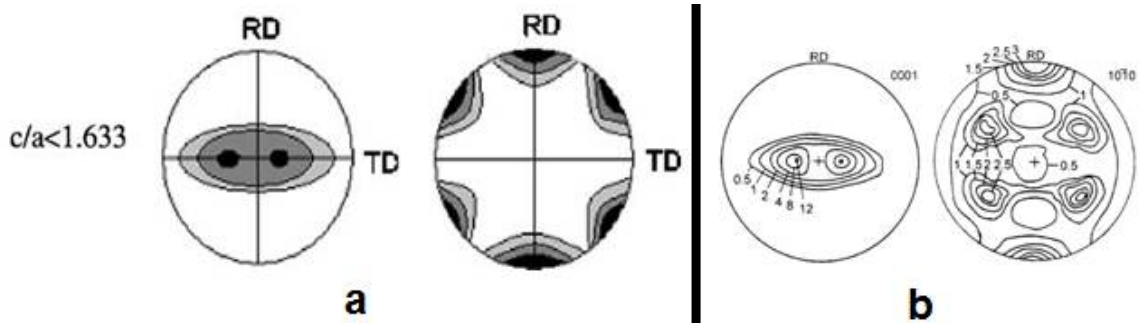


Figura II. 13 – Adaptado.(a) Textura de laminação obtida por simulação (TENCKHOFF, 1988); (b) Resultado experimental (KOCKS, U.F; 1998).

Na figura II. 14 mostra a evolução da textura de laminação a frio do zircônio através de figuras de polo incompletas (FPI), que foram calculadas para o polo (0002).

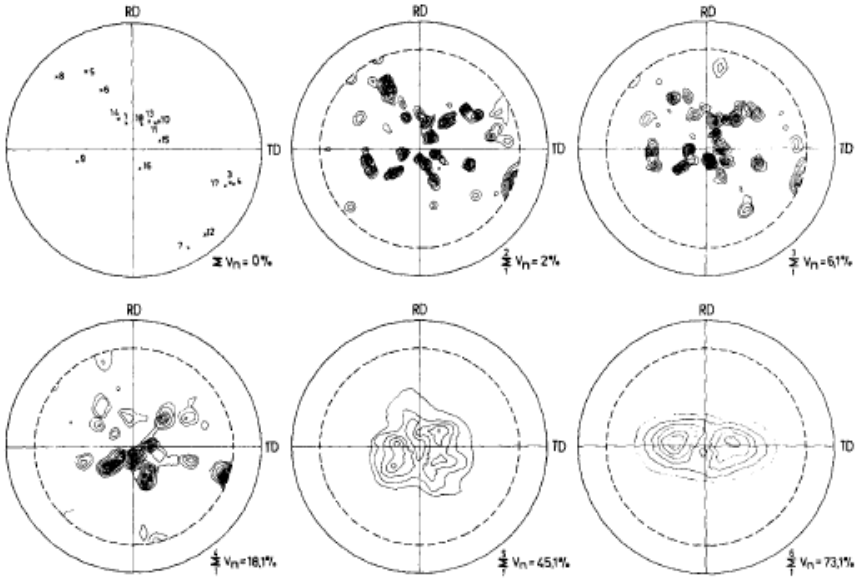


Figura II. 14 - Desenvolvimento preferencial da orientação polo basal (0002) (Tenckhoff, 1988).

Foram realizadas reduções partindo do percentual de 2%, até valores em torno de 70% de redução. Os resultados encontrados mostram uma convergência com a literatura e reproduzem a orientação polo basal em torno de ± 20°– 40° da direção normal.

II. 3.2 Textura de Recozimento

Na textura de recozimento do zircônio e suas ligas, observa-se variações para a componente do polo basal, piramidal e prismática. Embora as componentes sofram desvio, suas posições principais se mantêm durante o processo. Entre essas componentes a prismática é a que sofre a maior variação. A figura II. 15 mostra a evolução da textura de laminação a frio para a textura de recozimento de uma amostra de Zircaloy-4. Nesta figura são mostrados os polos basal, prismático e piramidal e suas variações nos componentes de textura. Observa-se que os polos basais e piramidais ficaram mais intensos na transformação da textura de deformação para a textura de recozimento. No caso da componente prismática, na transformação da textura de deformação para a de recozimento, houve perda de intensidade do polo que estava orientado para direção de laminação e para direção transversal ocorreu um espalhamento do polo, MAHMOOD (1989).

No caso particular de tubos, a textura de recozimento é muito mais complexa e sofre influência dos fatores de redução na espessura da parede, redução no diâmetro, taxa de deformação, temperatura de deformação e o método de deformação utilizado (extrusão, cold pilger etc.), TENCKHOFF, (1988).

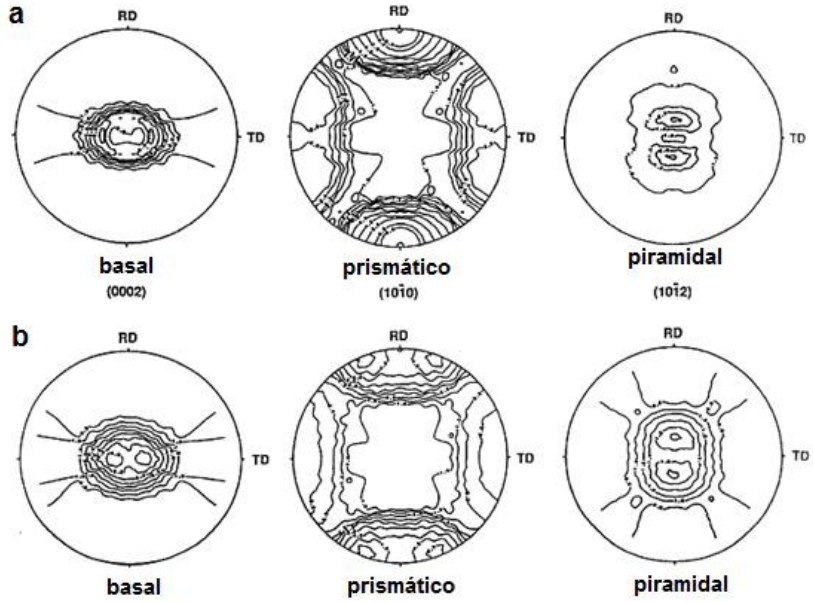


Figura II. 15 - Figuras de polo basal, prismático e piramidal para o Zircaloy-4. a)Textura de laminação a frio. b)Texturas de recristalização (MAHMOOD, 1989).

II. 3.3 Textura de Tubos de Ligas de Zircônio

Na figura II. 16.a temos a representação de um cristal hexagonal no interior de uma chapa de uma liga de zircônio conhecida como Zircaloy. Este cristal está representado com o polo basal (0002) paralelo ao plano da chapa que é a orientação mais favorável para aplicações de natureza nuclear. Se considerarmos um tubo usinado na direção de laminação, as orientações dos cristais na parede do tubo serão as mostradas na figura II. 16.b. Os eixos AD, RD e TD representam, respectivamente, a direção axial, radial e tangencial do tubo. Na figura II. 16.c foram plotadas as figuras do polo basal (0002) para as posições (I) e (II) na parede do tubo. Estas figuras de polo foram plotadas em relação a direção axial (AD) e tangencial (TD) do tubo.

Em (I), a figura de polo mostra uma concentração do polo basal, em torno da direção que é paralela a direção normal da superfície do tubo. Em (II), o polo basal predomina defasado de 90° da direção radial, ficando alinhado com a direção tangencial do tubo.

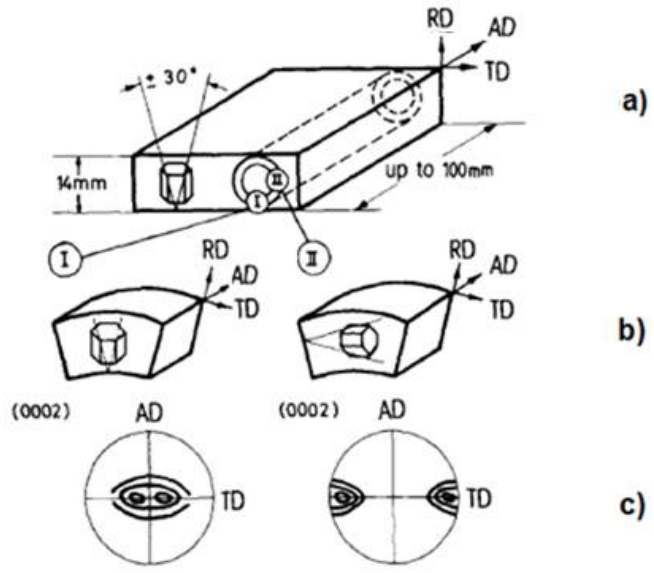


Figura II. 16 - a) e b) Relações de orientação para um tubo de Zircaloy usinado. c) Figuras de polo (0002), plotadas as posições (I) e (II) na parede do tubo (TENCKHOFF, 1974).

No processo de fabricação de tubos de Zircaloy, uma maneira de compreender melhor a ativação dos sistemas de deslizamento e maclagem é definindo qual será o estado final de tensão adquirido na parede do tubo.

A figura II. 17.a mostra um elemento de volume do tubo que adquiriu um estado de tensão axial σ_{AD} proveniente das tensões radial σ_{RD} e tangencial $\sigma_{TD.}$ Na figura II. 17.b temos as

respectivas figuras de polo basal para ambos os casos (I) e (II). No caso (I), o polo basal está alinhado preferencialmente na direção radial, que é normal à superfície do tubo. Os mecanismos ativados devido às relações de tensão-deformação são:

1. Deslizamento prismático por tração na direção axial.

2. Deslizamento prismático por contração transversal na direção

tangencial.

3. Maclagem {11-22} por contração transversal na direção radial.

Se a tensão cisalhante crítica resolvida para o sistema prismático for menor do que a tensão para iniciar a maclagem em {11-22}, o tubo será alongado através da direção axial principalmente por redução no seu diâmetro “D” e terá uma pequena variação na espessura da parede, figura II. 17.d-(I).

No caso (II), o elemento de volume do tubo está com o polo basal alinhado com a direção tangencial. Para esta condição de tensão-deformação os mecanismos ativados serão:

1. Deslizamento prismático {10-10}<11-20>, por tração na direção axial.

2. Maclagem {11-22}, por compressão transversal na direção tangencial.

3. Deslizamento prismático por compressão transversal na direção radial.

Neste caso, o tubo será alongado por diminuição na espessura da parede com uma pequena mudança em seu diâmetro, figura II. 17. d(II).

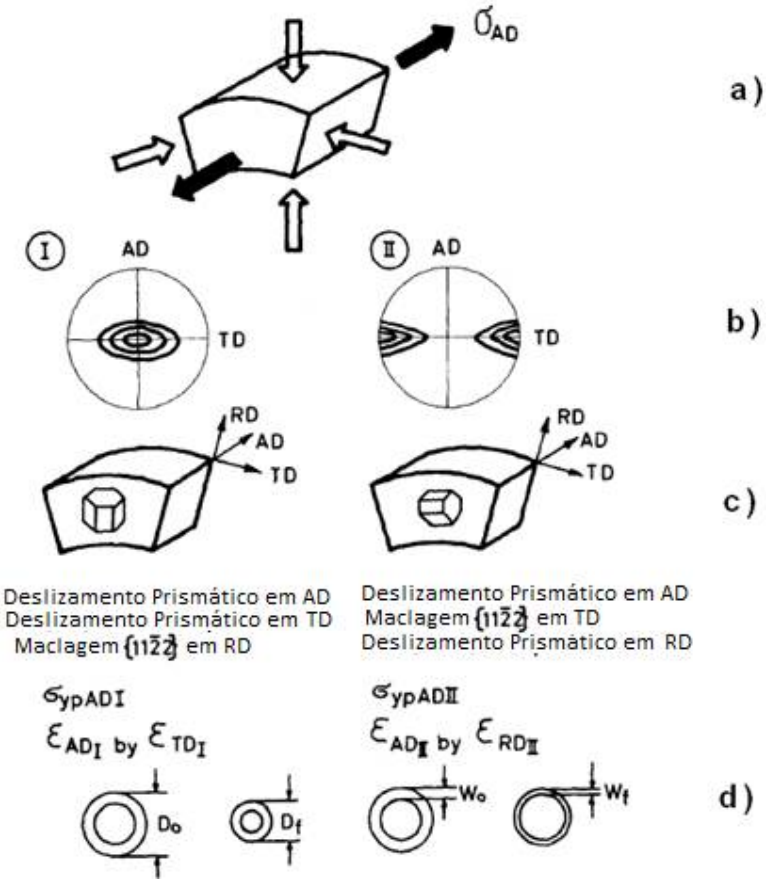


Figura II. 17 - Tubo de Zircaloy, sob tração na direção axial (TENCKHOFF, 1974).

As texturas provenientes do processo de extrusão seguido de laminação em passo peregrino, para uma amostra de Zircaloy, estão mostradas nas figuras II. 18 até a figura II. 18.e. As figuras de polo são referentes aos polos (0002) e (10-10), onde R_A é a redução na direção axial, R_R a redução na direção radial, R_T a redução na direção tangencial. O diâmetro externo é OD e WT é a espessura da parede do tubo. As figuras de polo apresentadas foram construídas para as direções axial e tangencial.

A figura II. 18.a mostra a extrusão do tubo onde os percentuais de redução são tais que a razão $R_R / R_T > 1$. Para esta relação as figuras de polo incompletas mostram uma maior concentração do polo basal através da direção tangencial, com um desvio em torno de 50° da direção axial. O polo prismático ficou com um pico na direção axial e dois picos menores espalhados entre esta direção e a direção tangencial. Após a laminação em passo peregrino a componente basal ficou mais concentrada e a componente prismática se alinhou, com uma maior componente na direção axial em torno de 70°, figura II. 18.d.

Para a figura II. 18.b, a razão R_R / R_T também foi maior que a unidade e a orientação polo basal ficou próxima da obtida na figura II. 18.a. Entretanto, o pico mais intenso ficou desalinhado em relação à direção tangencial. O polo prismático teve uma componente a 90° da

direção radial através da direção axial. O processo de laminação aumentou a concentração do polo basal na direção radial do tubo. O polo prismático sofreu rotação, ficando com o maior pico desviado da direção original e um pico menor alinhado com a direção tangencial, figura II. 18.e.

Na figura II. 18.c, a razão de redução radial para a tangencial também permaneceu maior que a unidade, porém com valor menor que os obtidos anteriormente. Após a extrusão houve uma tendência para o polo basal se alinhar com a direção tangencial e o polo prismático se alinhar, através da direção axial, com picos em torno de 90° e 40°.

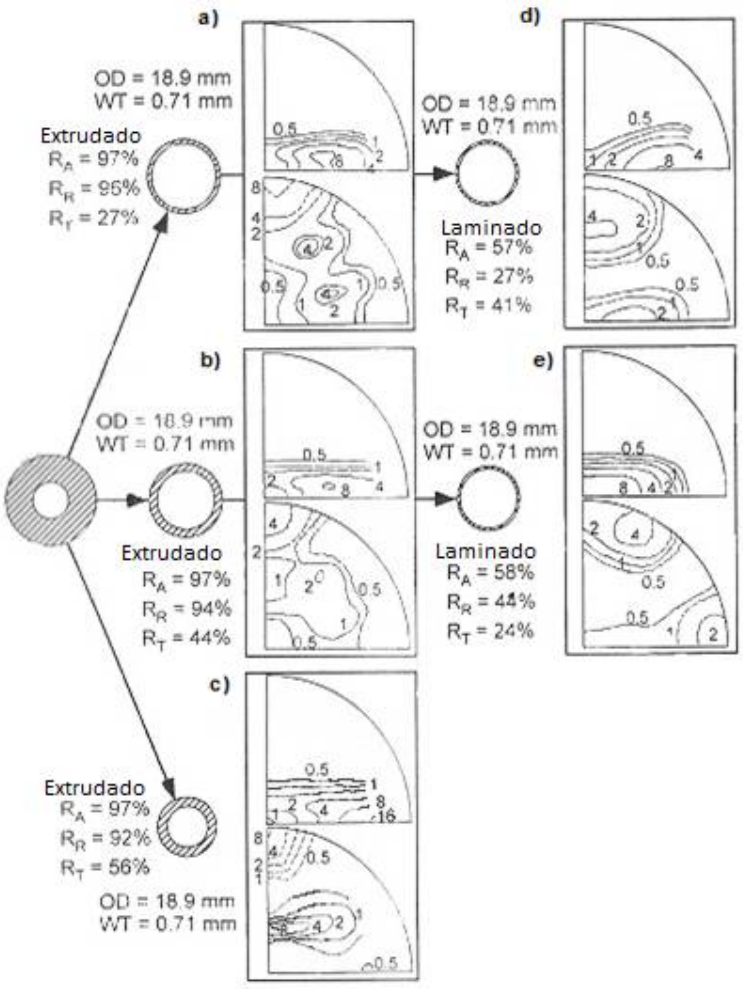


Figura II. 18 - Representação esquemática das texturas de tubo de Zircaloy para vários valores de redução do tubo (KOCKS et al. 1998).

A figura II. 19 mostra um resumo dos resultados obtidos para diferentes valores de redução da seção transversal do tubo, relacionando R_W (redução da espessura da parede) e R_D (redução de diâmetro). A textura encontrada para valores aonde a razão $Q=R_W/R_D>1$, figura II. 19. a_1 é semelhante a das chapas laminadas como mostra a figura II. 19.b. Esta textura é

proveniente do processo de deformação onde os polos basais tendem a se alinharem com a direção normal da chapa ou radial, para o caso dos tubos, com um desvio angular de 20-40° através da direção transversal (para chapas) ou tangencial (para tubos). Para esta redução, a deformação predominante é na espessura do tubo.

Quando a razão Q=1, figura II. 19. a_2, a textura observada é semelhante à textura para fios trefilados e a redução, tanto na espessura da parede como no diâmetro do tubo, são equivalentes, figura II. 19.c. Temos, então, uma fibra de polo basal através da direção tangencial.

Nas reduções onde a razão Q<1, a redução no diâmetro prevalece e temos uma maior concentração dos polos basais paralelos à direção tangencial do tubo, figura II. 19.a_3.

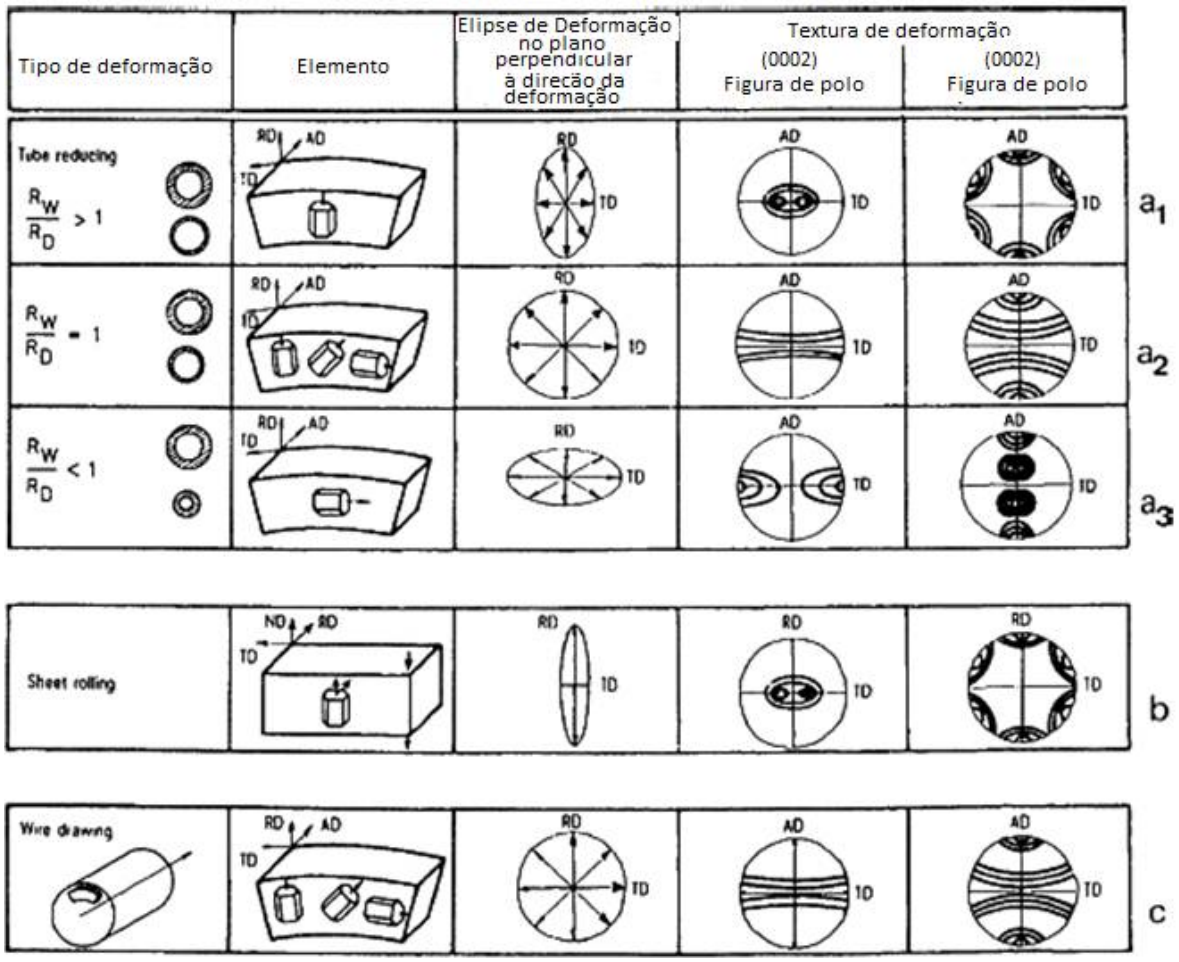


Figura II. 19 - Figuras de polo (0002) e (10 –10) de tubos de Zircaloy extrudados e submetidos à laminação em passo peregrino. R_W representa a redução da espessura da parede, R_D redução de diâmetro, OD diâmetro externo e WT espessura da parede (TENCKHOFF, 1982).

Na figura II. 20 temos a variação dos gradientes de textura através da espessura de um tubo de Zircaloy submetido a diferentes percentuais de deformação no diâmetro interno (ID) e para o diâmetro externo (OD) do tubo. Os resultados obtidos foram representados por figuras de polo basal e por gráficos de gradientes de textura em função da espessura da parede do tubo. Nas relações de deformação, ε_r é a deformação radial e ε_t é a deformação tangencial. A razão $\varepsilon_r / \varepsilon_t$ será chamada de B. A relação de deformação para o diâmetro interno do tubo será $B_{ID} = (\varepsilon_r / \varepsilon_t)_{ID}$ e para o diâmetro externo será $B_{OD} = (\varepsilon_r / \varepsilon_t)_{OD}$.

Na figura II. 20.a, observa-se que a deformação tangencial, tanto para o diâmetro interno quanto para o diâmetro externo do tubo, foram iguais. Porém, houve uma maior deformação radial na parte externa do tubo e a relação entre as deformações foi tal que $B_{OD} > B_{ID} > 1$. Analisando as figuras de polo basal, percebe-se que os picos de intensidades obtidos para OD foram tais que o polo se orientou para a direção normal. Para ID houve uma concentração dos polos basais em torno de 30° da direção normal através da direção tangencial. Os gradientes de textura confirmam estes resultados com a variação dos picos de intensidades que crescem do diâmetro interno para o diâmetro externo do tubo.

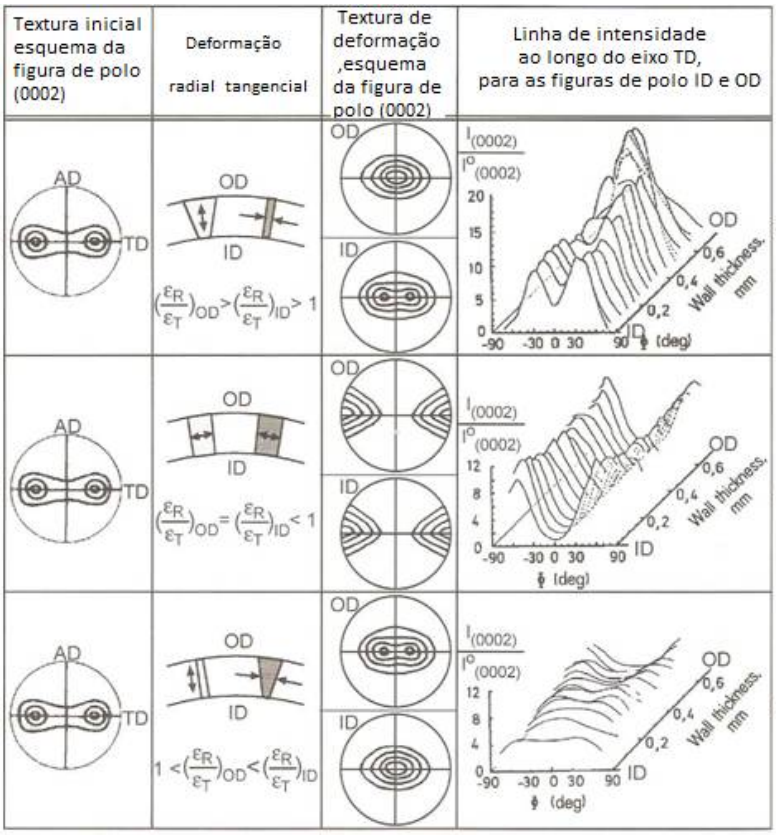


Figura II. 20 - Diferentes gradientes de textura através da parede de um tubo de Zircaloy. As linhas de intensidade foram tomadas para o polo (0002) onde ε_r é a deformação radial e ε_t é a deformação tangencial (TENCKHOFF, 1988).

Na figura II. 20.b, os resultados das figuras de polo, tanto para OD quanto para ID, tiveram um desvio do polo basal em 90° da direção radial, ficando este polo paralelo à direção tangencial e as relações de deformação foram tais que $B_{OD}=B_{ID}<1$. As variações dos gradientes de textura se mantiveram uniformes ao longo da espessura do tubo, o que também tornam coerentes as figuras de polo obtidas.

Na figura II. 20.c temos os resultados inversos das figuras de polo obtidas na figura II. 20.a. Este fato está relacionado com a relação inversa obtida nas deformações radial e tangencial. O gráfico dos gradientes de textura mostra que as intensidades crescem suavemente do diâmetro interno para o diâmetro externo do tubo.

II. 4 Ensaio de Tração de Ligas de Zircônio

Estudos realizados por, da Silva (2009), em amostras de ligas de zircônio hidrogenadas em diferentes tempos, mostraram que o aumento da concentração de hidretos nas ligas de Zirlo, produz uma degradação de suas propriedades mecânicas.

A figura II. 21 mostra as curvas obtidas nos ensaios de tração em ligas da amostra de Zirlo como recebida e após diferentes tempos de hidrogenação. Para a liga como recebida observou-se o comportamento dúctil, porém para as ligas hidrogenadas a ductilidade cai à medida que o tempo de hidrogenação aumenta, até que para um tempo crítico de 96h, ocorre fratura frágil dos tubos.

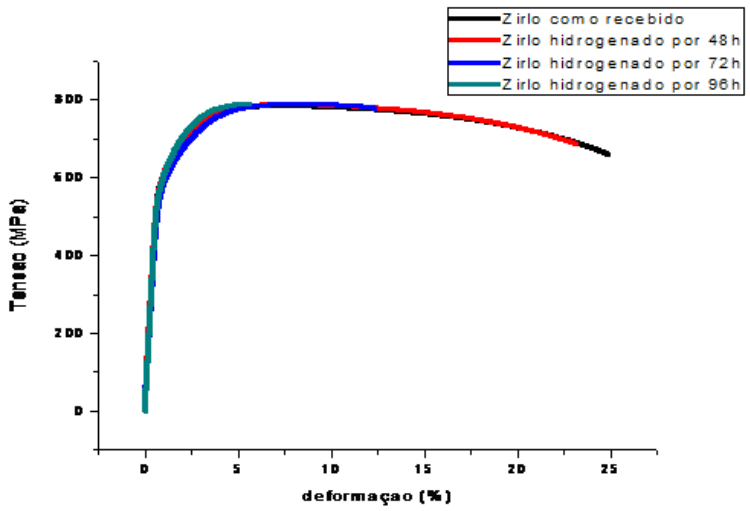


Figura II. 21 - Ensaios de tração para diferentes condições na liga Zirlo (da Silva, 2009).

Capítulo III – Procedimentos Experimentais

Os materiais utilizados foram fornecidos ao IME através da COOPE-UFRJ na forma de dois tubos acabados, como os utilizados no elemento combustível dos reatores nucleares. Estes materiais correspondem às amostras das ligas de Zirlo e M5. As composições químicas dos materiais como recebidos estão relacionadas na Tabela III.1.

Tabela III. 1: Composição química das amostras.

Liga	Composição wt%								
	Sn	Fe	Cr	Fe+Cr	O	Si	Nb	C	Zr
Zirlo	0,80-1,20	0,09-0,13	-	-	0,105-0,145		0,80-1,20	-	balanço
M5	-	-	-	-	-	-	0,80-1,20	-	balanço

(Fonte: O autor)

III. 1 Preparação das Amostras

Durante a montagem de amostras planas, partindo de amostras provenientes de tubos de parede fina, juntamente com a necessidade de se preservar a espessura da parede do tubo, foram necessários estabelecer alguns critérios para montagem das amostras que seriam utilizadas para medição de suas respectivas texturas.

Para este procedimento, os materiais como recebidos foram submetidos aos seguintes processos:

1 Fixação do tubo na morsa, seguido de dois cortes perpendiculares ao longo da direção axial do tubo. Um corte na seção transversal, tendo com produto final quatro tiras (ou chapinhas) de aproximadamente 4x20mm.

2 Lixamento das laterais e rebarbas de cada tira, obtendo-se tiras retangulares, ainda não planificadas.

3 Planificação das tiras com pressão em torno de 1 ton.

Para relacionar os planos pertencentes as amostras obtidas a partir do tubos, devemos considerar os eixos de orientação do tubo e os planos pertencentes as regiões que serão analisadas. Na figura III. 1 são definidos os planos pertencentes às regiões da amostra, com referência aos eixos das direções axial “DA”, tangencial “DT” e radial “DR” do tubo.

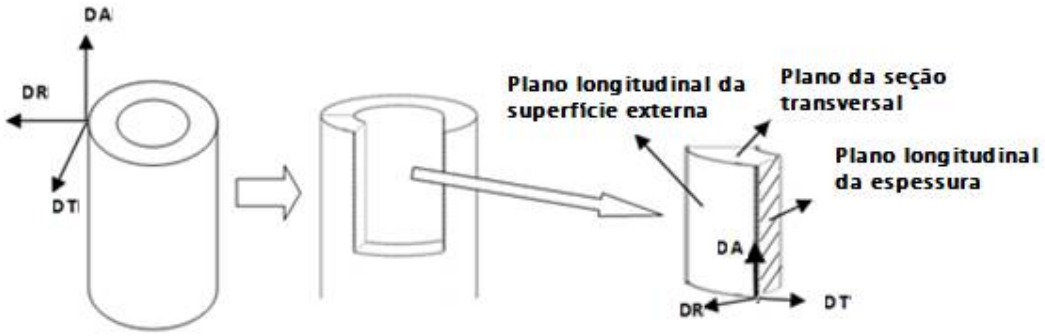


Figura III. 1 - Eixo de orientação do tubo e planos de orientação da amostra. (Fonte: O autor)

De acordo com o observado na literatura (ver figura II. 20, TENCKHOFF, (1988)), existe uma variação de intensidade do polo basal através das regiões da espessura do tubo de Zircaloy. Devido a esta variação torna-se importante investigar a mudança deste componente de textura através da espessura dos materiais a serem analisados neste trabalho. Para esta análise, a espessura de cada tubo foi dividida em três regiões, onde as faixas correspondentes a cada uma destas regiões estão definidas na seção III. 2.

III. 2 Regiões Através das Espessuras dos Tubos

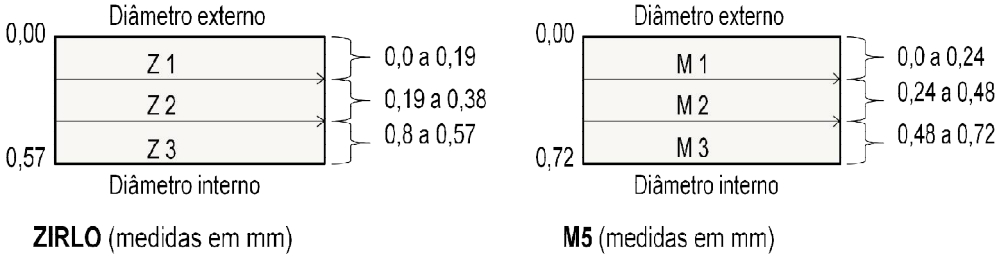
Para obtenção das regiões de interesse de cada amostra, foram medidos os respectivos diâmetros externo e interno de cada tubo. A faixa pertencente a cada região através da espessura dos tubos foi obtida dividindo a espessura total da parede por três. Estas três regiões foram denominadas “DE”, para o diâmetro externo, ”E” para a espessura e “DI” para o diâmetro interno. Os limites destas regiões estão apresentados na Tabela III. 2.

Tabela III. 2: Medidas geométricas das amostras de Zircaloy.

Amostras na forma de tubos	Diâmetro Externo (mm)	Diâmetro Interno (mm)	Espessura (mm)	Regiões através da espessura (mm)
Zirlo	7,14	7,99	0,57	Z1 = 0 a 0,19 Z2 = 0,19 a 0,38 Z3 = 0,38 a 0,57
M5	10,75	9,30	0,72	M1 = 0 a 0,24 M2 = 0,24 a 0,48 M3 = 0,48 a 0,72

(Fonte: O Autor)

Nas figuras III. 2.a e a figura III. 2.b, a análise da espessura de cada tubo é realizada considerando o valor total da espessura da parede do tubo, localizado à esquerda e variando de cima para baixo, de zero no diâmetro externo até o seu valor máximo no diâmetro interno. No centro das figuras temos a nomenclatura das amostras sucedidas do algarismo referente à região considerada, sendo um, para o diâmetro externo, dois para o centro e três para o diâmetro interno. Na direita de cada figura temos as faixas correspondentes às espessuras de cada região. As regiões das espessuras consideradas nos materiais após hidrogenação obedecem às mesmas faixas das regiões consideradas nas amostras como recebidas.



a) Amostra da liga Zirlo. b) Amostra da liga M5.

Figura III. 2 - Medidas das regiões através da parede dos tubos de ligas de zircônio. a) espessura do tubo de Zirlo. b) espessura do tubo de M5. (Fonte: O autor)

III. 3 Hidrogenação das Amostras

Uma maneira de avaliar a fragilização por hidrogênio e o possível desempenho dos tubos de ligas de zircônio no elemento combustível do reator nuclear, é obtendo informações sobre a provável distribuição dos hidretos formados na parede do tubo quando o material é colocado em serviço. Com esse objetivo, o material foi submetido ao ensaio gasoso de hidrogenação. Neste ensaio as amostras foram previamente lixadas e polidas, inseridas na

autoclave e antes de iniciar o carregamento gasoso foi realizado vácuo por cerca de 30 minutos nas condições de pressão constante de 6 bar de H_2 e temperatura de 340°C. Os tempos utilizados neste carregamento foram de 48, 72 e 96 horas.

Este ensaio foi realizado nas instalações da COPPE-UFRJ, onde as amostras foram hidrogenadas na autoclave do Laboratório de Degradação de Materiais a Altas Temperaturas (DEMAT) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE-UFRJ.

Os materiais submetidos a este carregamento e os seus respectivos tempos de exposição estão relacionados na Tabela III. 3. A figura III. 3 mostra em detalhes a autoclave utilizada neste procedimento.

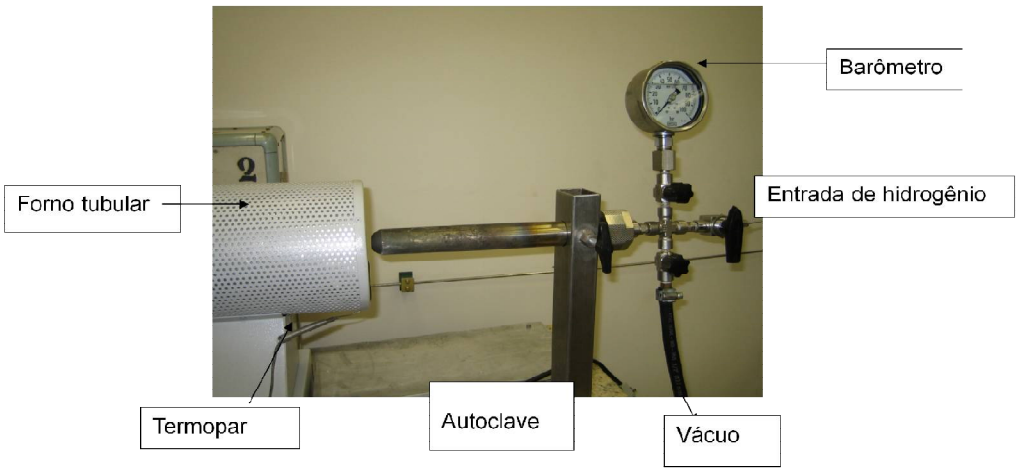


Figura III. 3 – Autoclave utilizada na hidrogenação das amostras.

Uma vez que o resultado desta exposição ao hidrogênio forma uma camada de óxido, para facilitar a identificação de cada amostra, antes do ensaio às amostras foram identificadas através de chanfros e após o procedimento apresentaram-se conforme mostra a figura III. 4.



Figura III. 4 - Amostras após o processo de hidrogenação.(Fonte: O autor)

III. 4 Classificação das Amostras

Como observado nas figuras III. 2.a e III. 3.b, as amostras possuem as seguintes abreviaturas.

Z: para ZIRLO

M: para M5

Algumas amostras sofreram o processo de hidrogenação, então, logo após a identificação do nome do material a amostra recebeu a numeração correspondente ao tempo a que ela foi exposta ao carregamento gasoso.

Ex: **M**48 = amostra M5 hidrogenada por 48h.

Como cada amostra foi dividida em três regiões através da espessura do tubo, as classificações destas regiões sucedem as classificações nominais das amostras e também as dos tempos de sua hidrogenação pelos algarismos 1, 2 e 3. Estes significam, respectivamente, as regiões do diâmetro externo “DE”, do centro “E” e do diâmetro interno “DI”.

A identificação da amostra pode ser feita da direita para esquerda, considerando o primeiro algarismo referente à região a ser analisada (1=DE, 2=E, 3=DI, para todas as amostras), seguido de dois algarismos referentes ao tempo de hidrogenação (48, 72 ou 96h, somente para o caso de amostras hidrogenadas) e os demais caracteres são referentes à composição química (Z=Zirlo, M=M5, todas as amostras).

Ex: **Z**2 = amostra de Zirlo, medida no centro.

Z48**3** = amostras de Zirlo hidrogenada 48h e medida no diâmetro externo

M72**3** = amostra de M5 hidrogenada por 72h e medida no diâmetro interno.

A Tabela III. 3 mostra um resumo das nomenclaturas das amostras. No caso das amostras hidrogenadas, os algarismos 1, 2 e 3, ainda não foram atribuídos, porém, estes aparecerão ao longo deste trabalho.

Tabela III. 3: Resumo da nomenclatura das amostras de Zircaloy.

Amostras	**Diâmetro externo**	**Centro**	**Diâmetro interno**	**Amostras hidrogenadas 48, 72 e 96h**
Zirlo	Z1	Z2	Z3	Z48, Z72, Z96
M5	M1	M2	M3	M48, M72 e M96

(Fonte : O autor)

III. 5 Preparação Metalográfica

III. 5.1 Amostras para Textura Cristalográfica

Devido às limitações geométricas dos materiais (em função da parede fina do tubo) existe uma dificuldade em desgastar sua espessura de maneira a preservar às superfícies (pertencentes às regiões definidas na seção III. 2) homogêneas e paralelas. Para isto, foi realizada a fusão do baquelite na embutidora, porém na ausência de amostra. O baquelite foi então lixado e medido em diferentes regiões de sua superfície (para verificar que houve variação de espessura). Em seguida duas pequenas chapas (ou tiras) foram coladas em uma das superfícies do baquelite e a espessura total do conjunto foi medida.

Durante o lixamento foram realizadas medidas da espessura do conjunto (baquelite e amostra), sendo que ao atingir o valor máximo para entrar em outra região da amostra (tabela III. 2), as chapinhas foram descoladas, medidas uma a uma e em seguida foi observado se o desgaste ocorreu de maneira uniforme ao longo da amostra. Uma vez verificado estes parâmetros, as amostras foram novamente fixadas no baquelite, polidas e por fim colocadas no aparelho de Raios-X para análise da textura cristalográfica.

No lixamento para desgaste foram utilizadas lixas de Sic, 400 e 600 e para o lixamento final foram utilizadas lixas de 1200 e 2500.

O polimento foi realizado na politriz manual com o pano Microcloth PSA da Buehler lubrificado com aluminas de 1µm, e 0,05µm, respectivamente. Após esta etapa foi realizado um polimento final na politriz vibratória (VIBROMET) por um período de 6 horas. Para este polimento utilizou-se uma suspensão de sílica coloidal 0,6µm e água destilada na proporção de 70:30, respectivamente.

Na figura III. 5, temos o exemplo das montagens destas amostras, para lixamento e polimento.



Figura III. 5 - Montagem das amostras no baquelite para lixamento e polimento.
(Fonte: O autor)

III. 5.2 Amostras para Microscopia Ótica

As amostras para microscopia ótica analisadas no plano longitudinal da superfície externa, foram submetidas ao processo de lixamento com lixas de Sic, 600, 1200 e 2500, respectivamente. Posteriormente, com base nos procedimentos realizados por Gabriel (2011), foi realizado polimento eletrolítico no equipamento Strues Tenupol-5, utilizando tensão de 28v, no tempo de 90s, em eletrólito contendo 9% de ácido perclórico e 91% de ácido acético glacial. Como as amostras foram hidrogenadas, foi necessário realizar um segundo ataque químico utilizando uma solução de H_2O + H_2SO_4 + HNO_3 + HF, na proporção 10:10:10:1, no intervalo de tempo der 7s para revelar os hidretos. Para as amostras medidas no plano da longitudinal da espessura, não foi realizado o polimento eletrolítico, porém após o lixamento foi realizado um polimento manual com pasta de diamante de 3µm e 1µm, seguido do ataque químico específico para revelar os hidretos e que foi descrito anteriormente.

Na amostra da liga de Zirlo, hidrogenada 96 horas e analisada no plano longitudinal da superfície externa do tubo e ao longo da direção axial, foram realizados dois ataques eletrolíticos em regiões próximas, porém com temperaturas e tempos menores. O objetivo foi tentar diminuir a depressão circular semi-esférica formada na superfície atacada e minimizar os

efeitos negativos da falta de planicidade na região de ensaio. Neste caso escolheu-se a região de melhores condições para análise.

III. 5.3 Amostras para MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para observar as microestruturas e as amostras para esta análise foram submetidas ao processo de lixamento com lixas de Sic, 600, 1200 e 2500, respectivamente. Posteriormente, foi realizado o mesmo polimento eletrolítico descrito na seção III. 5.2 que teve como objetivo eliminar os riscos nas superfícies das amostras e ao mesmo tempo revelar os grãos, sem a necessidade de um posterior ataque químico.

III. 6 – Medidas de Textura Cristalográfica

III. 6. 1 Medidas de Figuras de Polo

Uma maneira simples de caracterização da textura cristalográfica é sua representação através de Figuras de Polo (FP), onde a difração de Raios-X é utilizada para determinar a densidade e a distribuição dos planos cristalográficos paralelos à superfície da amostra. Para obtenção da FP, tradicionalmente, utiliza-se o método de reflexão de Schultz no qual a amostra percorre uma trajetória espiral definida pelos ângulos de latitude-α e longitude-β, figura III. 6. O goniômetro da câmara de textura gira de 5 em 5 graus, variando o ângulo α de 0° a 80°, sendo que para cada posição do goniômetro o porta amostra também varia o ângulo β de 0° a 360° , de 5 em 5 graus.

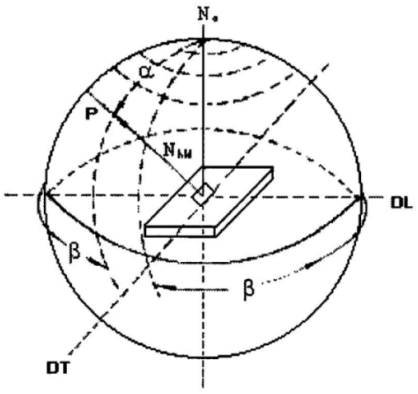
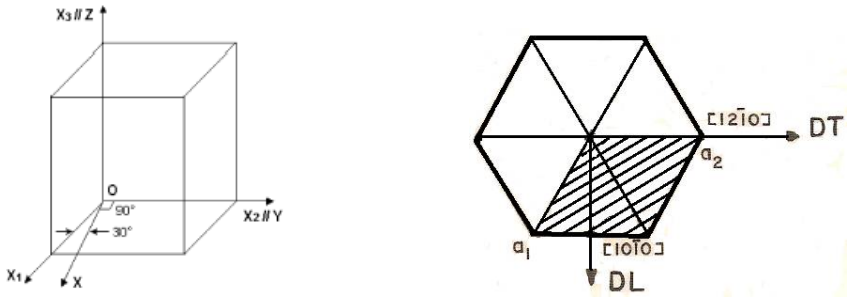


Figura III. 6 - Posicionamento e representação dos ângulos na câmara de textura do aparelho de Raios-X, para obtenção da figura de polo.

Uma maneira de relacionar a orientação de uma célula cristalina hexagonal com o sistema cúbico é relacionando os eixos macroscópicos de uma chapa com os eixos dos cristais. Para isto, é necessário fazer com que o plano basal seja paralelo ao plano da chapa com as direções [10-10] // DL (Direção de Laminação) e a direção [12-10] // DT (Direção Transversal), figura III. 7.a e figura III. 7.b.

Para obedecer às condições de alinhamento entre os eixos da amostra, eixos dos cristais e dos planos pertencentes aos cristais que obedecerão à condição de difração, devem ser admitidas rotações consecutivas. Para cada sistema de orientação (Roe e Bunge) as rotações admitidas estão mostradas nas figuras III. 8 e na figura III. 9.

Através das matrizes de transformação, figuras III. 10 e figura III. 11, pode-se relacionar a orientação g{ Ψ,Φ , ϕ } do sistema de Roe e a orientação g{ ϕ_1, ϕ, ϕ_2} do sistema de Bunge com os índices { hkl }<utvw>.



a) **b)**

Figura III. 7 - a) Diagrama esquemático mostrando o sistema hexagonal representado por {OX_1, X_2, X_3} e o sistema cúbico representado por {$OXYZ$}. b) Representação de uma célula hexagonal no sistema cúbico considerando a direção [10-10] // DL e a direção [12-10] // DT.

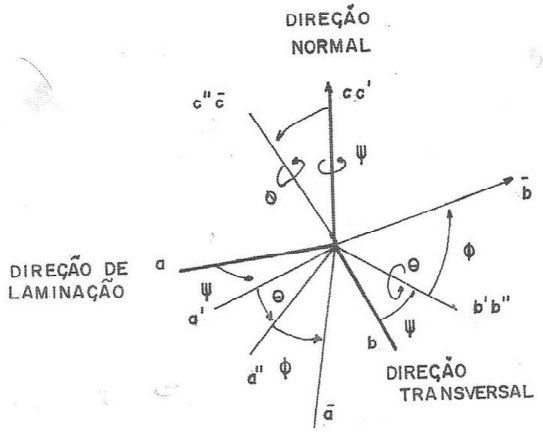


Figura III. 8 - Ângulos de Euler Ψ, Φ e ϕ de acordo com o sistema de Roe.

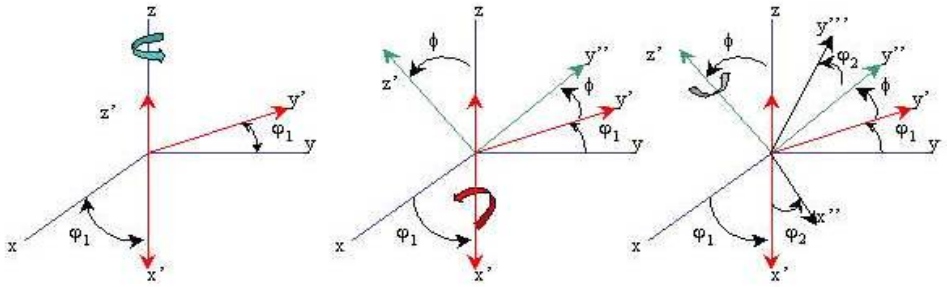


Figura III. 9 - Ângulos de Euler φ_1, Φ e φ_2 de acordo com a notação de Bunge.

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$

and

$$\begin{bmatrix} u \\ u \\ t \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos\psi\cos\theta\cos\varphi - \sin\theta\sin\varphi \\ -\cos\psi\cos\theta\sin\varphi - \sin\psi\cos\varphi \\ \cos\psi\sin\theta \end{bmatrix}$$

Figura III. 10 - Matrizes de transformação no sistema de Roe.

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin\phi_2 \sin\phi \\ \cos\phi_2 \sin\phi \\ \cos\phi \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ -\frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos\phi_1\cos\phi_2 - \sin\phi_1 \sin\phi_2 \cos\phi \\ -\cos\phi_1 \sin\phi_2 - \sin\phi_1 \cos\phi_2 \cos\phi \\ \sin\phi_1 \sin\phi \end{bmatrix}$$

Figura III. 11 - Matrizes de transformação no sistema de Bunge.

Duas diferentes representações de texturas são as Figuras de Polo Direto (FPD) e as Figuras de Polo Inverso (FPI). A diferença entre estas duas representações é o quadro de referência. A FPD é a projeção estereográfica que mostra a variação da densidade do polo com a orientação para um plano cristalográfico particular. A FPI é a projeção estereográfica que mostra a intensidade relativa de três planos difratantes, paralelos a uma direção particular da amostra. Estas figuras de polo são construídas plotando contornos isolinhas ou isodensidade, considerando o quantitativo de unidades de intensidade em relação a uma distribuição aleatória.

III. 6. 2 Função de Distribuição de Orientações Cristalográficas

Embora a FPD e a FPI sejam utilizadas como elementos de análise da textura ou da evolução da textura, seus resultados não descrevem, em um componente de textura, as informações referentes aos planos e direções. Para uma representação completa de um componente de textura torna-se necessário a utilização de uma função capaz de relacionar os sistemas de orientação da amostra, dos cristais e dos planos pertencentes aos cristais que estão obedecendo à condição de difração. Em outras palavras, existe a necessidade de relacionar os ângulos de Euler com os índices de Miller, saindo de uma configuração contínua (através dos ângulos) para uma configuração discreta (índices de Miller).

A solução está na utilização da Função de Distribuição de Orientações Cristalográfica (FDOC). A FDOC é uma função de natureza harmônica esférica e especifica a frequência de ocorrência (ou probabilidade de encontrar), determinadas orientações em uma amostra do material. Esta probabilidade, numa amostra sem textura, é igual à unidade. Probabilidades superiores a unidade denotam presença de orientações preferenciais ou textura cristalográfica,

A FDOC analogamente a função que descreve a figura de polo, pode ser expandida em uma série de harmônicos esféricos generalizados, com objetivo de ser estabelecida uma solução para a série.

Por convenção, utiliza-se o ábaco da figura III. 12, J. KALLEND et al, (1970) para indexar as FDOC, sabendo-se que nele estão representados apenas planos paralelos ao plano de laminação da chapa (ou superfície dos cilindros) e direções que pertencem a eles e que sejam paralelas a direção de laminação (para chapas) ou eixo ao axial dos tubos (no caso de cilindro).

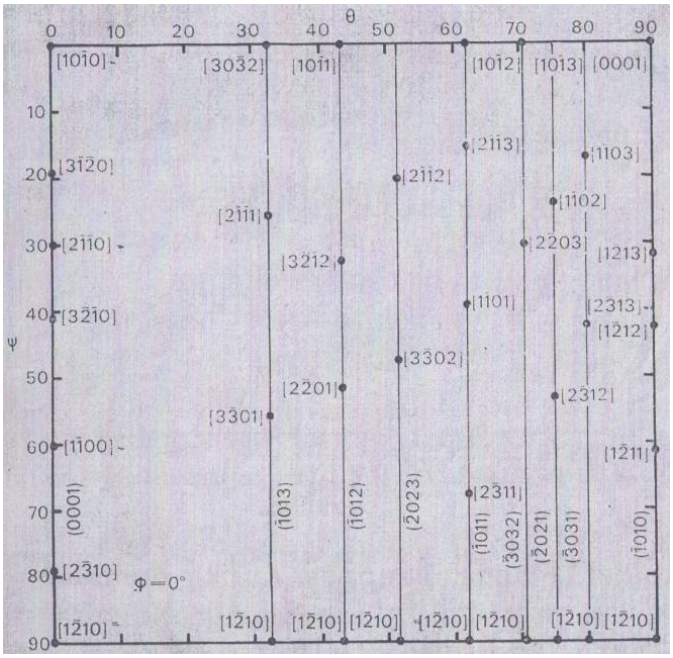


Figura III. 12 – Ábaco da seção de φ=0^{o} do espaço de Euler (notação de ROE) para materiais hexagonais (J. KALLEND et al. 1975).

III. 6. 3 Textura por Difração de Raios-X

As medidas de textura foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do IME, utilizando o Difratômetro Panalytical modelo XPERT PRO MRD, disposto de feixes paralelos otimizados com colimador policapilar (x-Ray lenses), tubo de cobalto e um filtro de ferro. Os dados foram coletados utilizando uma geometria de feixe paralelo (foco pontual), radiação com tubo de Cobalto (λ = 1,79 A) e filtro de ferro. Foram utilizadas a voltagem de 40KV e a corrente de 45mA.

Para o cálculo das FDOC utilizou-se o método dos harmônicos esféricos com o auxílio de um programa desenvolvido por Los Alamos Lab, o POPLA. Para materiais hexagonais, devido a sua simetria, o POPLA requer que sejam medidas 5 figuras de polo por amostra. Isso é necessário para que o erro de truncamento do ajuste das funções fique próximo ao erro experimental. Desta forma, foram medidas as figuras de polo: (100); (002); (101); (102) e (110).

As FDOC são plotadas nas mesmas seções de φ constante do espaço de Euler, como apresentado na figura III. 12, através de linhas de isoprobabilidades e tendo como referência a intensidade de uma dada orientação em uma amostra sem textura ser igual a 1. Os resultados apresentados são semi-quantitativos e usam como unidade “o número de vezes que uma dada orientação está presente em uma determinada textura, quando comparada a uma amostra aleatória”. Por exemplo, uma orientação que apresente intensidade 4 significa que ela tem densidade 4 vezes maior que em uma amostra sem orientação preferencial (aleatória).

As figuras abaixo mostram o aparelho de Raios-X utilizado, (figura III. 13) e como ocorre a interação do feixe com a amostra, figura III. 14.

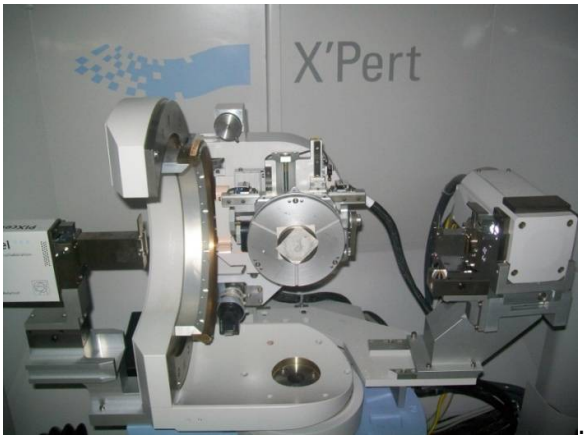


Figura III. 13 - Difratômetro Panalytical modelo XPERT PRO MRD (Fonte: O autor).

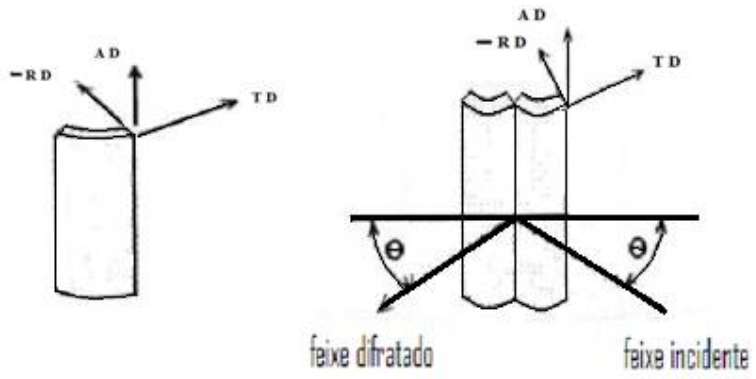


Figura III. 14 - Interação do feixe de Raios-X com a amostra (Fonte: O autor).

III. 6.4 O Popla

O POPLA (“Preferred Orientation Package” – Los Alamos) é um software para cálculo de FDOC distribuído gratuitamente por Fred Kocks, do laboratório Nacional de Los Alamos, Novo México. Uma grande vantagem do POPLA é a flexibilidade, pois os dados coletados por ele podem ser convertidos para vários outros formatos. Outro grande atrativo são os recursos que o POPLA disponibiliza. Para citar um exemplo, uma figura de polo (experimental ou calculada) pode ser rotacionada, corrigida, comparada com outras e ainda pode ser realizada uma “filtragem” na figura de polo para redução de ruído.

Entre as principais desvantagens, estão:

⇒ Não são implementados métodos de corrigir componentes fantasmas (entretanto, o POPLA disponibiliza o método WIMV, o qual é um método de cálculo que elimina a possibilidade de ocorrência de componentes “negativos” na FDOC);
⇒ A saída gráfica é “pobre”, o que torna praticamente necessária a utilização de softwares comerciais para esse fim;
⇒ Não é um software simples de ser utilizado, e requer certa experiência do usuário.

Para fins de conversão de formato, foi utilizado o programa PC-Texture 3.0. Embora o menu deste programa contenha a opção de converter “automaticamente” o formato “**.RWD”** (arquivos da figura de polo da Panalytical) para o formato “**.RAW**” que é o do POPLA, isso não é exatamente verdade, sendo inclusive necessário editar esse arquivo “quase POPLA” gerado pelo PC-Texture 3.0, e incluir 4 linhas de zeros após os dados de cada figura de polo.

O arquivo de correção de desfocalização do feixe convertido do formato "**.COR**" (Panalytical) para ".DFB" (POPLA) também necessita ser editado. A correção do "background" é feita diretamente na figura de polo e talvez por este motivo as colunas correspondentes a correção por "background" no arquivo recém-convertido "**.DFB"** apareçam zeradas. Esses zeros devem ser substituídos por algum número, que deve ser idêntico para todos os ângulos de inclinação.

Um dos recursos mais interessantes do POPLA é possibilitar o uso de diferentes métodos de cálculo de FDOC: WIMV e análise harmônica.

Cada um destes métodos possui suas vantagens e desvantagens. A sugestão de KALLEND et al. (1991) é usar análise harmônica para calcular figuras de polo completas (pois existem partes das figuras de polo que não são passíveis de serem medidas experimentalmente, devido ao alto ângulo) e usar o algoritmo WIMV, para calcular as ODFs.

O WIMV (chamado assim em lembrança aos autores que desenvolveram este método – Williams-Imhof-Matthies-Vinel, ver KALLEND (1998)) é um algoritmo que utiliza interações sucessivas para calcular a FDOC. O fluxograma da figura III. 15 ilustra como funciona esse método.

KALLEND (1998) menciona que o WIMV é mais suscetível a ruídos nos dados do que em relação ao método harmônico. Podem-se obter diferentes soluções (dentro do conjunto de possíveis soluções) para o mesmo conjunto de dados (isso depende das condições escolhidas KALLEND (1998)). E, ainda, no WIMV também existe o problema dos componentes fantasmas, mas não o de componentes "negativos" na FDOC.

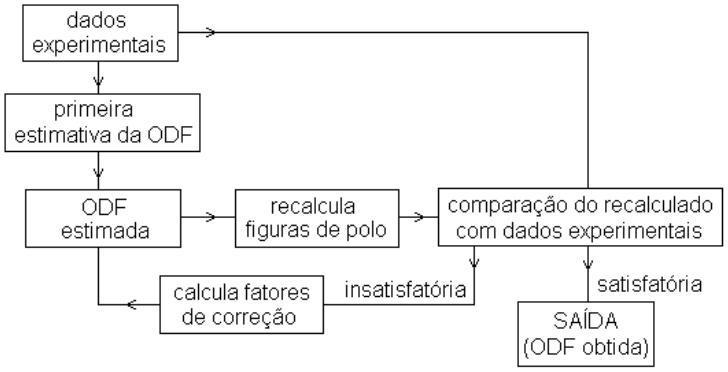


Figura III. 15 - Algoritmo do método WIMV, baseado em KALLEND, (1998).

Capítulo IV – Resultados

IV. 1 Microscopia Ótica

Para análise da distribuição da morfologia dos hidretos foram realizados ensaios de microscopia ótica na liga de Zirlo, hidrogenada nos tempos de 48, 72 e 96 horas. Estas análises foram realizadas nos planos das seções transversais, nos planos das seções longitudinais da superfície externa e nos planos das seções longitudinais das espessuras.

A figura IV. 1 mostra a distribuição de hidretos na liga Zirlo hidrogenada 48h, onde é possível observar que estes se apresentaram alinhados preferencialmente com a direção longitudinal do tubo.

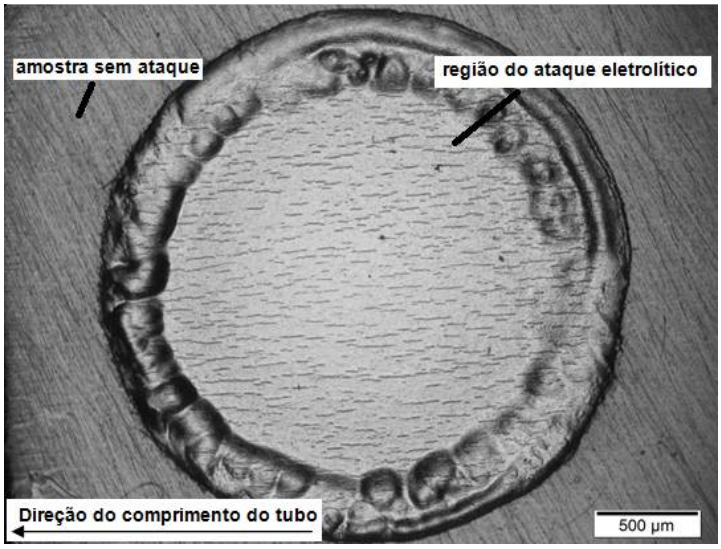


Figura IV. 1 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo, hidrogenada 48h e medida na seção longitudinal da superfície externa do tubo, com aumento de 500X. Observação de hidretos alinhados na direção longitudinal.

Para a liga de Zirlo hidrogenada 96h e medida na direção longitudinal da superfície externa, a figura IV. 2 mostra que para este carregamento gasoso, houve uma concentração maior de hidretos do que o obtido para o tempo de 48h de hidrogenação. Entretanto, foi observado que os hidretos se mantiveram alinhados para direção longitudinal do tubo, conforme encontrado no primeiro carregamento gasoso (48h).

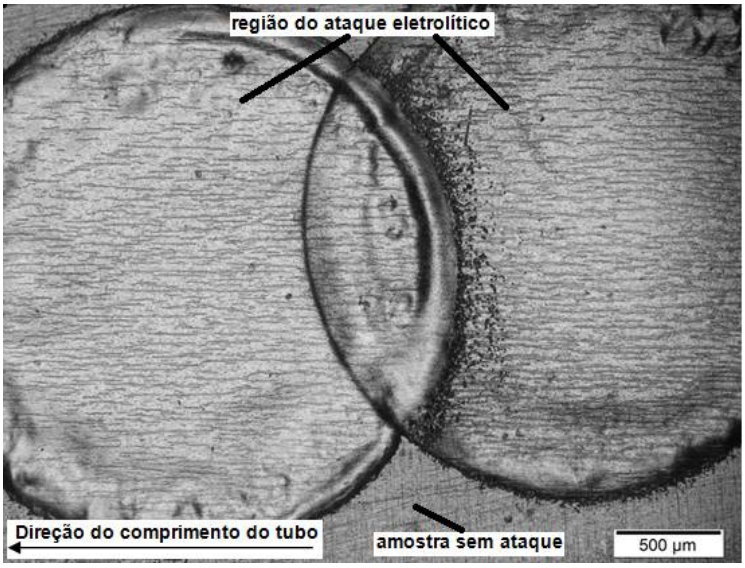


Figura IV. 2 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo hidrogenada 96h, medida no plano longitudinal da superfície externa, com aumento de 500X. Observação de hidretos alinhados na direção longitudinal.

Para liga Zirlo hidrogenada 72 horas, a análise da região seção transversal, possibilita observar como foi a distribuição dos hidretos através da espessura do tubo, figura IV. 3. Na imagem 1 (desta figura), os hidretos apresentaram uma orientação diversificada. Esta distribuição é melhor observada na imagem 2, que é uma ampliação da imagem 1. O segmento de reta "**a**" indica que os hidretos próximos da superfície interna do tubo apresentaram um alinhamento circunferencial, ao contrário do que ocorreu com os hidretos localizados no centro da espessura (indicado pelo segmento de reta "**b**"), que apresentaram alinhamento radial.

Do centro da espessura para a superfície externa são observadas outras duas distribuições de hidretos. Uma junto à superfície externa e outra entre esta posição e o centro da espessura. Para primeira posição citada, os hidretos apresentaram uma distribuição radial e muita das vezes com seu início na própria superfície. Para a segunda posição, entre o centro da espessura e o diâmetro externo, eles apresentaram uma distribuição circunferencial com uma tendência ao alinhamento radial.

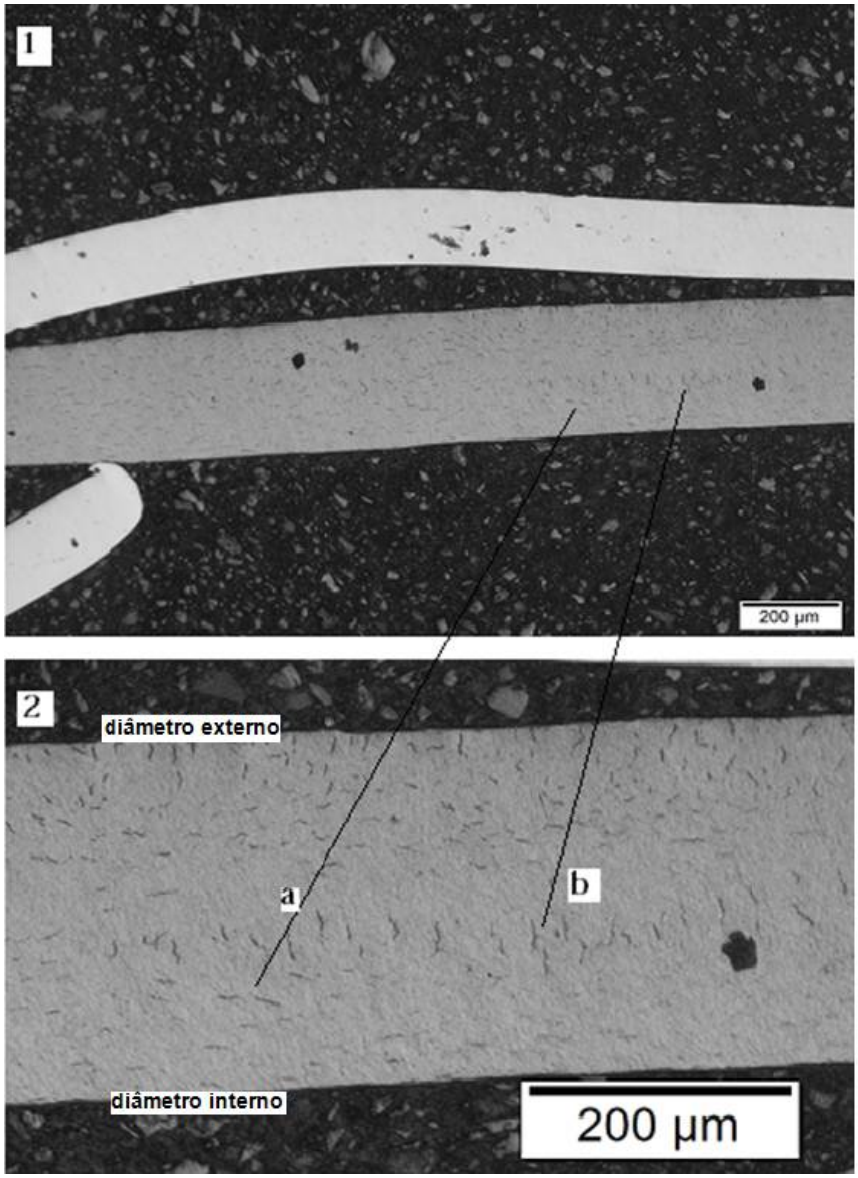


Figura IV. 3 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo, hidrogenada 72h. 1) Plano da seção transversal com aumento de 500X. 2) Ampliação e detalhe da figura 1, indicando no segmento de reta "**a**" hidretos circunferenciais e segmento de reta "**b**" hidretos radiais.

Na análise da amostra de Zirlo hidrogenada 96h e medida no plano da seção transversal do tubo, foram observadas duas distribuições de hidretos em quatro regiões. Uma região junto à superfície interna do tubo, outra no centro da espessura, uma entre o centro da espessura e a superfície externa, e outra próxima da superfície externa, como mostra a figura IV. 4 na imagem 1. Nesta figura, temos na imagem 2 a ampliação da imagem 1, com os segmentos de retas **a** e **b** indicando os dois tipos de alinhamento dos hidretos.

Nesta análise os resultados se mostraram similares aos obtidos para o tempo de hidrogenação de 72h, porém com uma concentração maior de hidretos. No segmento de reta **a** observamos

hidretos circunferenciais, onde alguns apresentam uma tendência ao alinhamento radial. Para o segmento de reta **b**, a amostra apresentou hidretos orientados radialmente. Estas distribuições foram encontradas nas regiões próximas à superfície externa e no centro da espessura do tubo (hidretos com alinhamento radial), e na superfície interna e na região entre o centro da espessura e a superfície externa (hidretos com alinhamento circunferencial).

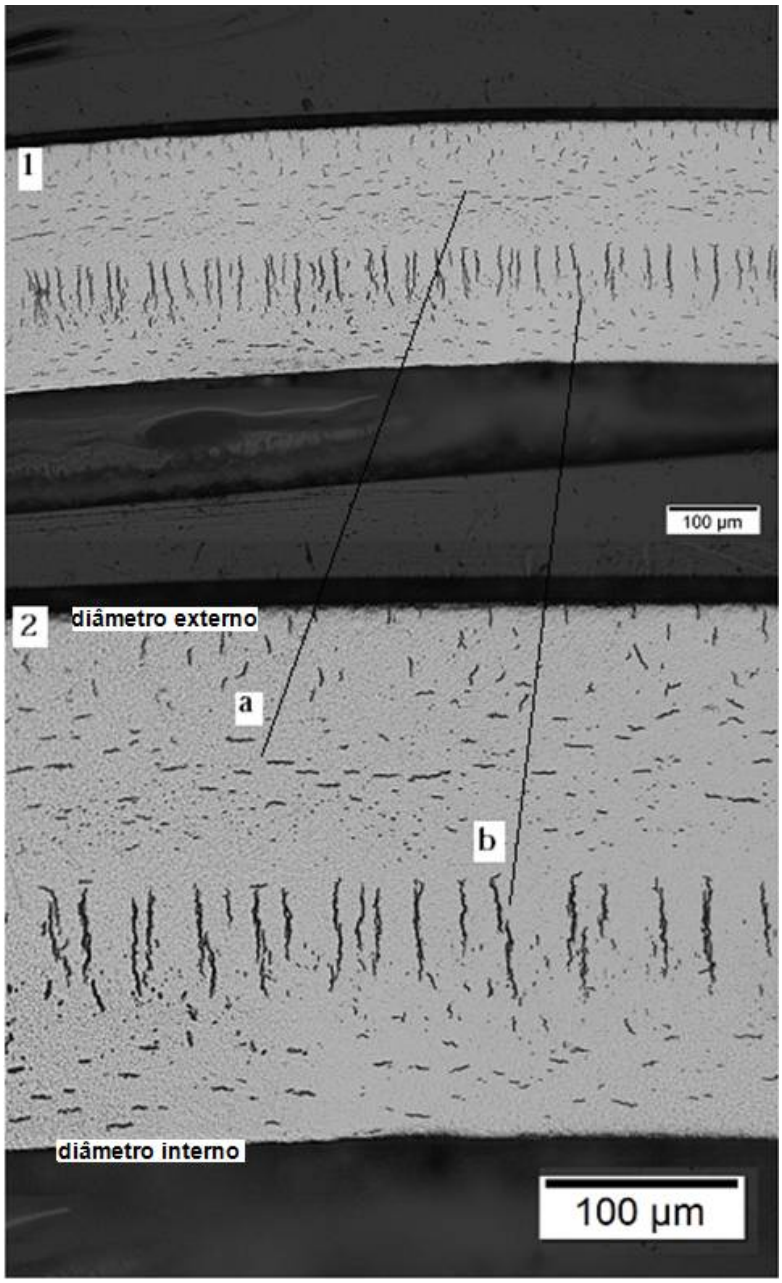


Figura IV. 4 - Observação por microscopia ótica da liga Zirlo hidrogenada 96h. 1) Plano da seção transversal com aumento de 500X. 2) Ampliação e detalhe da imagem 1, indicando no segmento de reta **a** hidretos circunferenciais e no segmento de reta **b** com hidretos radiais.

Na análise da região longitudinal da espessura do tubo de Zirlo hidrogenado 96h, foi observada uma maior população de hidretos junto à superfície externa. A figura IV. 5 mostra como ficou a distribuição destes hidretos. Nesta figura é observado que para a região próxima do centro da espessura os hidretos ficaram mais alongados. Nas proximidades do centro da espessura em direção ao diâmetro externo e do centro da espessura em direção ao diâmetro interno, os hidretos ficaram espalhados e com uma orientação para direção circunferencial. Junto à superfície interna do tubo não foi encontrada uma concentração de hidretos significativa, entretanto, para a superfície externa do tubo formou-se uma camada compacta de hidretos com orientação circunferencial.

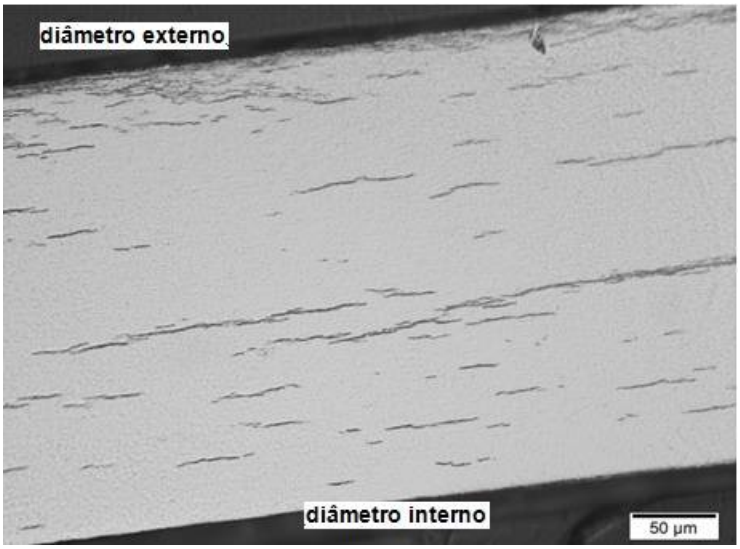


Figura IV. 5- Observação por microscopia ótica da liga Zirlo, hidrogenada 96h. Seção longitudinal e aumento de 200X.

IV. 2 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

Para análise da microestrutura foram geradas micrografias obtidas por MEV, onde a direção longitudinal do comprimento dos tubos está paralela à direção horizontal das imagens. Neste ensaio foram analisadas as ligas de Zirlo (como recebida) e M5 hidrogenada por 96 horas (sem o ataque para revelar hidretos).

A liga Zirlo, como recebida, apresentou microestrutura de grãos alongados na direção de laminação (ou longitudinal), conforme mostra a figura IV. 6 e IV. 7.

Para a liga de M5 a microestrutura apresentou uma distribuição próxima a uniforme de grãos e pode ser observada nas figuras IV. 8 e IV. 9.

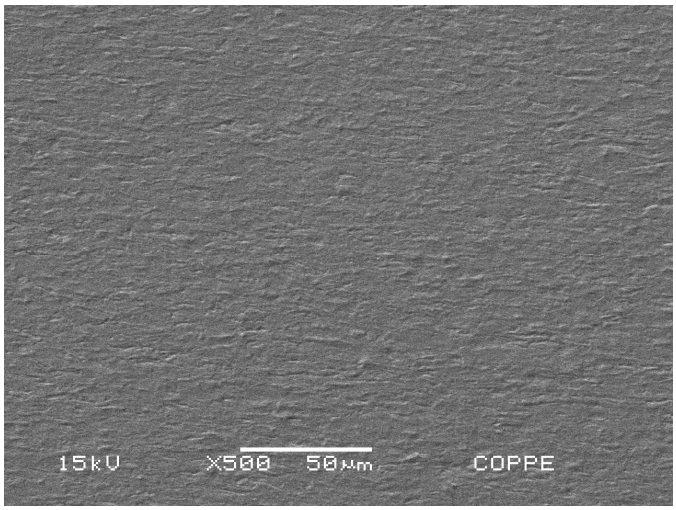


Figura IV. 6 - Observação por MEV, amostra de Zirlo como recebida e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 500X.

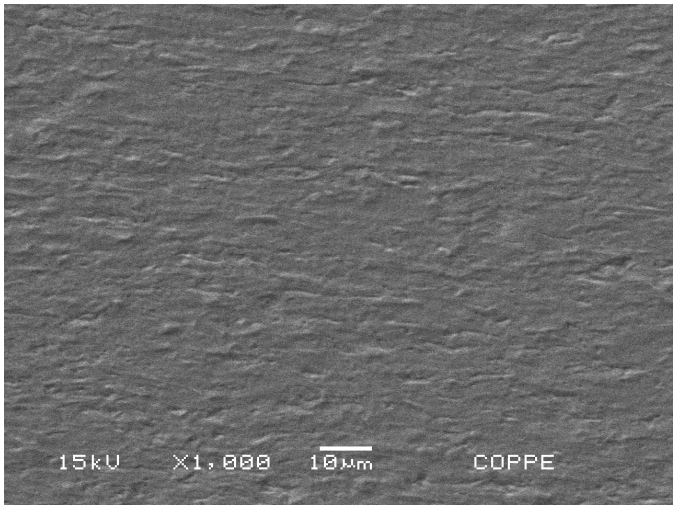


Figura IV. 7 - Observação por MEV, amostra de Zirlo e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 1000X.

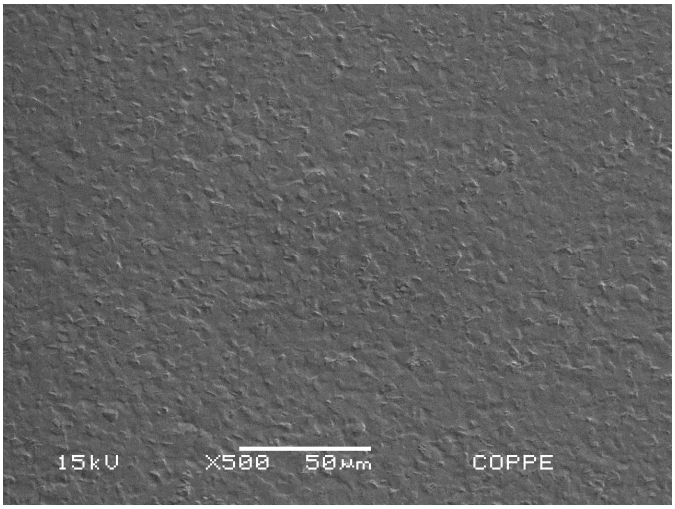


Figura IV. 8 - Observação por MEV, amostra de M5 hidrogenada 96 horas e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 500X.

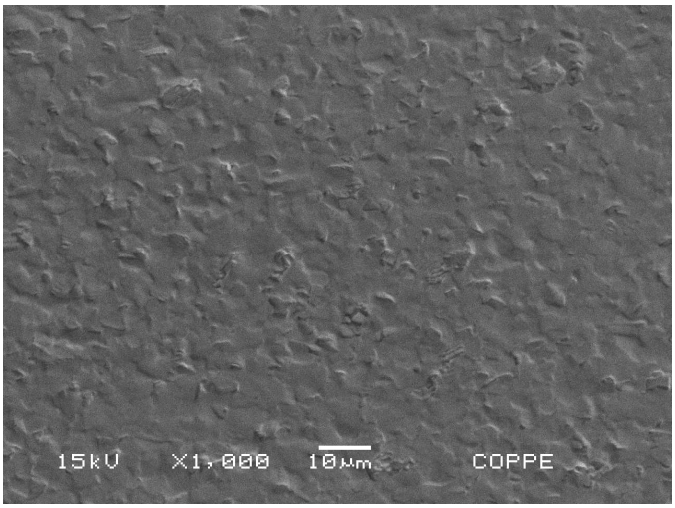


Figura IV. 9 - Observação por MEV, amostra de M5 hidrogenada 96 horas e medida na seção longitudinal da superfície externa. Aumento de 1000X.

IV. 3 Textura Cristalográfica por Difração de Raios-X

Observando o ábaco de indexação apresentado na figura III. 12 e que obedece a orientação no sistema de ROE, percebe-se que em todas as seções de φ constante do espaço de Euler o plano basal está representado na primeira linha vertical. É interessante destacar que neste ábaco, os planos paralelos à superfície dos tubos, são representados por linhas verticais e as direções que pertencem a ele, e que são paralelas ao eixo axial, são pontos superpostos as linhas. Dentro desta perspectiva, pode-se afirmar que o desejável é obter uma grande densidade de isolinhas paralelas a primeira linha vertical do ábaco. Quanto maior a densidade de linhas, nesta situação, mais intensa é a presença de planos basais paralelos à superfície dos tubos.

Para avaliação das respectivas texturas foram analisadas amostras da liga Zirlo e M5 nas condições como recebidas e hidrogenadas em diferentes intervalos de tempos. Para as amostra como recebidas suas Funções de Distribuição de Orientação (FDOC) foram calculadas nas regiões do diâmetro externo, no centro da espessura e junto ao diâmetro interno. Para as ligas hidrogenadas suas texturas foram avaliadas no diâmetro externo e interno, porém no caso particular da liga de M5 (hidrogenada 96 horas) ela foi medida na espessura e no diâmetro interno.

Na liga Zirlo, como recebida, foram medidas as texuras das amostras denominadas Z1, figura IV. 10 (pertencente ao diâmetro externo do tubo), Z2 (no centro da espessura) figura IV. 11, e Z3 (junto ao diâmetro interno), figura V. 12. A Tabela IV. 1 mostra um resumo dos principais componentes de textura encontrados na liga de Zirlo. Nela foram observados que os resultados das FDOC, mostram um máximo de intensidade, medida para o polo basal, de nível 5 no componente (0001) <2-1-10>, localizado junto ao diâmetro externo e intensidade máxima de nível 4 para os componentes (0001) <10-10> (no centro da espessura) e (0001) <2-1-10> (no diâmetro interno). Embora do ponto de vista de fragilização por hidrogênio deseja-se maiores níveis de intensidades para o componente basal (0001) <utvw>, principalmente na região dos diâmetros externo e interno, o maior nível de intensidade foi encontrado para os componentes (-1013) <1-210> e (-2023) <1-210> alcançando o valor de nível 7 para as regiões dos diâmetros interno e externo, respectivamente.

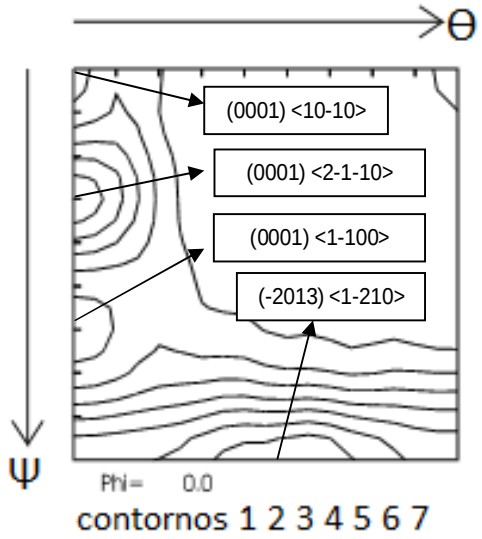


Figura IV. 10 - FDOC calculada no diâmetro externo do tubo de Zirlo, como recebido (Z1).

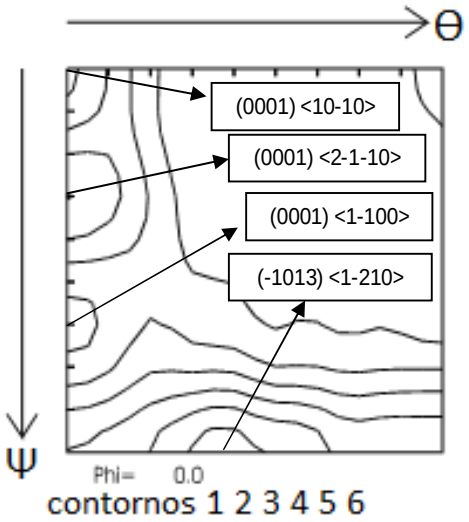


Figura IV. 11 - FDOC calculada nas proximidades do centro da espessura da parede do tubo de Zirlo, como recebido (Z2).

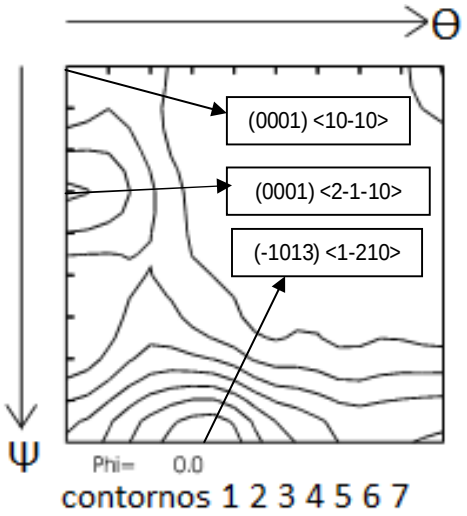


Figura IV. 12- FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de Zirlo, como recebido (Z3).

As amostras de Zirlo hidrogenadas por 48 horas e medidas nos diâmetros externo (figura IV. 13) e interno (figura IV. 14), apresentaram intensidade máxima 4 para o polo basal (0001) <2-1-10> e níveis 7 e 5, para os componentes (-1013) <1-210> e (-2023) <1-210>, na respectiva ordem dos diâmetros mencionados.

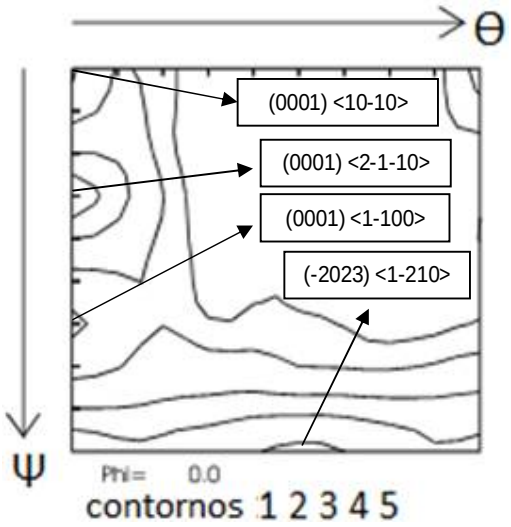


Figura IV. 13 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de Zirlo, hidrogenado 48h (Z481).

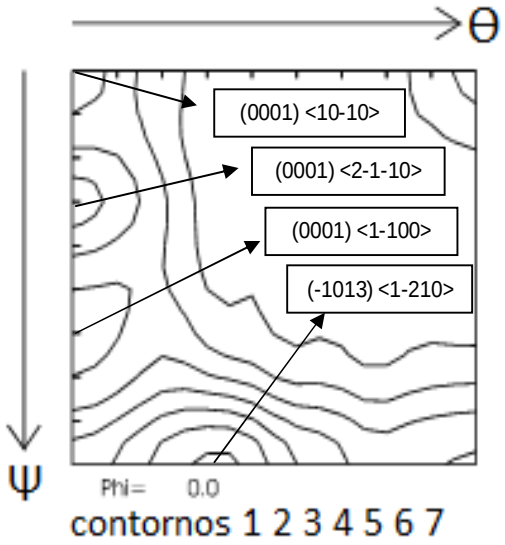


Figura IV. 14 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de Zirlo, hidrogenado 48h (Z483).

No carregamento gasoso de 72 horas, foram observados os componentes basais (0001) <2-1-10> e (0001) <1-100> com os maiores níveis (3 e 4), porém os polos (-1013) <1-210> e (-2023) <1-210> foram os mais intensos atingindo o nível 5, na mesma ordem dos diâmetros interno e externo, figuras V. 15 e V. 16.

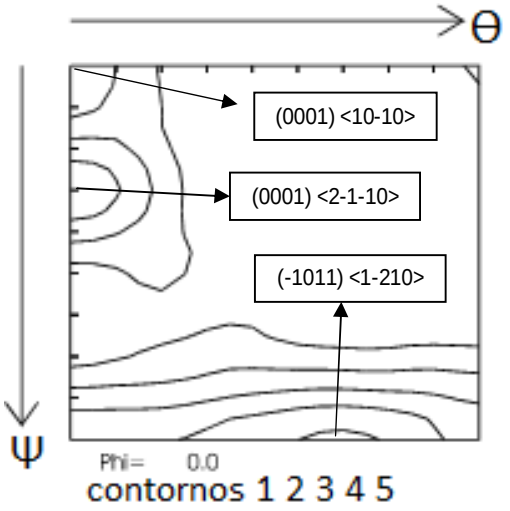


Figura IV. 15 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de Zirlo, hidrogenado 72h (Z721).

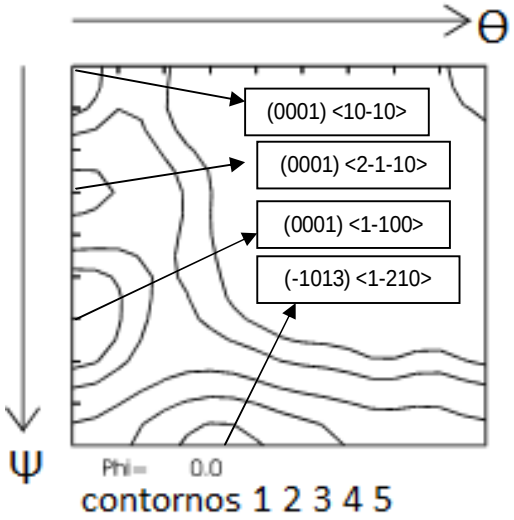


Figura IV. 16 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de Zirlo, hidrogenado 72h (Z723).

Na Tabela IV.1 são mostrados os principais componentes de textura observados para liga Zirlo, juntamente com suas intensidades.

Tabela IV. 1: Principais componentes de textura observados na liga Zirlo.

Material	**φ=0°**	Θº(valores aproximados)	Ψº(valores aproximados)	Intensidade
Z1	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (0001) <1-100> (-2023) <1-210>	0 0 0 52	0 30 60 90	2 5 2 7
Z2	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (0001) <1-100> (-1013) <1-210>	0 0 0 32	0 30 60 90	4 3 2 6
Z3	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (-1013) <1-210>	0 0 32	0 30 90	1 4 7
Z481	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (0001) <1-100> (-2023) <1-210>	0 0 0 52	0 30 60 90	3 4 2 5
Z483	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (0001) <1-100> (-1013) <1-210>	0 0 0 32	0 30 60 90	2 4 3 7
Z721	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (-1011) <1-210>	0 0 52	0 30 90	2 3 5
Z723	(0001) <10-10> (0001) <2-100> (0001) <1-1-10> (-1013) <1-210>	0 0 0 32	0 30 60 90	2 3 4 5

No caso das amostras da liga M5, suas texturas foram avaliadas nas condições como recebida (figuras IV. 17; IV. 18 e IV. 19) e hidrogenadas nos tempos de 48 horas (figuras IV. 20 e IV. 21), 72 horas (figuras IV. 22 e IV. 23) e 96 horas de ensaio de hidrogenação (figuras IV. 24 e IV. 25). Para a liga como recebida foram analisadas três regiões através da espessura e nas amostras hidrogenadas elas foram analisadas nos diâmetros externo e interno, porém a liga hidrogenada 96 horas possui uma análise no diâmetro interno e outra na região da espessura.

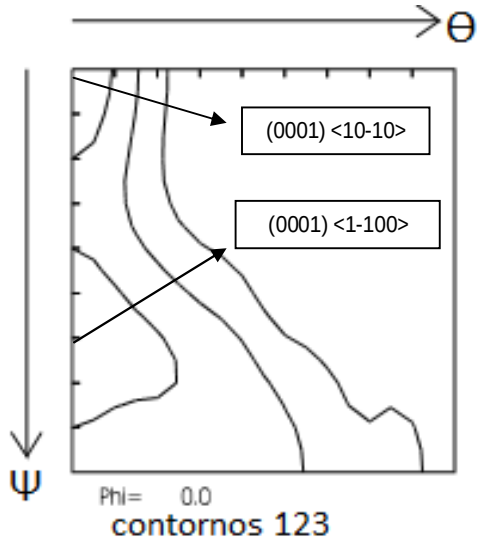


Figura IV. 17 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de M5, como recebido (M1).

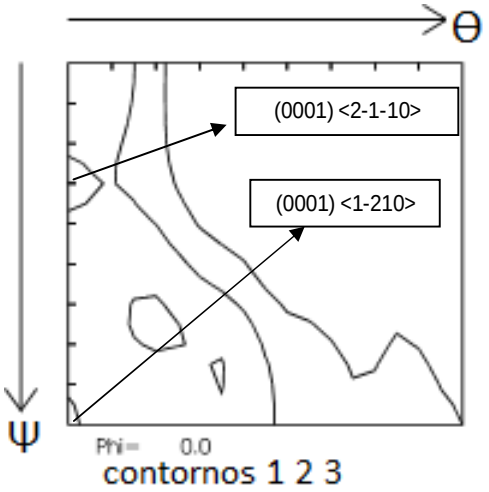


Figura IV. 18 - FDOC calculada nas proximidades do centro da espessura da parede do tubo de M5, como recebido (M2).

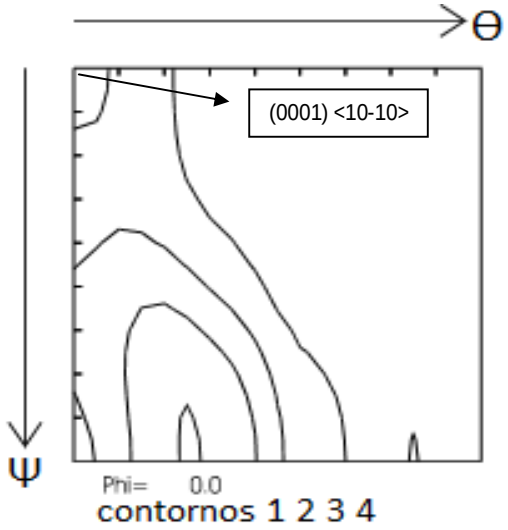


Figura IV. 19 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, como recebido (M3).

Os resultados da liga como recebida, apresentou seu maior nível de intensidade nos polos basais (0001) <10-10>,(0001) <1-100> e (0001) <2-1-10>, (0001) <1-210>, todos com o valor de nível 3 (medido no diâmetro externo e no centro da espessura) e nível 2 para a região do diâmetro externo no componente (0001) <10-10>.

Nos resultados da liga hidrogenada em diferentes tempos, também não foram encontrados fortes componentes de textura. Nas ligas hidrogenadas por 48, 72 e 96 horas e medidas na região do diâmetro externo, o maior nível de intensidade encontrado de um componente basal, apresentou nível máximo 3. Sendo este resultado para o componente (0001) <utvw> para liga hidrogenada por 48 horas e (0001) <2-1-10>, (0001) <10-10> no tempo de 72 horas.

Para a liga hidrogenada por 96 horas o componente com nível mais intenso foi o (0001) <1-210>, calculado na região da espessura e apresentou nível 3. Entre todas as ligas de M5 analisadas, a que apresentou o maior valor de intensidade foi a liga hidrogenada por 72 horas, calculada na região do diâmetro interno, apresentando nível máximo 6 para o polo (-1013) <1-210>.

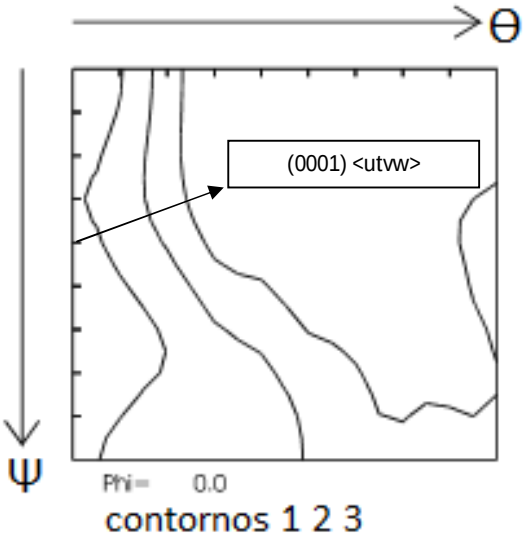


Figura IV. 20 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de M5, hidrogenado 48h (M481).

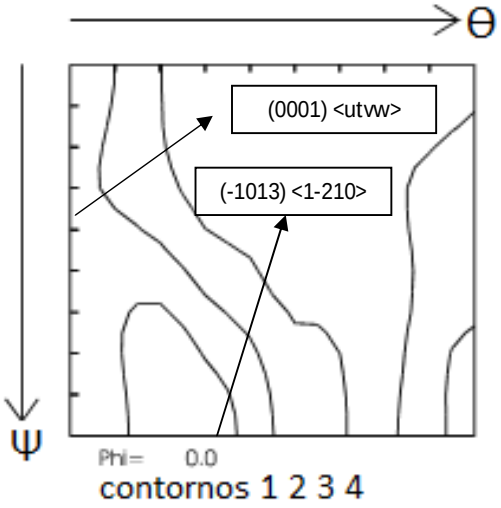


Figura IV. 21 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, hidrogenado 48h (M483).

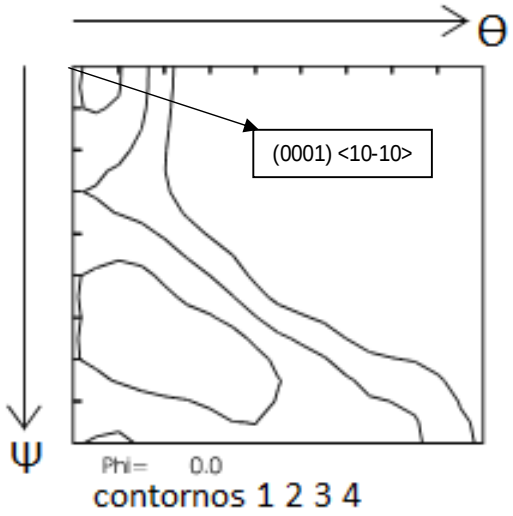


Figura IV. 22 - FDOC calculada nas proximidades da superfície externa do tubo de M5, hidrogenado 72h (M721).

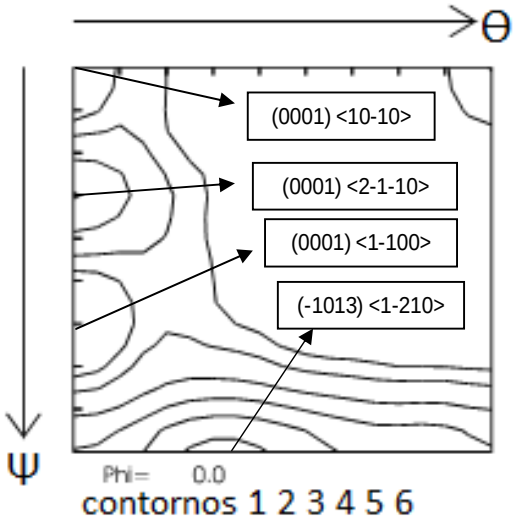


Figura IV. 23 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, hidrogenado 72h (M723).

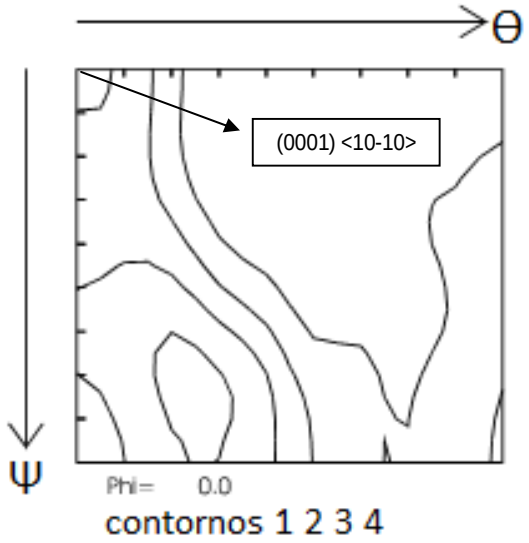


Figura IV. 24 - FDOC calculada nas proximidades da espessura do tubo de M5, hidrogenado 96h (M962).

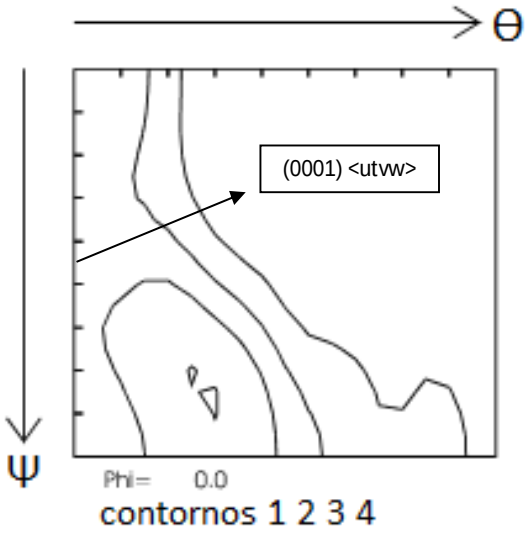


Figura IV. 25 - FDOC calculada nas proximidades da superfície interna do tubo de M5, hidrogenado 96h (M963).

A Tabela IV. 2, mostra em síntese como ficaram distribuídos os componentes de textura da liga M5 e suas respectivas intensidades.

Tabela IV. 2: Principais componentes de textura observados na liga M5.

Material	**φ=0°**	Θº(valores aproximados)	Ψº(valores aproximados)	Intensidade
M1	(0001) <10-10> (0001) <1-100>	0 0	0 60	3 3
M2	(0001) <2-1-10> (0001) <1-210>	0 0	30 90	3 3
M3	(0001) <10-10>	0	0	2
M481	(0001) <utvw>	0	0-90	3
M483	(0001) <utvw> (-1013) <1-210>	0 32	0-90 90	2 3
M721	(0001) <10-10>	5	5	3
M723	(0001) <10-10> (0001) <2-1-10> (0001) <1-100> (-1013) <1-210>	0 0 0 32	0 30 60 90	2 3 2 6
M962	(0001) <10-10>	0	0	3
M963	(0001) <utvw>	0	0-90	2

Capítulo V – Discussão dos Resultados

As análises de microscopia ótica feitas na superfície externa do tubo através da direção longitudinal mostraram que para a liga Zirlo, hidrogenada por 48 horas, os hidretos apresentaram um alinhamento preferencial ao longo do seu comprimento. Este alinhamento dos hidretos através da direção longitudinal também foi observado por Gabriel (2011) em análises de microscopia ótica da mesma liga de Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) utilizada neste trabalho, hidrogenada por 48 horas, a 320 ºC e sob pressão de 2 bar.

Nas análises realizadas sob a condição do carregamento gasoso de hidrogênio por 96 horas a relação de alinhamento dos hidretos foi similar à obtida por 48 horas, porém com uma quantidade maior de hidretos na matriz. Este aumento da população de hidretos, com maiores tempos de exposição ao hidrogênio, contribui negativamente para a resistência mecânica da liga, algo que foi constatado em ensaios de tração realizados por, da Silva (2009) em liga de zircônio com mesma composição química da utilizada neste trabalho. Em seu trabalho a autora mostrou a influência do aumento do tempo de carregamento gasoso de hidrogênio na perda de propriedades mecânicas do material, o que levou o material a sofrer uma fratura frágil.

Nos resultados obtidos por, da Silva (2009) e Gabriel (2011), em condições próximas as de operação do reator nuclear e com carregamentos gasosos de hidrogênio nos tempos de 48h 72h e 96 horas mostraram que o aumento do tempo de hidrogenação potencializa os efeitos deletérios causados pelo hidrogênio no material. Como resultado ocorre à diminuição da vida útil do material quando este é colocado em serviço. Os autores encontraram para liga Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) hidrogenada por 72 horas, a formação de uma camada compacta de hidretos a qual resultou na perda significativa da ductilidade. Seus resultados também mostraram que a distribuição de hidretos ficou totalmente orientada para a direção longitudinal do comprimento do tubo, obedecendo à microestrutura deformada da matriz.

Diferentemente dos resultados elencados anteriormente, neste trabalho, nas análises da liga Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe), hidrogenada por 72 horas, foram encontradas duas orientações de hidretos em quatro regiões através da espessura da amostra. Estas orientações foram radiais para regiões junto à superfície externa da amostra e no centro da espessura, e circunferenciais para as regiões próximas da superfície interna e entre a superfície externa e o centro. A explicação desta heterogeneidade na distribuição dos hidretos pode estar relacionada com a deformação realizada na amostra durante seu processo de planificação. Tenckhoff (1982) e Kocks (1998) realizaram trabalhos avaliando a relação de deformações na espessura

da parede em tubos de ligas de zircônio com a orientação do polo basal. Eles relacionaram a orientação encontrada no tubo através da taxa da deformação radial e a da taxa de deformação tangencial, adquiridas ao longo da espessura da parede do tubo. No caso das amostras analisadas neste trabalho, como no processo de planificação das amostras são impostas deformações ao longo de sua espessura da parede, os efeitos das tensões impostas na região próxima ao diâmetro externo e na região próxima ao diâmetro interno, podem ter influenciado a textura e consequentemente a orientação dos hidretos no material. Uma síntese dos resultados das relações entre as deformações radial e tangencial, nas regiões do diâmetro interno e externo de um tubo de liga de zircônio, foi apresentada por Tenckhoff (1988). Com base em suas análises, as relações entre as deformações resultantes no diâmetro interno e externo com as figuras de polo direto geradas para o polo (0002), podemos supor qual a orientação o material possui, relacionando a orientação dos hidretos com a orientação do polo basal da matriz (uma vez que os hidretos crescem com orientação (0002) <utvw>). Assim nas regiões onde os hidretos estão orientados radialmente o polo basal da matriz de zircônio terá esta orientação. O mesmo deve acontecer para as regiões em que os hidretos apresentaram orientação tangencial, ou uma orientação intermediária entre a radial e tangencial, ou seja, a matriz também se apresentará com essa orientação no seu polo basal.

Conforme considerado anteriormente e com base nos estudos de orientação de hidretos proposto por Huang (1991) os hidretos nas ligas de zircônio crescem com a orientação (0002) <utvw>, ou seja, no plano basal e numa direção qualquer. Observando as orientações dos hidretos na figura IV. 3 é possível compreender como o polo basal ficou distribuído na matriz zircônio da amostra. Ora alinhando radialmente (para os hidretos com esta orientação) e ora alinhados circunferencialmente, com hidretos paralelos à superfície do material.

Comparando a amostra hidrogenada por 72 horas, medida no plano longitudinal da espessura, com a amostra hidrogenada 96 horas, figuras IV. 3 e IV. 4, foi possível observar que as distribuições de hidretos permaneceram com a mesmas orientações, porém com uma concentração maior. Na figura IV. 4 os hidretos apresentaram uma orientação radial, junto à superfície externa e no centro, porém na região próxima da superfície externa esta orientação mostrou uma tendência de alinhamento para direção radial. Esta tendência de alinhamento pode estar relacionada com o tempo do ensaio de hidrogenação e foi observado por Chu (2007), onde ele observou através de ciclos de recozimento realizados em liga de zircônio hidretadas, que partindo de uma orientação de hidretos circunferências ao final de determinados números de ciclos de recozimento todos os hidretos modificam sua orientação circunferencial para a orientação radial.

Os resultados obtidos para o plano longitudinal da espessura da liga de 72h de carregamento foram similares aos resultados encontrados por da Silva (2009) e Gabriel (2011),

porém com uma camada de hidretos formada junto ao diâmetro externo, ao invés de junto ao diâmetro interno.

Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura mostram que para a liga, de M5 a microestrutura é próxima da equiaquixial. No entanto para liga de Zirlo a microestrutura encontrada é deformada, sendo esta alongada através da direção de laminação. Resultados de análises por MET obtidos por Gabriel (2011), não encontram uma relação direta entre a orientação dos hidretos e o contorno de grão para a liga M5, ou seja, a orientação dos hidretos não esta relacionada com a microestrutura. Entretanto para a liga de Zirlo, a orientação dos hidretos foi associada à microestrutura deformada do material, apresentando hidretos alongados na direção de laminação.

Para as medidas de textura cristalográfica, o conjunto dos resultados obtidos nas FDOC das ligas de Zirlo e M5 (para as amostras como recebidas) as maiores intensidades apareceram para as orientações (0001) <10-10>; (0001) <2-1-10>, (-1013) <1210> e (2023) <1-210>. Resultados obtidos por HUANG e MILLS (1991) mostraram que do ponto de vista de controle do crescimento dos hidretos a orientação cristalográfica desejável é a {0001} <uvtw>. Focando a observação deste componente de textura ({0001} <uvtw>), para as amostras analisadas próximo à superfície externa dos tubos, foi possível observar os maiores valores de intensidades nos tubos da liga de Zirlo. Esta liga apresentou nível máximo 5, isto é, esta orientação está presente nesses tubos com intensidade 5 vezes maior que num tubo sem textura. Para as amostras da liga de M5, analisadas na mesma região descrita anteriormente, o componente de textura {0001} <uvtw> também está presente, porém com menor intensidade, nível 3.

Conforme observado no trabalho de TENCKHOFF (1988) existe uma variação dos gradientes de textura através da espessura da parede dos tubos e nos resultados encontrados neste trabalho, esta variação se apresentou menos significante no conjunto das amostras da liga de M5. Porém para as amostras da liga Zirlo, como recebida e hidrogenada, os resultados apresentaram maiores variações e um número maior de componentes.

Nas análises das FDOC da liga Zirlo, como recebida, foram encontradas intensidades variando de 1 (para (0001)<10-10> em Z3) a 7 (para (-2023)<1-210> em Z1 e (-1013)<1-210> em Z3), nos polos das regiões externa e interna atingiram e para a região da espessura encontramos o máximo de 6, para o polo (-1013)<1-210> em Z2. Para a liga hidrogenada 48h foram encontradas as intensidades máximas 7 em (-1013)<1-210> (em Z483) na região da superfície interna e 5 para o polo (-2023)<1-210> (em Z481) na região da superfície externa. Para o tempo de carregamento gasoso de 72h foi encontrado o nível máximo 5 nos

componentes (-1011)<1-210> (em Z721) e (-1013)<1-210> (em Z723), para as regiões externa e interna do tubo, respectivamente.

A liga de M5, como recebida, variou as intensidades de 2 a 3, apresentando intensidade 3 nos pólos (0001)<10-10>, (0001)<1-100> da superfície externa (M1) e nos polos (0001)<10-10>, (0001)<1-210> na região do centro da espessura (M2), e nível 2 em (0001)<10-10> para região do diâmetro interno (M3). Para o carregamento de hidrogênio de 48h, as FDOC apresentaram níveis 3 em (0001)<utvw> para região externa (M481) e 2 para superfície interna para (0001)<utvw> em M483. No carregamento de 72 horas os níveis variaram de 2 a 6, apresentando nível 3 no polo (0001)<10-10> em M721 e seu maior nível na superfície interna do tubo no pólo (-1013)<1-210> em M723. Na hidrogenação de 96 horas o espécime foi analisado na região do centro da espessura e na superfície interna, ambas com níveis de intensidades 3 e 2, para os componentes (0001)<10-10> em M962 e (0001)<utvw> em M963.

Foi possível observar que para a liga Zirlo, os resultados de textura, de todas as amostras, os componentes mais intensos foram os (-1013) <1-210> e (-2023) <1-210> apresentando menores intensidades nos componente basais. No caso da liga M5 o componente basal,de modo geral, se manteve com nível 3 nas seções de φ constante.

Como mostrado nos trabalhos de MASSALSKI (1997) e OSKARSSON, M (2000), o efeito degradante dos hidretos ocorre devido ao contato do material com o ambiente corrosivo da atmosfera interna do reator. Assim eram esperadas maiores intensidades do componente {0001} <uvtw>, preferencialmente na região da superfície externa dos tubos, pois esta região contribui mais acentuadamente na preservação da vida útil dos tubos quando estes são colocados em serviço.

Capítulo VI – Conclusões

Amostras recebidas na forma de tubos idênticos aos utilizados no elemento combustível de reatores nucleares e produzidos com as ligas zircônio Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe) e M5 (Zr-1Nb), foram analisadas através da técnica de difração de Raios-x para medição e cálculo das respectivas texturas cristalográficas. Estas avaliações foram realizadas para 3 posições através da espessura do tubo: próximo à superfície externa; ao centro da espessura e junto à superfície interna.

Para uma análise do efeito dos hidretos na textura destes materiais, amostras foram submetidas a carregamentos gasosos de hidrogênio por períodos de 48,72 e 96 horas, com pressão e temperatura próximas as utilizadas na operação de reatores nucleares.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura mostraram que a liga de Zirlo apresentou uma microestrutura deformada com grãos alongados na direção de laminação.

Ao contrário do obtido anteriormente a liga de M5 apresentou uma distribuição de grãos próxima da uniforme e equiaxial. Como encontrado na literatura, a orientação dos hidretos está ligada à sua microestrutura, assim, devido à microestrutura encontrada na liga de Zirlo existe uma tendência de crescimento de hidretos alongados na direção de laminação, onde, quanto maior a exposição ao hidrogênio maior será o tamanho do hidreto formado. Para a liga M5 os hidretos também deverão crescer com o aumento do carregamento gasoso, porém apresentando uma distribuição de orientação mais dispersa na matriz.

Resultados da Função de Orientações Cristalográficas, avaliadas em diferentes regiões das amostras, como recebidas e hidrogenadas, mostraram que em todos os casos foi encontrada o componente de textura {0001} <utvw>, que auxilia o controle da fragilização dos tubos devido à formação de hidretos de zircônio. Entretanto a liga que apresentou uma textura mais adequada para aplicações de natureza nuclear foi a liga Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe).

Referências Bibliográficas

A.I.L Santana, G.A.C. branco, C.M.B. Bacaltchuk, D.S. Santos e L.P.M Brandão, "Textura Cristalográfica de um Tubo de Liga de Zircônio Produzido por Laminação a Frio", Anais do 20º CBECIMAT, p.6627-6634, Joinville, 2012.

ALLEN, V, M; PREUSS, M.; ROBSON, J, D; e COMSTOCK, R, J; "Evolution Of Texture In Zirconium Alloy Tubing During Processing", Proceedings of ICOTOM 14, Leuven, Belgium, 2005.

AZAMBUJA, M. M., "Efeitos do Hidrogênio em Ligas de Zircônio utilizadas em Reatores Nucleares". Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

BALLINGER, R.G., Lucas, G.E., Pelloux, R.M., 1984. "The Effects of Plastic Strain on the Evolution of Crystallographic Texture in Zircaloy-2". Journal of Nuclear Materials 126, 53.

BRANDÃO, L. P.M.; "Textura e Propriedades Mecânicas da Liga Zircaloy-4", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

CHARIT, I. e MURTY, K.L., "Creep Behavior of Niobium-Modified Zirconium Alloys". Journal of Nuclear Materials, v.374, pp. 354-363, 2008.

CULLITY, B.D. "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 3ª ed., Sidney , 1967.

da SILVA, K. R. F. "Interação do Hidrogênio com a Microestrutura de Ligas de Zircônio Usadas Em Reatores Nucleares". Dissertação de M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

DILLAMORE, I.L., Roberts, W.T., 1965. "Preferred Orientations in Wrought and Annealed Metals". Metals Reviews 10, 271.

DNPM/SEDE, "ZIRCÔNIO"; Sumário mineral 2008, Disponível em:<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/zirconio.pdf>, Acesso em: 11/09/2014

GABRIEL, C. W., "Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares", Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

HUANG, F.H e MILLS, W.J.; "Delayed Hydride Cracking Behavior for Zircaloy-2 Tubing", Metalurgical Transactions, vol.22A, pp. 2049-2060, 1991.

J.S.KALLEND, "Quantitative Analysis of Texture Data", Doctoral Thesis, University of Cambridge, November 1970.

KALLEND, J. S. U. F. KOCKS, C. N. TOMÉ and H.-R. WENK "Determination of the Orientation Distribution from Pole Figure Data". In: Texture and Anisotropy. Cambridge, U.K., Cambridge University Press, 1998, p. 102-125.

KIM, S.S.; KWON, S.C. e KIM, S.Y.; "The effect of Texture Variation on Delayed Hydride Cracking Behavior of Zr-2,5%Nb Plate", Journal of Nuclear Materials 273, pp. 52-59, 1999.

K.LINGA MURRTY E INDRAJIT CHARIT**,** "Texture Development and Anisotropic Deformation of Zircaloys", North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-7909, USA, 2005.

KOCKS, U.F.; TOME, C.N. e WENK, H.R.; "Texture, Anisotropy: Preferred Orientation in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties*",* Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

KUMAR, K.M.; VANITHA, C.; SAMAJDAR, I.; DEY, G.K.; TEWARI, R.; SRIVASTAVA, D. e BANERJEE.; "Textural And Microstructural Developments During Fabrication Of Zr-2,5Nb Pressure Tubes", Journal of Nuclear Materials 335, pp. 48,58, 2004.

LELIEVRE, G, 1998, "Etude du Role des Precipités Intermetalliques dans L'Absorption D'Hydrogène lors de La Corrosion Aqueuse D' Alliages de Zirconium", Tese de D.Sc., Université Joseph Fourier, Grenoble, França.

MAHMOOD, S.T., 1989. "Anisotropic Plastic Deformation, Formability and Crystallographic Texture of Zircaloy-4 Sheet", PhD Thesis, North Carolina State University, Raleigh, NC, USA.

MASSALSKI, T. B.; "Binary Alloy Phase Diagrams", Second Edition, ASM International, 1997.

MONTMITONNET, P.; LOGÉ, R.; HAMERY, M.; CHASTEL, Y.; DOUDOUX, J-L. e AUBIN, J-L; "3D Elastic-Plastic Finite Element Simulation of Cold Pilgering of Zircaloy Tubes", Journal of Materials Processing Techonology 125-126, pp. 814-820, 2002.

MULOT, S.; HAQUIM, A.; MONTMITONNET, P. e AUBIN, J-L "A Fully 3D Finite Element Simulation of Cold Pilgering"*,* Journal of Materials Processing Technology 60, pp. 505-512814-820, 2002.

OSKARSSON, M. "Study on the Mechanisms for Corrosion and Hydriding of Zircaloy", Doctoral Thesis, Division of Mechanical Metallurgy, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden, 2000.

PERROTTA, J, A.; "Curso de Introdução à Engenharia do Núcleo de Reatores", INB, Julho de 1999.

PINTO, A.L. "Utilização da Técnica de EBSD em Estudos de Microtextura e Mesotextura", Textura e Relações de Orientação, p. 441-458, 2003.

RAFAEL Cury, "Reatores nucleares de Quarta Geração". Ciência Hoje On-line, 2005**.** Disponível em:<http://www.lutzhoepner.de/uebersetzen/Reatores%20nucleares.htm. >Acesso em 23/09/2013.

R.E.Reed-Hill and R.Abbaschian, **"**Physical Metallurgy Principles"*,* Boston, PWS Publishing Company, 3rd Edition, 1998.

ROE, R.J, "Decription of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials", J.Appl.Phys.36:2024-2044, 1965.

TENCKHOFF, E.; "Deformation Mechanism, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy", ASTM Special Technical Publication – STP 966, pp. 1-77, 1988.

TENCKHOFF, E., 2005*.* "A Review of Deformation Mechanisms, Texture and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium-Base Alloys". Journal of ASTM International 2, 1.

TENCKHOFF, E., 1982. "A Review of Texture and Texture Formation in Zircaloy Tubing, Zirconium in the Nuclear Industry": Fifth Conference, p. 5, ASTM STP 754.

TENCKHOFF, E. in "Zirconium in Nuclear Applications", ASTM STP551, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1974, p. 179.

TENCKHOFF, E; “The Development of the Deformation Texture in Zirconium During Rolling in Sequential Passes”, Metallurgical Transactions, vol 9a, pp.1401-1412, 1978.

THOMSON, C. B. e RANDLE, V., “Fine Tuning’ At Σ3n Boundaries in Nickel”, Acta Materialia, V. 45, N. 12, p. 4909-4916, 1997.

THOMSEN P., LARSSON C., ERICSON L.E., SENNERBY L., LAUSMAA J.,KASEMO B. “Structure of the Interface Between Rabbit Cortical Bone and Implants of Gold, Zirconium and Titanium”, Science: Materials In Medicine 8 653-665 , Journal of Materials, 1997.

WANG, Y.N e HUANG, J.C.; “Texture Analysis in Hexagonal Materials”, Materials Chemistry and Physics 81, pp. 11-26, 2003.

Nuclear Energy Sources (Types) - 3 concepts Disponível em:http://www4.ncsu.edu/~murty/NE509/NOTES/Ch1-matsel.pdf. >Acesso em 15/07/2014.