ANGELO JOSÉ DE OLIVEIRA ZIMMERMANN

**ENCRUAMENTO, RECRISTALIZAÇÃO E
TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE ZIRCÔNIO
PURO E DA LIGA ZIRCALOY-4**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

São Paulo
2014

ANGELO JOSÉ DE OLIVEIRA ZIMMERMANN

**ENCRUAMENTO, RECRISTALIZAÇÃO E
TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE ZIRCÔNIO
PURO E DA LIGA ZIRCALOY-4**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Angelo Fernando Padilha

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 21 de janeiro de 2014.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Zimmermann, Angelo J. O.

Encruamento, Recristalização e Textura Cristalográfica de Zircônio Puro e da Liga Zircaloy-4/ Angelo José de Oliveira Zimmermann. – ed. rev. – São Paulo, 2014.

191 p.

Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Engenharia metalúrgica. 2. Ensaios da estrutura dos materiais.
3. Materiais nucleares. I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
II. t.

AGRADECIMENTOS

À Margarita Rosa Bobadilla Zimmermann, minha esposa amada, pelas palavras de incentivo e disposição de tempo para auxiliar-me nos desafios diários.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela oportunidade em desenvolver este trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo, pelo apoio financeiro sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, pela compreensão e paciência nos momentos decisivos, pelas discussões e pela orientação correta durante toda a realização deste trabalho.

Aos componentes da Banca que muito contribuíram com sugestões e críticas que engrandeceram este trabalho.

Aos colegas de trabalho e técnicos dos laboratórios do Departamento, pela atenção, pelos ensinamentos, e pelo auxílio na análises de resultados, que tanto contribuíram para o êxito do trabalho.

Um muito obrigado especial para os que me receberam de forma sincera e simpática em instituições que possuíam os recursos necessários para a realização desta tese: Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo na UEPG; Dra. Maysa Terada no LNNano-LNLS, Msc. Denise Adorno Lopes no CTMSP-ARAMAR; Dra. Darlene Ranzini e o técnico Maurício, no CTMSP-2; Prof. Dr. Nelson Batista de Lima, no IPEN.

Ao pessoal da PoliGnu e do IME por disponibilizar de forma voluntária um ambiente virtual e salas de aula para que alunos de doutorado como eu tenham a oportunidade de redigir as teses com o uso de $\text{\LaTeX}$ e outros *softwares* livres.

À minha família, pelo apoio incondicional, e a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes e me auxiliaram no andamento deste Doutorado, suportando meu mau humor.

RESUMO

Este trabalho consiste em uma pesquisa experimental comparativa entre o zircônio puro e a liga comercial de aplicação nuclear Zircaloy-4, com ênfase nas características de encruamento, recristalização e textura cristalográfica. Foram utilizadas várias técnicas complementares de análise microestrutural tais como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise química de microrregiões por dispersão de energia de raios X característicos, difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, medidas de dureza e de condutividade elétrica. Para as determinações de microtextura foi utilizado um goniômetro dedicado de raios X.

No estado como recebido, enquanto o zircônio puro apresentava grãos recristalizados com diâmetro médio de aproximadamente $50\text{ }\mu\text{m}$, a liga apresentava granulação alfa em plaquetas grosseiras com diâmetro médio do pré-grão beta de aproximadamente 1,1 mm. Experiências de laminação e a determinação de curvas de limite de redução sem a presença de trincas em função da temperatura mostraram que enquanto o zircônio puro apresentou níveis altos de plasticidade na temperatura ambiente, a liga Zircaloy-4 apresentou baixa ductilidade e muitas trincas. As ductilidades dos dois materiais, especialmente da liga Zircaloy-4, aumentaram significativamente a partir de 300 °C. A 500 °C as ductilidades de ambos são idênticas.

Utilizando-se deformações e recozimentos diferenciados foram obtidas tiras de mesma espessura, com grãos equiaxiais e diâmetros médios de grão de aproximadamente $9\text{ }\mu\text{m}$ para os dois materiais. Os estudos de recristalização revelaram que, enquanto para o zircônio puro a recuperação contribui significativamente para o amolecimento, no caso da liga Zircaloy-4, o amolecimento ocorre quase que exclusivamente por recristalização. As temperaturas de recristalização do zircônio puro foram mais baixas que as da liga. Os átomos de soluto em solução sólida foram responsáveis pelos

dois efeitos concorrentes; aumento da energia armazenada na deformação e aumento da resistência à recristalização.

Além da caracterização microestrutural mencionada, foram realizadas determinações de textura cristalográfica para os dois materiais em diferentes condições. Com relação às texturas de laminação do zircônio puro, para uma mesma temperatura, em cerca de 50% de redução a textura de laminado a frio $\{1\ 1\ \bar{2}\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$ já estava plenamente formada e se alterou muito pouco a partir desta redução, até cerca de 90%. Com o aumento de temperatura de deformação para a mesma redução, a textura de laminado a frio se manteve estável até 300 °C. A amostra de Zircaloy-4 preparada para possuir um tamanho de grão de 9 μm tinha uma textura próxima de $\{0\ 0\ 0\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$, demonstrando que os tratamentos térmicos e mecânicos utilizados para obtenção dessa amostra foram eficientes na redução da textura de laminado a frio $\{1\ 1\ \bar{2}\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$.

Recozimentos com duração de uma hora a 550 e 575 °C, tanto em zircônio puro como na liga Zircaloy-4, foram suficientes para provocar recristalização estática. A 600 °C, uma mudança na orientação cristalográfica foi verificada em Zircaloy-4, tendendo a $\{0\ 0\ 0\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$, enquanto em zircônio puro os planos basais continuam estáveis.

O uso de funções de distribuição de orientação cristalográfica (FDOC) auxiliaram na detecção de um segundo grupo orientado, que tende à orientação $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\} < 1\ 1\ \bar{2}\ 0 >$, além do grupo que reforça as fibras D_0 e R_f . A mudança de textura ocorreu durante o crescimento de grão em ambos os materiais. De um modo geral, os resultados mostraram que o zircônio puro tende a ser mais suscetível à recristalização e ao crescimento de grão do que a liga Zircaloy-4. Entretanto, tanto zircônio como a liga são resistentes à modificação de textura, sendo que esta ocorreu principalmente com o crescimento de grão, em temperaturas após a completa recristalização primária.

ABSTRACT

This work shows a comparative experimental research between pure zirconium and the nuclear-grade zirconium alloy Zircaloy-4. This work emphasizes the characteristics of strain hardening, recrystallization, and crystallographic texture. Was used several complementary techniques for microstructural analysis such as optical microscopy, scanning electron microscopy with chemical analysis (EDS), X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, indentation hardness and electrical conductivity. For measurements of macrotexture was used a dedicated X-ray goniometer.

In the as received state, while pure zirconium showed grains recrystallized with an average diameter of about 50 μm , the alloy had rough alpha plates with average diameter of beta pregrain of about 1,1 mm. Rolling experiments and determination of reduction limit curves without cracks as a function of temperature showed that while zirconium pure showed high levels of plasticity at room temperature, the alloy zircaloy-4 showed low ductility and many cracks. The ductilities of the two materials, mainly zircaloy-4, significantly increased from 300 °C. At 500 °C, the ductilities were identical.

Using different strains and annealing were obtained strips of equal thickness, with equiaxed grains and grain average diameters of about 9 μm for both materials. Recrystallization studies revealed that recovery contributes significantly to softening of pure zirconium. In the case of the alloy zircaloy-4, the softening occurs almost exclusively by recrystallization. The temperature of recrystallization of the pure zirconium were lower than the alloy. The solute atoms in the solid solution were responsible for the two competing effects, the increase of the strain energy stored and the increasing of recrystallization resistance.

Crystallographic texture measurements were made for both materials under different conditions. With respect to the rolling textures of pure zirconium, in about 50 % reduction of the cold-rolled texture $\{1\ 1\ \bar{2}\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$ was already fully formed and changed very little from this reduction to about 90 %. With the increase of temperature strain to the same reduction, texture cold rolled remained stable up to 300 °C. The sample of zircaloy-4 prepared to have a grain size of $9\mu m$ had a texture close to $\{0\ 0\ 0\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$, demonstrating that the thermal and mechanical treatments used to obtain this sample were effective in reducing texture of cold-rolled $\{1\ 1\ \bar{2}\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$.

One hour annealings at 550 and 575 °C, in pure zirconium and Zircaloy-4, were sufficient to cause static recrystallization. At 600 °C a change in crystallographic orientation was seen in zircaloy-4, tends to $\{0\ 0\ 0\ 2\} < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$, while in pure zirconium the basal planes remains stable.

The use of orientation distribution functions (ODF) aided in the detection of a second oriented group, which tends to orientation $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\} < 1\ 1\ \bar{2}\ 0 >$, besides the group that reinforced D_0 and R_f fibers. The change in texture occurred during the grain growth in both materials. In general, the results showed that pure zirconium tends to be more susceptible to recrystallization and grain growth than Zircaloy-4. Nevertheless, Both zirconium and Zircaloy-4 are resistant to texture changes. The texture changes occurred mainly in grain growth, at temperatures after complete recrystallization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Diagrama simplificado de um típico sistema de propulsão de um submarino nuclear.	24
2	Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Honeycombe. . . .	29
3	Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Barrett e Massalski. .	29
4	Microestruturas de Zircaloy-4 temperadas de beta, apresentando duas morfologias diferentes. (a) estrutura entrelaçada e (b) estrutura de placas paralelas.	31
5	Diagrama de fases binário cromo - zircônio.	32
6	Diagrama de fases binário zircônio - ferro.	32
7	Diagrama de fases binário zircônio - estanho.	33
8	Desenho esquemático do canto rico em zircônio de um diagrama de fase pseudoternário Zr, (O e Sn), (Cr e Fe). (a) Visão tridimensional. (b) Seção isoterma em alta temperatura. (c) Seção isoterma em baixa temperatura.	34
9	Coeficientes de difusão (m^2/s^{-1}) (escala logarítmica) em função do inverso da temperatura ($1/K$) para vários solutos em zircônio alfa. “SUB” se refere a solutos substitucionais, “TR” para terras raras e “LAC” é o coeficiente de difusão de lacunas.	36
10	Sete tipos de partículas de segunda fase encontradas por Chemelle em Zircaloy-2 através de MET. Partículas de Zr-Ni-Fe e Zr-Cr-Fe com seus respectivos desenhos esquemáticos, tamanho, raridade e subestruturas.	39

11	Apresentação dos componentes de um elemento combustível típico de Angra I.	42
12	Varetas combustível de Zircaloy-4.	42
13	Desenho esquemático do funcionamento de um goniômetro de reflexão para produção de figuras de pólo.	48
14	Definição dos ângulos de Euler.	50
15	Desenho esquemático com a posição das fibras D_0 , D_f e R_f na seção de espaço de Euler com $\varphi_1 = 0^\circ$	53
16	Sistemas de maclação em zircônio alfa.	57
17	Figuras de pólo simuladas de materiais hexagonais de diferentes categorias e figuras de pólo experimentais de magnésio, zinco e titânio. . .	61
18	Tabela esquemática que relaciona processamento mecânico (tipo de deformação) e textura de deformação resultante de tubos (a_1 a a_3), chapas (b) e arames (c) em ligas de zircônio.	62
19	Desenho esquemático representando a orientação cristalográfica antes e após laminação de chapas de ligas de zircônio.	63
20	Figuras de pólo de Zircaloy-4 após 50% de redução laminado a frio. .	64
21	Imagens da mesma área de Zr-2Hf em seu estado como deformado (a) e após recozimento <i>in situ</i> (b), destacando a nucleação por migração de subcontornos (flechas brancas).	67
22	Curvas de amolecimento para zircônio (α_a e α_b) a 450, 500 e 550 °C para 20% de redução.	69
23	Curvas de amolecimento para zircônio (α_a e α_b) a 450, 500 e 550 °C para 50% de redução.	70

24	A estrutura dos grãos de zircônio laminado a frio (84% de redução) e recozido a 800 °C por 5 minutos (a) e 24 horas.	71
25	Mapas de IQ de amostras deformadas com 55% de redução e recozidas a 530 °C e com tempos de recozimento de (a) 15 min, (b) 45 min e (c) 160 min.	71
26	Microestrutura eletrônica de varredura de zircônio com 80% de redução e recozido. Fração recristalizada de 40% em volume.	72
27	Representação esquemática da interação entre o contorno de grão e uma partícula de segunda fase.	73
28	Micrografias de Zircaloy-2 no estado como recebido e após trabalho a quente, trabalho a frio e recozimento de 1 h a 750 °C. Amostras atacadas. Luz polarizada.	75
29	Desenho esquemático de uma zona de deformação em um policristal laminado com uma partícula grosseira.	76
30	Influência da diferença de orientação na entalpia de ativação do movimento dos contornos de grão para $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (a) e $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (b) em contornos inclinados em zinco.	78
31	Seções de $\varphi_1 = 0^\circ$ de FDOCs de Zr702 após recristalização primária (a) e após novos recozimentos para crescimento de grão a diferentes tempos e temperaturas (de (b) a (e); e (h)). Texturas parciais de tamanho de grão ((f) e (g)) foram obtidos por mapas de EBSD.	79
32	Textura após deformação e após recristalização primária para amostras com três formas de laminação. O índice de textura J e a fração volumétrica reorientada ΔV são indicados em cada caso.	80

33	Alteração de textura que ocorre em chapas laminadas de zircônio e ligas, para temperaturas abaixo, aproximadamente igual e acima de 600 °C.	82
34	Desenho esquemático demonstrando o corte das tiras de Zircaloy-4 (barra) e zircônio puro (chapa) (fora de escala).	84
35	Fluxograma das etapas executadas neste trabalho, com as respectivas espessuras e técnicas realizadas	86
36	Macrografia da fatia da liga Zircaloy-4 em seu estado como recebido. Ataque Kroll e lâmpadas coloridas.	98
37	Macrografias da fatia da liga Zircaloy-4 em seu estado como recebido. Ataque Kroll e lâmpadas coloridas.	98
38	Micrografia ótica de zircônio puro no estado como recebido. Polimento mecânico, sem ataque.	99
39	Micrografia ótica de zircônio puro no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4).	100
40	Micrografias óticas da liga Zircaloy-4 no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4).	100
41	Micrografias óticas de zircônio puro e da liga Zircaloy-4 no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4). Luz polarizada.	101
42	Micrografia ótica da liga Zircaloy-4 no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico em metanol (1:10). Luz polarizada.	102
43	Micrografia ótica de zircônio puro no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4). Luz polarizada.	102

44	Maclas de deformação causadas pela preparação metalográfica em zircônio puro e na liga Zircaloy-4. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4). Luz polarizada.	103
45	Micrografia eletrônica de varredura da liga Zircaloy-4 no seu estado como recebido. HV: 10 kV, elétrons retroespalhados.	104
46	Micrografia eletrônica de varredura da liga Zircaloy-4 no seu estado como recebido, destacando os vãos que previamente eram ocupados por partículas de segunda fase. HV: 10 kV, elétrons secundários. . . .	105
47	Microscopia eletrônica de varredura em amostra de zircônio puro no estado como recebido, com a sua respectiva análise de dispersão de energia.	106
48	Microscopia eletrônica de varredura em amostra de Zircaloy-4 no estado como recebido, com a sua respectiva análise de dispersão de energia.	106
49	Microscopia eletrônica de varredura em amostra da Zircaloy-4 no estado como recebido. Mapeamento de Zr, Cr, Fe e Sn.	107
50	Comparativo entre difratogramas das amostras de zircônio e Zircaloy-4 no estado como recebido, com o cartão JCPDS 00-65-3366.	108
51	Difratograma de raios x da amostra de zircônio, comparado com o cartão JCPDS padrão para o zircônio alfa.	109
52	Figuras de Pólo (0002) das amostras de zircônio e Zircaloy-4 no estado como recebido.	109
53	Resultados dos valores de dureza para a chapa de zircônio puro (a) e para a liga Zircaloy-4 (b).	110

54	Limite de redução sem a presença de trincas macroscópicas para a chapa de zircônio puro e para a liga Zircaloy-4 em função da temperatura.	112
55	Curvas de encruamento do zircônio puro para três das temperaturas estudadas (20, 500 e 600 °C).	114
56	Curvas de encruamento da liga Zircaloy-4 para duas das temperaturas estudadas (20 e 600 °C).	115
57	Curvas de encruamento comparativas da liga Zircaloy 4 e do zircônio para uma temperatura fixa de 20 °C).	115
58	Curvas de encruamento comparativas da liga Zircaloy 4 e do zircônio para uma temperatura fixa de 500 °C).	116
59	Variação dos esforços mecânicos dos cilindros em função da temperatura de laminação e da deformação verdadeira em zircônio puro.	116
60	Variação dos esforços mecânicos dos cilindros em função da temperatura de laminação e da deformação verdadeira em Zircaloy-4.	117
61	Comparação entre a macla de deformação encontrada por Bechade (a) e a encontrada neste trabalho em zircônio puro deformada a 43% de redução a 500 °C (b).	118
62	Amostra de Zircaloy-4 laminado a 500 °C, com 69% de deformação, destacando (em zoom) regiões aparentemente desfavoráveis à deformação, circundadas por regiões altamente deformadas. Microscopia ótica com luz polarizada e interferência de contraste diferencial (a) e microscopia ótica comum (b).	119
63	DSC de uma amostra de zircônio puro em seu estado como recebido.	123
64	DSC de uma amostra de Zircaloy-4 em seu estado como recebido.	124
65	DSC de limalha de Zircaloy-4 obtida por cominuição manual.	124

66	DSC de limalha de zircônio puro obtida por cominuição manual. . . .	125
67	Resultado encontrado na literatura para o DSC de Zircaloy-4 com a deconvolução das reações de transformação polimórfica e da partícula de segunda fase.	125
68	Figuras de pólo de zircônio puro laminado a frio, demonstrando a influência do aumento da temperatura na orientação dos planos $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$. 127	
69	Figuras de pólo de zircônio puro com 85% de redução, demonstrando a influência do aumento da temperatura na orientação dos planos $(0\ 0\ 0\ 2)$, $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ e $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$	129
70	Variação do tamanho de grão em função da temperatura em zircônio puro e na liga Zircaloy-4, nos pré-recozimentos para igualar o tamanho de grão das amostras. Tempo de tratamento: Uma hora.	132
71	Micrografia da amostra da liga Zircaloy-4 recozida a 702 °C, uma das temperaturas de pré-recozimento. Microscopia ótica, luz polarizada, perclórico em álcool 1:4.	134
72	Micrografias de mesma área da amostra da liga Zircaloy-4 recozida a 657 °C, uma das temperaturas de pré-recozimento. Microscopia ótica, luz polarizada, perclórico em álcool 1:4.	135
73	Micrografias das amostras de zircônio puro e da liga Zircaloy-4 recozida a 600 °C. Microscopia ótica, luz polarizada, perclórico em metanol (1:10).	136
74	Durezas no estado encruado e curvas de amolecimento das amostras de zircônio e Zircaloy-4 encruadas com deformação verdadeira de 0,79. 138	
75	Curvas de amolecimento das amostras de zircônio e Zircaloy-4 encruadas com deformação verdadeira de 0,79 com suas respectivas derivadas. 138	

76	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de zircônio puro recozido a 450 °C. Micrografia de menor aumento (esquerda) e micrografias com aumentos maiores, destacando a presença de grãos recristalizados. 10 kV, elétrons retroespalhados.	140
77	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de zircônio puro recozido a 450, 500 e 600 °C. 10 kV, elétrons retroespalhados.	140
78	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4 recozido a 525 °C. 10 kV, elétrons retroespalhados.	142
79	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4 recozido a 550 °C. 10 kV, elétrons retroespalhados.	143
80	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4 no estado como inicial, com alguns grãos limitados por partículas de segunda fase. 10 kV, elétrons retroespalhados.	143
81	Figuras de pólo (0002) feitas nas amostras de zircônio puro no estado como inicial, como encruado e recozidas a 500 e 600 °C.	146
82	Figuras de pólo (0002) feitas nas amostras de Zircaloy-4 no estado como inicial, como encruado e recozidas a 500 e 600 °C.	148
83	Figuras de pólo (10 $\bar{1}$ 1) feitas nas amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como encruado e recozidas a 550, 575 e 600 °C.	149
84	Seções de $\varphi_1 = 0^\circ$ de FDOCs de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como inicial, como encruado e após tratamentos térmicos sob diversas temperaturas.	151

LISTA DE TABELAS

1	Comparação de algumas características entre um submarino convencional e um submarino de propulsão nuclear.	23
2	Engrossamento de partículas de segunda fase em uma liga Zr – Sn – Nb – Fe – Cr – Cu em função do tempo e da temperatura, apresentada em termos de aumento do diâmetro médio e da fração volumétrica. . .	44
3	Energias de defeito de empilhamento de zircônio no plano basal em função da porcentagem de estanho.	58
4	Temperaturas de recristalização estática	66
5	Composição química da chapa de zircônio puro.	83
6	Composição química da barra de Zircaloy-4.	84
7	Especificação química para a liga Zircaloy-4.	85
8	Formulação do reagente Kroll	87
9	Comparação dos valores de calor liberado e absorvido na amostra de Zircaloy-4 neste trabalho com a literatura.	123
10	Resultados das medidas de condutividade elétrica em zircônio puro no estado como recebido e para amostras laminadas a diversas condições.	131
11	Resultados das medidas de condutividade elétrica em Zircaloy-4 no estado como recebido e para amostras laminadas a diversas condições.	131

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	INTERESSES EM MATERIAIS NUCLEARES	21
1.1.1	Reatores Nucleares	21
1.1.2	Reatores Nucleares de Pequeno Porte	22
1.1.3	Submarino Nuclear	23
1.2	INTERESSES EM LIGAS DE ZIRCÔNIO	25
2	ZIRCÔNIO E A LIGA ZIRCALOY-4	27
2.1	BREVE HISTÓRICO	27
2.2	CARACTERÍSTICAS DO ZIRCÔNIO	28
2.2.1	Microestrutura	29
2.2.2	Elementos de Liga	30
2.2.3	Difusão	35
2.2.4	Precipitação	37
2.3	APLICAÇÃO DE ZIRCÔNIO E LIGAS	38
2.3.1	Combustível de Reatores PWR	40
2.3.1.1	Hidretação da Liga	41
2.3.1.2	Precipitação de Intermetálicos	43
2.3.1.3	Amorfização de Precipitados	44

2.3.1.4	Oxidação da Superfície	45
3	TEXTURA CRISTALOGRÁFICA	47
3.1	FIGURAS DE PÓLO	47
3.2	FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA	48
3.3	TEXTURA EM METAIS HEXAGONAIS	51
4	ENCRUAMENTO	54
4.1	ENCRUAMENTO EM ZIRCÔNIO	54
4.1.1	Mecanismos de Endurecimento	54
4.1.2	Mecanismos de Deformação	55
4.1.3	Energia de Defeito de Empilhamento	57
4.2	MICROESTRUTURA DO ESTADO ENCRUADO	58
4.3	TEXTURA DE DEFORMAÇÃO	59
5	RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO	65
5.1	RECUPERAÇÃO	65
5.2	TEMPERATURA DE RECRISTALIZAÇÃO	66
5.3	O INÍCIO DA RECRISTALIZAÇÃO	66
5.4	VARIÁVEIS NA RECRISTALIZAÇÃO	67
5.4.1	Influência do grau de encruamento	67
5.4.2	Influência do tempo e temperatura de recozimento	69
5.4.3	Influência de partículas de segunda fase	73

5.4.4	Influência de elementos de liga	75
5.5	TEXTURA DE RECRISTALIZAÇÃO	77
6	MATERIAIS E MÉTODOS	83
6.1	ZIRCÔNIO E ZIRCALOY-4	83
6.2	TRATAMENTOS E ENSAIOS REALIZADOS	84
6.2.1	Caracterização Microestrutural	86
6.2.1.1	Preparação Metalográfica	86
6.2.1.2	Macro e Microscopia Ótica	87
6.2.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	87
6.2.1.4	Difração de Raios X	88
6.2.1.5	Condutividade Elétrica	88
6.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	89
6.2.3	Laminações e Ensaio de Dureza	91
6.2.3.1	Laminações	91
6.2.3.2	Durezas	92
6.2.4	Pré-Recozimentos e Recozimentos	93
6.2.5	Estudo da Macrotextura	94
6.2.5.1	Função de Distribuição de Orientação Cristalográfica	95
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
7.1	CARACTERIZAÇÃO COMO RECEBIDO	97
7.1.1	Macrografia e Micrografias Óticas	97

7.1.2	Micrografias Eletrônicas	103
7.1.2.1	Partículas de Segunda Fase	103
7.1.2.2	Análise Química de Microrregiões por Dispersão de Energia	105
7.1.3	Difração de Raios X e Figuras de Pólo	107
7.1.4	Medidas de Dureza	110
7.2	LAMINAÇÃO A DIVERSAS TEMPERATURAS	111
7.2.1	Limite de Redução	111
7.2.2	Curvas de Endurecimento	112
7.2.3	Micrografias Óticas	114
7.3	ESTUDOS INDIVIDUAIS DE RECRISTALIZAÇÃO	118
7.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	118
7.3.2	Figuras de Pólo	123
7.3.2.1	Zircônio Puro - Aumento da Deformação	126
7.3.2.2	Zircônio Puro - Aumento da Temperatura	128
7.3.2.3	Zircaloy-4 - Aumento da Temperatura	130
7.3.3	Condutividade Elétrica	130
7.4	CONFECÇÃO DAS TIRAS NO ESTADO INICIAL	131
7.4.1	Pré-Recozimentos para Igualar Tamanho de Grão	132
7.4.1.1	Micrografias Óticas	133
7.5	LAMINAÇÃO A FRIO	135
7.6	RECOZIMENTO E CARACTERIZAÇÃO FINAL	136

7.6.1	Micrografias Óticas	136
7.6.2	Medidas de Dureza	137
7.6.3	Micrografias Eletrônicas	139
7.6.4	Figuras de Pólo	145
7.6.5	Funções de Distribuição de Orientação Cristalográfica	151
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	156
9	CONCLUSÕES	162
	REFERÊNCIAS	164
	ANEXO 1	176
	ANEXO 2	178
	ANEXO 3	185

1 INTRODUÇÃO

As ligas de zircônio para aplicação em elementos combustíveis de reatores nucleares sofrem deformação plástica e tratamentos térmicos em seu processamento. A utilização destas ligas é crescente no âmbito do programa nuclear brasileiro. No entanto, o conhecimento sobre o encruamento, recristalização e textura cristalográfica nas ligas de estrutura hexagonal compacta é ainda restrito. Este conhecimento é essencial para compreender plenamente a deformação plástica de uma liga anisotrópica como esta. O controle da microestrutura e da textura cristalográfica é relevante tanto para o processamento, como para obter as propriedades desejadas na aplicação, independentemente do tipo de elemento combustível.

Este trabalho tem como principal objetivo uma comparação entre a recristalização da liga Zircaloy-4 e o zircônio puro, observando a influência dos elementos em solução sólida e de possíveis precipitados na recristalização estática da liga e na textura de recristalização. O trabalho também almeja a comparação dos dois materiais sob laminação, a fim de verificar a trabalhabilidade de ambos.

1.1 INTERESSES EM MATERIAIS NUCLEARES

1.1.1 Reatores Nucleares

O Brasil deverá, nas próximas décadas, aumentar a quantidade de reatores nucleares para a produção de energia elétrica. A principal fonte de energia continuará sendo a energia oriunda de usinas hidrelétricas, mas novas usinas nucleares também serão construídas, para acompanhar o desenvolvimento do país. Ainda estamos na 90ª posição em consumo anual de eletricidade por habitante e este índice está relacionado

com a qualidade de vida da população uma vez este consumo sendo proporcional ao IDH [1].

A construção de reatores de pesquisa também são de relativa importância nacional. O Reator Multipropósito Brasileiro (RMB) deverá entrar em funcionamento em 2018, no município de Iperó, no interior de São Paulo. Trata-se de um reator nuclear de pesquisa multipropósito que tem como uma de suas finalidades a produção de radioisótopos.

Com o RMB, o Brasil está a caminho de se tornar autossuficiente na produção de radioisótopos e radiofármacos, substâncias essenciais na medicina nuclear, especialidade médica que hoje possibilita as maiores chances de diagnóstico preciso e tratamento de doenças relevantes, como o câncer; e também possui importantes aplicações em problemas cardíacos, avaliação das atividades cerebrais, entre outras [2].

1.1.2 Reatores Nucleares de Pequeno Porte

Em uma sociedade em que as demandas variam ao longo do tempo, a conduta gerencial mais racional consiste em produzir apenas o volume necessário do bem ou serviço requerido, sem a geração ou manutenção de capacidade ociosa. Assim, surge o conceito da aplicação de reatores de pequeno porte para geração de potência, permitindo a concepção de sistemas modulares. Desta forma, pode-se aumentar a capacidade de geração do complexo nuclear com a entrada em operação de novas unidades, quando o incremento na demanda de energia assim o justificar [3].

As características favoráveis a projetos desta escala, dizem respeito à redução da complexidade das plantas quando comparadas as concepções tradicionais. Com o domínio da tecnologia, custos de implantação e aprovação costumam cair, e o tamanho reduzido auxilia a construção em subsolo. O uso de segurança passiva associada com menores necessidades de operação e manutenção aprimoram a segurança desta classe de projetos. Estas unidades podem ser construídas próximas aos centros de carga,

dispensando a imobilização de grande volume de recursos financeiros na construção de linhas de transmissão e reduzindo as perdas elétricas a elas associadas [4] [5].

Para o Brasil, reatores de pequeno porte prometem excelentes resultados, pelo fato de possuímos vasto território com extensas zonas rurais e praticamente ausentes de catástrofes naturais. Reatores de pequeno porte são uma proposta promissora para zonas rurais e cidades industriais de consumo intenso de energia que estão distantes das redes de distribuição, além de causarem baixo impacto ambiental [5].

1.1.3 Submarino Nuclear

Análise de cenários futuros impulsionaram a Marinha do Brasil a adicionar o projeto de um submarino de propulsão nuclear à Estratégia Nacional de Defesa. Algumas características e vantagens de um submarino de propulsão nuclear em comparação com um submarino convencional estão resumidas na tabela 1.

Tabela 1: Comparação de algumas características entre um submarino convencional e um submarino de propulsão nuclear [6].

Característica Avaliada	Submarino Convencional	Submarino Nuclear
Propulsão	Diesel-elétrica	Nuclear
Profundidade de operação	Águas rasas	Águas profundas
Dependência da atmosfera	Sim	Não
Velocidade	4 a 6 nós	6 a 35 nós
Deslocamento	1400 a 1800 ton	≈ 6000 ton
Dependência da atmosfera	Sim	Não
Emprego Estratégico	Limitado a posição	Movimento em vastas áreas

Para viabilizar o projeto do submarino, no entanto, é necessário dominar a tecnologia da construção do reator de propulsão nuclear e também compreender plenamente a produção do combustível nuclear. Dominar a tecnologia de produção deste dois itens é fundamental pois esta tecnologia não é normalmente negociada, vendida ou cedida por

quem a detém. Este trabalho almeja também auxiliar o Centro Tecnológico da Marinha no desenvolvimento deste conhecimento.

Um sistema de propulsão de um submarino nuclear geralmente consiste em um pequeno (se comparado com reatores de potência comerciais) reator de água leve pressurizada (PWR). Água leve do circuito primário a aproximadamente 15 MPa é circulada através do reator. As temperaturas de entrada e saída são em torno de 290 °C e 320 °C respectivamente. A água levemente saturada de saída entra em um trocador de calor ou gerador de vapor onde calor é transferido para o circuito secundário. As temperaturas de entrada e saída do circuito secundário são em torno de 225 °C e 285 °C respectivamente. A pressão do circuito secundário é de 7 MPa, que produz uma qualidade de vapor (ou título) de 15%. O vapor é então usado para ativar uma turbina a qual está mecanicamente conectada a uma caixa redutora (para reduzir a velocidade e utilizá-la para a rotação da hélice) ou a um gerador elétrico (para propulsão através de um motor elétrico) [7]. A figura 1 [8] apresenta um diagrama simplificado com os principais componentes de um motor de propulsão nuclear.

Figura 1: Diagrama simplificado de um típico sistema de propulsão de um submarino nuclear [8].

1.2 INTERESSES EM LIGAS DE ZIRCÔNIO

Deformação plástica e recozimentos em zircônio e ligas são tópicos que têm sido continuamente estudados nos últimos 60 anos. Os primeiros estudos, utilizando zircônio de alta pureza, proveniente da redução de iodeto, datam do início da década de 1950. Em seguida, foram realizados alguns estudos, já na década de 1960, sobre o efeito de elementos de liga na recristalização e no crescimento de grão. Estes trabalhos foram realizados em uma etapa anterior à ampla utilização da microscopia eletrônica de varredura (e transmissão) e da fase moderna e mais quantitativa dos estudos de textura cristalográfica.

Nas décadas de 1970, 1980 e 1990 são muito raros os trabalhos publicados em revistas indexadas sobre recristalização estática de zircônio. Os artigos sobre zircônio desta época dedicam-se principalmente ao estudo de danos por irradiação e fluência. Há também muitos estudos em zircônio em extrusão em canal angular, pois o zircônio possui o comportamento particular, de formar uma estrutura de grãos ultrafinos sob deformações intensas. Nos Estados Unidos, porém, nestas décadas são organizados através dos STPs (*Selected Technical Papers*) da ASTM uma sólida revisão de mecanismos de deformação e textura de zircônio e Zircaloy.

No Brasil, estudos de textura cristalográfica de zircônio e ligas foram realizadas no Rio de Janeiro nos anos 90 [9]. Na mesma época, um grupo de pesquisa da Índia começou a submeter artigos com um método que avalia o processamento a quente de zircônio. A ferramenta é chamada mapa de processamento (*processing maps*) para trabalho a quente. Estes mapas conseguem prever uma janela de trabalho, dentro de uma faixa de temperaturas e taxas de deformação, para a produção de peças sem falhas macro e micro estruturais. O mapa de processamento consiste simplesmente em um gráfico que relaciona taxa de deformação, temperatura e sensibilidade à taxa de

deformação (m). Algumas vezes, sensibilidade à taxa de deformação é substituída por um parâmetro de eficiência, que é diretamente proporcional a m .

Mais recentemente, em 2000 em diante começaram a aparecer vários trabalhos sobre a recristalização de zircônio, utilizando técnicas modernas de análise microestrutural e de determinação da textura cristalográfica. Os trabalhos sobre a recristalização de ligas comerciais de zircônio são poucos e recentes. Contudo, neles é possível verificar um intenso estudo da textura e sua variação durante o processamento. Isso se justifica, pois o zircônio é altamente anisotrópico, e muda sua textura cristalográfica em direção da deformação plástica durante todo o processo de fabricação [10].

Destes grupos recentes, ao se concentrar no tópico de medições quantitativas de textura, destacam-se dois países: a Índia, com pesquisadores que publicam seus resultados de figuras de distribuição de orientação cristalográfica (FDOC) em parâmetros de Roe; e a França, com pesquisadores que apresentam seus resultados de FDOC em parâmetros de Bunge.

2 ZIRCÔNIO E A LIGA ZIRCALOY-4

Zircônio é um metal que está situado no grupo 4 (IV-B) na classificação periódica dos elementos. Encontra-se no estado sólido na temperatura ambiente e sua temperatura de fusão é de 1855 °C. É utilizado principalmente (em torno de 90% do consumo) como revestimento de reatores nucleares, devido a ele ser um dos poucos metais que possuem baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos.

Na temperatura ambiente, zircônio é um material de estrutura hexagonal compacta (HC) (fase α). Sofre polimorfismo na temperatura de 865 °C, com uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (fase β). Sofre também transformação martensítica e sua liga comercialmente pura apresenta superplasticidade. Estanho é adicionado ao zircônio, com a finalidade de melhorar sua resistência à corrosão. As pesquisas tecnológicas do sistema Zr-Sn deram origem a uma grande classe de ligas identificadas como Zircalloys.

2.1 BREVE HISTÓRICO

O setor de pesquisa e desenvolvimento da Marinha dos Estados Unidos, visando um processo eficiente de separação de háfnio e produção de lingotes de zircônio em escala industrial, desenvolveu as ligas Zircaloy. Durante o desenvolvimento destas ligas binárias e ternárias tendo zircônio como base, uma contaminação acidental de aço inoxidável na liga Zircaloy-1 (Zr-2,5% Sn) causou a inesperada descoberta de uma liga com boa resistência à corrosão. [11] Variações desta nova liga levaram ao Zircaloy-2. Zircaloy-3 é uma variação com baixo estanho, que foi logo substituída pela aprimorada Zircaloy-4, livre de níquel e desenvolvida para diminuir a absorção de hidrogênio. [12]

2.2 CARACTERÍSTICAS DO ZIRCÔNIO

Uma generalização errônea feita por estudantes de ciência dos materiais é a de que todos os metais de estrutura hexagonal compacta são de difícil conformação a frio por possuir poucos sistemas de deslizamento ativos. Isso é razoável no caso do magnésio, por exemplo, já que com apenas três sistemas de deslizamento (todos no plano basal) apresenta baixa ductilidade por não alcançar o critério de Von Mises. Esse exemplo é muito conhecido em livros básicos de ciências dos materiais.

Contudo, zircônio e titânio são materiais hexagonais que podem ser trabalhados a frio em seu estado puro. Essa diferença com relação ao magnésio se dá pelo número maior de sistemas de deslizamento ativos à temperatura ambiente. O número de sistemas de deslizamento varia entre os diversos metais de estrutura hexagonal compacta. Isso se dá porque cada um deles possui uma relação $\frac{c}{a}$ característica. Valores de $\frac{c}{a}$ diferentes do ideal ($\sqrt{\frac{8}{3}}$) causam uma tração ou compressão nos planos prismáticos e piramidais, aumentando ou diminuindo sua densidade planar, tornando-os mais fáceis ou não de serem acionados.

Zircônio puro apresenta na temperatura ambiente com estrutura hexagonal compacta com uma relação $\frac{c}{a}$ de 1,593 (ou seja, existe uma compressão na direção c comparado com a relação ideal) [11]. O titânio possui um valor semelhante, de 1,587 [13]. Nesses materiais, com esta diminuição de $\frac{c}{a}$, a distância entre os planos basais $\{0001\}$ diminui, tornando planos alternativos mais compactos (planos prismáticos e planos piramidais).

Segundo Honeycombe [14], para o metal zircônio, os sistemas de deslizamento ativados comumente neste material são os sistemas $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ (plano prismático) e $(0001)[11\bar{2}0]$ (plano basal). Já conforme Barrett e Massalski [15], os sistemas de deslizamento para o zircônio são três: $(0001)[11\bar{2}0]$ (plano basal), $(10\bar{1}0)[11\bar{2}0]$ (plano prismático) e $(10\bar{1}1)[11\bar{2}0]$ (plano piramidal). Para melhor visualização, as

figuras 2 e 3 exibem os sistemas citados por estes autores dentro da célula unitária da estrutura HC.

Figura 2: Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Honeycombe [14].

Figura 3: Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Barrett e Massalski [15].

O acionamento dos planos na direção $[11\bar{2}0]$ pode ser observado experimentalmente, no início da deformação plástica, ou seja, com baixos graus de redução. Micrografias através do uso de microscopia eletrônica de transmissão de uma folha fina de zircônio podem detectar esse acionamento, mesmo em 2% de deformação plástica a 27 °C [16].

2.2.1 Microestrutura

Chapas de zircônio em uma situação próxima do equilíbrio apresentam uma microestrutura de grãos equiaxiais, de aproximadamente 200 μm de diâmetro equivalente.

As mesmas chapas temperadas de beta (β -quenched) apresentam grãos refinados de $\approx 20 \mu m$ de diâmetro equivalente, contidos dentro de grandes pré-grãos beta, com bandas de alfa nos contornos dos pré-grãos beta, com subestruturas grosseiras de discordâncias [17].

No caso das ligas Zircaloy, a microestrutura típica é de estrutura entrelaçada (*basketweave structure*), embora recozimentos possam resultar em grãos de diferentes morfologias. Para Zircaloy-2, tratado em situação próxima do equilíbrio, apresenta grãos de 15 microns, precipitados refinados ($0,1 - 0,5 \mu m$) e intermetálicos grosseiros de $0,5$ a $1,0 \mu m$. Os precipitados mais grosseiros não ocorrem em Zircaloy-4, mas ambos, quando temperados da fase beta, apresentam a estrutura entrelaçada com alfa acicular nos contornos de pré-grão beta. Não há muito consenso na literatura sobre a nomenclatura dessa configuração microestrutural. Alguns autores preferem se referir em termos de bainita e martensita. Outros definem a alfa acicular como uma estrutura do tipo *Widmanstätten* no contorno de grão. Holt [18] define ambas como estruturas de *Widmanstätten*, e nomeia a fase contínua de estrutura entrelaçada (*basketweave*), e a fase acicular no contorno do pré-grão beta de estrutura de placas paralelas (*parallel plate structure*). A figura 4 exibe as duas morfologias registradas no artigo de Holt.

2.2.2 Elementos de Liga

A estabilidade das fases α e β no zircônio são influenciadas por outros elementos, que podem ter o papel de alfa estabilizadores ou beta estabilizadores. Elementos conhecidos como alfa-gênicos em zircônio são: alumínio, antimônio, estanho, berílio, chumbo, háfnio, nitrogênio, oxigênio e cádmio. Elementos que diminuem a temperatura de transformação polimórfica (β estabilizadores) são: ferro, cromo, níquel, molibdênio, cobre, nióbio, tântalo, vanádio, tório, urânio, tungstênio, titânio, manganês, cobalto e prata [19].

Figura 4: Microestruturas de Zircaloy-4 temperadas de beta, apresentando duas morfologias diferentes. (a) estrutura entrelaçada e (b) estrutura de placas paralelas [18].

Elementos como Fe e Cr são solúveis na fase beta mas relativamente insolúveis na fase alfa. O tamanho e distribuição dessas fases são governados por reações que ocorrem durante a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ e conformação mecânica em temperaturas mais baixas [19]. A microestrutura resultante após têmpera de beta é dependente da quantidade de C, Si e P. Além destes elementos, outras impurezas voláteis e insolúveis (silicatos de Zr) são muito eficientes para definir a formação da estrutura *basketweave* ou de placas paralelas [20].

O aumento da quantidade de estanho e carbono aumenta a corrosão uniforme. O aumento de ferro, cromo e silício mostra um efeito benéfico na corrosão uniforme à 350 e 400 °C em testes de autoclave [21]. As figuras 5, 6 e 7 [22] apresentam os diagramas de fase binários de zircônio com os principais elementos de liga utilizados na família de ligas Zircaloy.

Figura 5: Diagrama de fases binário cromo - zircônio [22].

Figura 6: Diagrama de fases binário zircônio - ferro [22].

Figura 7: Diagrama de fases binário zircônio - estanho [22].

Pode-se observar nos diagramas de fase que o aumento na quantidade de estanho aumenta a temperatura da transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$. Observa-se também que com o aumento de cromo e ferro, a mesma temperatura é diminuída. Isto corrobora com as definições da literatura de elementos estabilizadores de α e β citados anteriormente. Como estes elementos, e o oxigênio, são os principais elementos de liga da família de ligas Zircaloy, Holt [18] publicou um desenho esquemático de um diagrama pseudoternário em 1970, que destaca esta influência. Esse desenho está apresentado na figura 8.

Toffolon-Masclet [23] utilizou a técnica de DSC para estudar ligas de zircônio. Foi apresentado através de resultados que as ligas estudadas podem ser classificadas dentro de dois subgrupos:

→ Ligas com elementos de difusão rápida, como Cr, Fe, e V, apresentando transformações de fase reversíveis durante aquecimento e resfriamento.

Figura 8: Desenho esquemático do canto rico em zircônio de um diagrama de fase pseudoternário Zr, (O e Sn), (Cr e Fe). (a) Visão tridimensional. (b) Seção isoterma em alta temperatura. (c) Seção isoterma em baixa temperatura [18].

→ Ligas com elementos de difusão lenta, como Nb e Mo, apresentando transformações de fase metaestáveis, que são caracterizadas por uma decomposição parcial de Zr-beta e precipitação de partículas de segunda fase metaestáveis durante o resfriamento.

Este artigo também mostrou a grande influência de oxigênio na temperatura da transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$. Duas amostras foram analisadas; Zr puro com 50 ppm de oxigênio e Zr puro com 300 ppm de oxigênio. A amostra de 50 ppm realizou o polimorfismo em uma temperatura similar à da literatura. A amostra de 300 ppm iniciou a transformação em torno de 885 °C, ou seja, 20 graus Celsius acima da amostra anterior.

2.2.3 Difusão

De uma perspectiva atômica, a difusão é a migração passo a passo dos átomos de determinadas posições do reticulado cristalino para outras. Para que isto aconteça é necessário espaço para movimentação (interstícios, lacunas) e energia para o rompimento de ligações prévias à movimentação (temperatura). Quando o átomo em movimento faz parte da estrutura que compõe o reticulado cristalino, a difusão é chamada de autodifusão. Quando átomos de impurezas se difundem, ocorre o processo de interdifusão. A constante de proporcionalidade do fluxo de difusão, que é dependente da temperatura e das espécies envolvidas, é chamada coeficiente de difusão [24].

A grande quantidade de dados disponíveis em autodifusão e difusão de solutos em α -Zr foi revisado por Hood [25]. Os coeficientes de difusão em função da temperatura estão esquematizados na figura 9. Está claro na figura que uma larga faixa de coeficientes de difusão em zircônio, divididos principalmente entre solutos rápidos (H, Fe, Co, Ni, Cr, Cu, O, N) e solutos lentos como todos os elementos substitucionais e as terras raras. Nota-se que átomos de soluto pequenos podem difundir-se através do subreticulado intersticial a taxas que podem ser de 10 a 20 ordens de grandeza mais rápidas que as de autodifusão.

Estudos realizados até meados da década de 80 mostraram que a autodifusão em matrizes de α -Zr possui um comportamento difusivo anômalo, isto é, não segue a lei de Arrhenius [26]. Tal comportamento anômalo também ocorre para certas impurezas difundindo nessa mesma matriz [27]. Somente depois de estudos teórico-experimentais se verificou que a presença de impurezas intrínsecas (como Fe, Ni, Co e O) eram responsáveis por este comportamento ([28] [29]). Curiosamente, os elementos de mesma família (grupo IV-B) do zircônio, apesar de possuírem características e propriedades similares, não possuem este comportamento difusivo anômalo.

Figura 9: Coeficientes de difusão (m^2/s^{-1}) (escala logarítmica) em função do inverso da temperatura ($1/K$) para vários solutos em zircônio alfa. “SUB” se refere a solutos substitucionais, “TR” para terras raras e “LAC” é o coeficiente de difusão de lacunas [25].

É bem conhecido o fato de que difusão ao longo dos eixos a e c são diferentes em materiais hexagonais, e isto não é diferente em zircônio. Por esta razão, em princípio, medidas de difusão em α -Zr devem ser feitas em ambas as direções. Na prática isto pode ser feito mais facilmente para solutos rápidos, para os quais os coeficientes são máximos ao longo da direção c , por um fator de $D_{\parallel}/D_{\perp} = 3$ (onde $D_{\parallel}$ é o coeficiente de difusão paralelo ao eixo c e $D_{\perp}$ é perpendicular ao eixo c). Para autodifusão $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1,3$, e para outros solutos lentos esse valor também é quase isotrópico [11]. A determinação de anisotropias de difusão é importante, pois essa anisotropia altera as características de lacunas e intersticiais durante irradiação, alterando as cascatas e consequentemente evolução microestrutural do material. O parâmetro que faz essa correlação é chamado de diferença anisotrópica de difusão (*Diffusion Anisotropy Difference, DAD*) [30].

2.2.4 Precipitação

Os precipitados das ligas Zircaloy são mais comumente nominados na literatura como partículas de segunda fase (*second phase particles*) (SPP). Em Zircaloy-4, as partículas de segunda fase mais comuns são de composição $Zr(Fe, Cr)_2$, enquanto em Zircaloy-2 são $Zr(Fe, Cr)_2$ e $Zr_2(Fe, Ni)$. Para as ligas do tipo ZrNb (como a M5) o precipitado mais comum é o β Nb. Para as ligas do tipo ZrSnNbFe (como ZIRLO, MDA e NDA) os mais comuns são $Zr(Nb, Fe)_2$ e β Nb [31] embora $Z_4(Nb, Fe)$ possa ser encontrado em baixos tempos de recozimento [32]. Charquet estudou a solubilidade de ferro e cromo em uma matriz de zircônio com 1,4 % de estanho (em massa) [33]. É comentado que quando a razão Fe/Cr é menor que quatro, em matrizes dessa composição, a única fase precipitada é $Zr(Fe, Cr)_2$. Em Zircaloy-4, essa razão gira em torno de um e dois.

Como já descrito no tópico sobre microestrutura, Zircaloy-2 apresenta precipitados refinados de 0,1 a 0,5 μm de $Zr(Fe, Cr)_2$ e intermetálicos grosseiros de 0,5 a 1,0 μm

de $Zr_2(Fe, Ni)$. Em Zircaloy-4 são encontrados apenas os precipitados refinados. As partículas de $Zr(Fe, Cr)_2$ são classificadas como uma fase de Laves de estrutura C14 [34] [35].

Existe uma razão para que mantenha esta nomenclatura composta (citando cromo e ferro) em $Zr(Fe, Cr)_2$. As relações Cr/Fe e Ni/Fe em Zircaloy-2 e a relação Cr/Fe em Zircaloy-4 variam largamente de precipitado em precipitado. Segundo Arias [36], isso é característico deste composto, e pode ser entendido verificando os diagramas ternários correspondentes.

Chemelle [37], em 1983, analisou as partículas em Zircaloy-2 através de microscopia eletrônica de transmissão. Foi estudada a morfologia e estrutura cristalina. Seus resultados foram resumidos na figura 10, onde pode-se comparar facilmente todos os precipitados encontrados. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é a técnica mais difundida entre os pesquisadores para o estudo destas partículas de segunda fase. Hoje, com a melhoria dos microscópios eletrônicos de varredura estudos podem ser realizados com esta técnica. Mesmo artigos mais antigos [38] já conseguiam resultados em MEV.

Toffolon-Masclat [23] mostrou através de DSC que a solubilização/precipitação acompanha a transformação polimórfica. Como os elementos Mo e Nb são β estabilizadores, eles diminuem a temperatura de transformação, e conseqüentemente, a temperatura de precipitação. Enquanto nas ligas do tipo Zircaloy os precipitados se transformam em torno de 800 °C, em ligas do tipo Zr-Nb-Fe essa temperatura pode diminuir até 600 °C. Esses resultados de DSC serão melhor detalhados no capítulo 7.

2.3 APLICAÇÃO DE ZIRCÔNIO E LIGAS

Zircônio é utilizado principalmente (em torno de 90% do consumo) como revestimento de reatores nucleares, devido a ele ser um dos poucos metais que possuem baixa

Partículas de Zr - Ni - Fe

1	0.2-0.4 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Esférica - Muito comum - Monocristalina
2	0.4-0.6 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Ovóide - Menos comum - Policristalina com maclas e falhas de empilhamento
3	0.6-1.0 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Ovóide - Rara

Partículas de Zr - Cr - Fe

4	0.2-0.3 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Esférica - Comum - Monocristalina
5	0.3-0.6 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Retangular - Muito comum - Bandeada com maclas ou falhas de empilhamento
6	0.6-1.0 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Angular - Menos comum
7		A morfologia tipo 7 é um aglomerado que consiste em uma partícula central do tipo 2 flanqueada por partículas do tipo 5.

Figura 10: Sete tipos de partículas de segunda fase encontradas por Chemelle em Zircaloy-2 através de MET. Partículas de Zr-Ni-Fe e Zr-Cr-Fe com seus respectivos desenhos esquemáticos, tamanho, raridade e subestruturas [37].

seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, além de resistir às solicitações mecânicas e de corrosão existente em reatores nucleares.

Este material sofre polimorfismo na temperatura de 865 °C e também transformação martensítica. Por ser de estrutura HC, zircônio é anisotrópico e suas propriedades são fortemente dependentes da sua textura cristalográfica após recozimento final. Estas transformações de fase possuem grande importância tecnológica durante o processamento. Recristalização em ligas de zircônio é o foco deste trabalho, mas transformações de fase durante a aplicação possuem grande importância, e serão citadas brevemente nesta seção.

2.3.1 Combustível de Reatores PWR

O combustível do reator de água pressurizada (PWR) é composto por barras cilíndricas organizadas em conjuntos. Um conjunto de barras cilíndricas de combustível nuclear é chamado elemento combustível (*fuel assembly*). O óxido de urânio cerâmico é transformado em pastilhas que são empilhadas e inseridas em tubos de Zircaloy chamados varetas, que são fechadas hermeticamente com tampas soldadas. Os tubos de Zircaloy têm cerca de 1 cm de diâmetro. Geralmente, os elementos combustíveis têm seção transversal quadrada, estando montados com barras combustíveis ordenadas em conjuntos de 14x14 a 17x17. O óxido de urânio é secado antes de ser inserido nos tubos, para eliminar a umidade no combustível cerâmico, que poderia ocasionar corrosão e fragilidade induzida por hidrogênio. Os tubos de Zircaloy são pressurizados com hélio para tentar minimizar a interação entre a vareta e as pastilhas.

A configuração geral dos elementos combustíveis para gerar calor e possibilitar a transferência de calor para o refrigerante é uma combinação de varetas combustíveis num arranjo espaçado e reticulado, com algumas posições previstas para a inserção de barras de controle (figura 11 [39]).

As varetas combustível (figura 12 [40] [41]) são o principal componente feito de ligas de zircônio (Zircaloy-4, M5 ou ZIRLO) em um elemento combustível. Os tubos sem costura são confeccionados por um processamento denominado *pilgering* que evita tensões residuais indesejadas. No capítulo 4 será verificado o quanto estas tensões de compressão são relevantes.

Os revestimentos de Zircaloy em um reator PWR estão em contato direto com água pressurizada (em torno de 150 bar) e em uma temperatura em torno de 300 °C. A água nestas condições libera com facilidade íons de hidrogênio e oxigênio para o revestimento. Quatro reações de importância tecnológica relevante na aplicação deste material foram encontradas na literatura. São elas: hidretação da liga, precipitação de intermetálicos, amorfização de intermetálicos e a oxidação da superfície. As ligas Zr-Nb não foram objeto de estudo deste trabalho. Se assim fossem, outra transformação deveria ser citada. Há diversas publicações sobre a precipitação de uma fase intermetálica rica em nióbio após irradiação de nêutrons.

2.3.1.1 Hidretação da Liga

Zircônio possui uma estrutura cristalina e propriedades químicas que facilitam a absorção de gases. Por isso, alguns tratamentos térmicos em Zircaloy são feitos a vácuo. O hidrogênio é um elemento de alta difusividade em qualquer metal. Então, para ligas de zircônio, o hidrogênio possui grande afinidade.

Durante o processo de oxidação da liga em água, uma fração do hidrogênio é liberado no decorrer da reação. Esse hidrogênio é absorvido pelo metal depois de passar através do óxido. Após exceder a capacidade de dissolução na liga, a fração de hidrogênio se separa na forma de hidreto de zircônio dentro da estrutura cristalina. A quantidade de hidrogênio que se precipita é determinada pela solubilidade, que aumenta com a temperatura, tendo valor baixo à temperatura ambiente.

Figura 11: Apresentação dos componentes de um elemento combustível típico de Angra I [39].

Figura 12: Varetas combustível de Zircaloy-4 [40] [41].

A orientação preferencial das plaquetas de hidreto, que se separam, pode ser totalmente influenciada pelo tipo de etapas de deformação utilizado na fabricação dos tubos (produção de texturas). A falha de vareta combustível por hidretação local é também conhecida como *sunburst*, devido a sua aparência metalográfica [42]. Umidade residual em pastilhas, ou no interior da vareta, leva a liberação de hidrogênio e ataque deste ao revestimento de Zircaloy. Quando da falha da vareta, há ingresso de água levando também a hidretação do revestimento, mas isto é caracterizado como hidretação secundária [39].

2.3.1.2 Precipitação de Intermetálicos

A presença do precipitado intermetálico $Zr(Fe, Cr)_2$ já foi comentado neste capítulo. No entanto, ao se falar da aplicação da liga, alguns tópicos fazem-se necessários comentar, como a influência de precipitados na resistência a corrosão da liga e o engrossamento (*coarsening*) dos mesmos com o aumento da temperatura.

O engrossamento destes precipitados causa um efeito conhecido como corrosão nodular (*nodular corrosion*). Uma boa resistência a corrosão nodular requer precipitados finos, onde um tamanho máximo de partícula é necessário para um comportamento satisfatório de corrosão uniforme. Pode-se concluir que o enfraquecimento da liga de corrosão local para corrosão uniforme se dá por dois fatores. O primeiro deles é o raciocínio da metalurgia física de que precipitados maiores e mais grosseiros tendem a concentrar ao seu redor maior número de defeitos cristalinos, aumentando o número de ligações não satisfeitas e consequentemente o potencial termodinâmico local. O segundo deles é devido a amorfização destes precipitados, que será comentada mais adiante.

Hatano (1996) [43] verificou que os precipitados intermetálicos também influenciam na difusão de hidrogênio em Zircaloy-4. Foram estudadas amostras de tamanho e distribuição de precipitados diferentes. Observou-se que os intermetálicos mais

grosseiros facilitam a difusão de deutério na liga, apesar de aumentarem também a corrosão local. Mesmo com a camada de óxido diminuindo a difusão de H, os precipitados se mantêm metálicos na matriz de óxido, funcionando como uma “ponte” para os átomos de hidrogênio difundirem.

Observações microestruturais mostram que os precipitados se distribuem linearmente ao longo dos contornos das plaquetas de alfa, quando tratamentos termomecânicos são realizados em ligas de zircônio temperadas de beta. Com novos recozimentos, a característica linear da distribuição de partículas de segunda fase se enfraquece gradualmente, para uma configuração de distribuição aleatória de precipitados [44].

Pela tabela 2, nota-se nestes novos recozimentos que a fração volumétrica pouco se altera enquanto o diâmetro médio das partículas cresce com o tempo e temperatura, indicando que a matriz está se empobrecendo de elementos de liga. Esse resultado é previsível, uma vez observada a baixa solubilidade de cromo e ferro na fase alfa nos diagramas de fase no começo deste capítulo.

Tabela 2: Engrossamento de partículas de segunda fase em uma liga Zr – Sn – Nb – Fe – Cr – Cu em função do tempo e da temperatura, apresentada em termos de aumento do diâmetro médio e da fração volumétrica [44].

Temperatura (°C)	Tempo de recozimento (h)			
	0,5	1,5	5	30
600	46 ^a /2,07 ^b	49/2,03	55/2,15	70/2,10
650	55/2,17	61/2,12	68/2,10	89/2,04
700	88/2,15	94/2,09	105/2,13	158/2,15

^a Diâmetro médio de partícula (nm).

^b Fração volumétrica (%).

2.3.1.3 Amorfização de Precipitados

A fase de Laves $Zr(Fe, Cr)_2$ nas ligas Zircaloy existem devido a presença de ferro. Na liga Zircaloy-4, a especificação da quantidade de ferro é em torno de 0,2%, e o teor de cromo gira em torno de metade disto. Os precipitados intermetálicos, apesar de

pequena fração volumétrica, quando irradiados sofrem um processo de amorfização. Este processo se inicia na superfície e migra em direção ao centro do precipitado. Como consequência deste fenômeno, há empobrecimento de ferro no precipitado. Os átomos de ferro se espalham na matriz na forma de solução sólida, e prejudica o rendimento de nêutrons do reator.

Além de prejudicar o rendimento neutrônico, amorfização causa diminuição da resistência a corrosão. Pêcheur [45] verificou que nas regiões amorfizadas próximas aos precipitados existia uma maior camada de óxido. Nos resultados de microscopia de transmissão até a presença de ferro metálico cúbico de corpo centrado pôde ser detectado nestas regiões.

Estudos das mudanças microestruturais em intermetálicos (tanto de Ni e Fe quanto Cr e Fe) após irradiação de nêutrons foram realizados por Griffiths [46] em Zircaloy -2 e -4. Sob baixas temperaturas ($< 77\text{ }^{\circ}\text{C}$) houve amorfização de ambas. Em temperaturas intermediárias ($247\text{-}327\text{ }^{\circ}\text{C}$) as partículas com níquel se mantiveram cristalinas enquanto as com presença de cromo tornaram-se amorfas. Sob altas temperaturas ($367\text{-}437\text{ }^{\circ}\text{C}$), ambas as partículas intermetálicas estão sujeitas à dissolução induzida por radiação.

2.3.1.4 Oxidação da Superfície

Em se tratando de elemento combustível nuclear para reatores PWR, a corrosão é uniforme na superfície do revestimento, e falha de vareta combustível por corrosão uniforme excessiva é bastante rara em condições normais de operação do reator. A princípio se forma um óxido quase negro, altamente aderente, condutor de ânions, que ao atingir uma camada mais espessa, ou seja, após o ponto de transição, se colore de branco acinzentado. Com camadas muito espessas, que não são atingidas durante a vida do combustível, o óxido, que trinca pouco a pouco, se esfolia [39].

A dissertação de Costa [47] mostra que entre a década de 50 e 80, foram encontrados diversos valores de energia de ativação. Alguns deles assumiam a lei de velocidade cúbica para a oxidação. Outros afirmam que a lei de velocidade é parabólica. Evans (1978) [48] observou que a presença de altas tensões de compressão na película de óxido tem efeito na cinética de oxidação. Ele demonstrou que o aumento na tensão de compressão com o tempo causa uma alteração na lei cinética, evoluído de parabólica para um comportamento de cúbica. Ele relaciona o efeito da tensão no potencial químico do oxigênio na matriz de óxido.

3 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Ligas de zircônio, assim como a maioria dos materiais de engenharia, são policristalinos. Eles consistem de um agregado de grãos, cada um definido por uma orientação cristalográfica. A distribuição de orientações cristalográficas dentro de um policristal em muitos casos não é aleatória e é chamada textura. Esta orientação cristalográfica preferencial afeta as propriedades físicas e mecânicas do material, devido à anisotropia de propriedades dos cristais, individualmente. A maior parte dos materiais desenvolve textura durante a solidificação, e posteriormente durante processamento termomecânico [49]. Neste capítulo, alguns conceitos de análise de textura serão revisados a fim de que os resultados nos capítulos seguintes sejam melhor compreendidos.

3.1 FIGURAS DE PÓLO

Figuras de pólo são talvez o mais comum método de representação de textura. A figura de pólo direta é uma projeção estereográfica que mostra a distribuição de pólos normais ao plano, de um determinado plano (hkl) específico, usando eixos da amostra como eixos de referência. Os pólos deste plano escolhido são projetados em uma esfera de referência, chamada de esfera unitária, e então projetados em um plano de projeção equatorial. O círculo primitivo (círculo que contorna esta projeção) é o próprio equador desta esfera unitária [50].

A posição do pólo é dado por dois ângulos: α , que representa a rotação em torno do eixo que sobrepõe o diâmetro do círculo primitivo paralelo à direção transversal da amostra (variando de 0 a 90 °) e β , descrevendo o azimute do pólo (variando de 0 a

360 °). A orientação dos grãos dentro de um policristal pode ser representada, então, por uma coleção de pontos no plano de projeção, formando a figura de pólo. Os pontos discretos não ilustram a distribuição de pólos de maneira muito clara, então é comum dividir a área da figura de pólo em curvas de nível de intensidade. Assim, os pólos de maior intensidade podem ser facilmente visualizados. O método mais popular para se obter figuras de pólo incompletas é o método de reflexão de Schulz (*Schulz reflection method*) [51]. A figura 13 apresenta um desenho esquemático do funcionamento de um goniômetro de reflexão para produção de figuras incompletas de pólo.

Figura 13: Desenho esquemático do funcionamento de um goniômetro de reflexão para produção de figuras de pólo.

3.2 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO CISTALOGRAFICA

A descrição da textura com o auxílio de figuras de pólos diretas é bastante útil, mas as informações nelas contidas são incompletas e semiquantitativas, já que os planos $\{hkl\}$ representados são apenas aqueles difratados pelo material. Uma representação mais completa de textura deve incluir informações sobre a distribuição das orientações

dos cristais, ou seja, por um plano e uma direção: $(hkl)[uvw]$, e a fração volumétrica de cada orientação presente. Essas informações podem ser obtidas com o auxílio da função de distribuição de orientações cristalográficas (FDOC) [52].

A FDOC expressa a densidade de probabilidade de encontrar determinadas orientações $(hkl)[uvw]$ em uma amostra do material. Esta probabilidade, numa amostra sem textura, é igual à unidade. Uma intensidade 2 em uma orientação, por exemplo, diz que esta orientação é duas vezes mais provável de estar presente na amostra do que a aleatoriedade. Os planos são representados por linhas retas e as direções por pontos sobre as linhas [53].

Na FDOC, a orientação de um cristal é definida segundo ângulos, denominados ângulos de Euler, os quais constituem três rotações consecutivas, que aplicadas aos eixos da célula unitária, que tornam os mesmos coincidentes com os eixos DL, DT e DN da chapa laminada, ou seja, relacionam os eixos macroscópicos do material com os eixos da célula do cristal [52].

As convenções e o desenvolvimento matemático foram feitos separadamente por Roe e Bunge. O sistema definido por Bunge difere do sistema de Roe na definição dos ângulos de Euler. Bunge define os ângulos de Euler φ_1 , Φ e φ_2 da seguinte forma [54]:

- Rotação de φ_1 em torno de e_3 , onde $e_3 = Z_{amostra}$ (figura 14 (a) → (b));
- Em seguida, rotação de Φ em torno de e'_1 (figura 14 (b) → (c));
- Rotação de φ_2 em torno de e''_3 (figura 14 (c) → (d)).

No sistema definido por Roe, os ângulos de Euler são definidos por ψ , θ e ϕ . Os ângulos de Euler definidos por Roe podem ser convertidos para os definidos por Bunge através de simples relações angulares. A notação utilizada neste trabalho será a proposta por Bunge, utilizando os ângulos φ_1 , Φ e φ_2 .

Figura 14: Definição dos ângulos de Euler [54].

A FDOC não pode ser medida diretamente e sim calculada a partir de figuras de pólos. A equação integral a seguir representa a equação fundamental para o cálculo da FDOC [53] :

$$P_i = \sum_{j=1}^J \sigma_{ij} f_j$$

Na literatura alguns desenvolvimentos matemáticos foram propostos para a solução da equação supracitada [55].

O método da expansão em séries que tem como premissa básica que tanto as figuras de pólos, lado esquerdo da equação, quanto a função $f(g)$, que representa a

FDOC, podem ser aproximadas por uma expansão em séries. A função $f(g) = f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ é normalmente representada por uma série de harmônicos esféricos, $T_l^{\mu\nu}$, cujos coeficientes, $C_l^{\mu\nu}$, no caso de Bunge, descrevem a textura do material. Para o sistema hexagonal, devido a algumas características, mas principalmente à sua simetria, um número pequeno de figuras de pólo é necessária para valores de expansão l elevados [56].

Outros processos de cálculo da função $f(g)$ são chamados de métodos diretos (ou discretos) e dentre eles destacam-se os métodos WINV (*Willians, Imhof, Matheus, Vinel*) e o ADC (*Arbitrary Defined Cells*). Estes processos se baseiam no fato que figuras de pólos diretas completas podem ser vistas como projeções em duas dimensões da FDOC. Nos métodos diretos, figuras de pólos e orientações de distribuição são função tridimensional representadas por valores discretos [57].

Entre o método de séries e métodos diretos existem uma série de vantagens e desvantagens. O método direto possui a vantagem de requerer um menor número de figuras de pólos para se obter um resultado satisfatório. No entanto, até o presente momento, o método mais utilizado ainda é o da expansão em série ou método harmônico [58].

FDOCs são representadas como curvas de nível de isovalor em um espaço tridimensional, chamado espaço de Euler. Para facilitar a interpretação, normalmente fatias deste espaço tridimensional (análise com um dos ângulos fixos) são plotadas. Estas seções são então interpretada pelos ábacos, que são mapas com planos (linhas) e direções (pontos) indicativos das seções retas deste espaço de Euler.

3.3 TEXTURA EM METAIS HEXAGONAIS

Metais de estrutura hexagonal compacta exibem inerente comportamento mecânico anisotrópico, devido ao limitado número de sistemas de deslizamento, o qual facilita o

desenvolvimento de texturas muito fortes durante processamento mecânico. A textura é importante por duas razões fundamentais: durante a manufatura, pela sua influência na trabalhabilidade; e em serviço, por causa das propriedades afetadas como limite de escoamento, resistência à fadiga térmica, resistência à irradiação, fadiga e resistência à orientação de hidretos [59].

O desenvolvimento da textura pode ser influenciado por muitos fatores, os quais podem ser classificados em dois grupos: variáveis de material e variáveis de processo. Entre as variáveis de material estão estrutura cristalina, quantidade de soluto, partículas de segunda fase e tamanho de grão. Variáveis de processo incluem quantidade de deformação, taxa de deformação e condições de recozimento (tempos e temperaturas). Muitos mecanismos podem produzir textura, mas os mais importantes são o deslizamento de discordâncias, maclação e recristalização [60].

Grande parte das medidas de textura em materiais hexagonais são representadas por figuras de pólo basais, uma vez que a orientação do eixo c tem grande relevância no comportamento anisotrópico. Poucos estudos têm focado na orientação de planos prismáticos ou piramidais, uma vez que eles são mais difíceis de mensurar. Além disso, para alguns metais hexagonais eles são menos relevantes na influência de propriedades. Todavia, para zircônio, planos piramidais podem ser indicadores do grau de recozimento/recristalização no material [61].

Como citado no capítulo 2, pesquisadores utilizam diversos tipos de notação para a representação do espaço de Euler em metais de estrutura hexagonal. Por razões futuramente explicadas, este trabalho adotará como padrão a representação de Bunge, com o valor de φ_1 constante (0°).

Uma desvantagem no uso deste padrão é a falta de ábacos que apresentem o conjunto de direções e planos em seus respectivos cortes no espaço tridimensional. Nenhuma referência bibliográfica possui o ábaco para $\varphi_1 = (0)$. Na revisão de Wang é

fixado o valor de φ_2 ao invés de φ_1 . Por isto, a reunião de informações de vários artigos (principalmente de Zhu [62]) possibilitou a criação de um ábaco de fibras (figura 15).

Figura 15: Desenho esquemático com a posição das fibras D_0 , D_f e R_f na seção de espaço de Euler com $\varphi_1 = 0^\circ$.

Como vantagem, nesta seção específica do espaço de Euler, é possível verificar as seguintes fibras: fibra D_0 (ou fibra basal) $\{(0001) \langle uvw \rangle\}$; fibra D_f $\{hkil\} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ e fibra R_f $\{hkil\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. A observação destas fibras é fundamental para a interpretação dos resultados de modificação de textura gerados neste trabalho.

A figura 15 mostra a posição destas fibras na seção de espaço de Euler com $\varphi_1 = 0^\circ$. Com o intuito de facilitar a interpretação, desenhos de células unitárias de estrutura hexagonal compacta foram adicionados ao desenho esquemático. Estas células unitárias foram geradas pelo programa *Gnome Crystal - Crystalline Structures Viewer* e o plano $(11\bar{2}1)$ foi adicionado na cor cinza para facilitar a visualização. A relação $\frac{c}{a}$ entre estas células unitárias é de 1,59 e a orientação da chapa laminada está indenticada na parte inferior da figura.

4 ENCRUAMENTO

Nos metais e ligas, a deformação plástica ocorre predominantemente por movimentação de discordâncias. Aumentar a resistência mecânica significa dificultar a movimentação de discordâncias, e as interações entre elas e obstáculos são responsáveis pela resistência à deformação, causando o encruamento.

Deformação plástica aumenta a energia interna de metais e ligas. Esta energia é uma fração da energia total da deformação mecânica sofrida pelo material, e se mantém no mesmo após a remoção de esforços externos. Essa energia é conhecida como energia armazenada na deformação. Esta energia está distribuída de maneira não uniforme em um metal endurecido por deformação. O principal portador dessa energia armazenada são em sua maioria porções distorcidas do reticulado cristalino, ou seja, defeitos cristalinos. Cada tipo de defeito possui um excesso de energia correspondente, que depende da composição da liga. A medição destas energias envolve várias dificuldades e os dados obtidos não são sempre confiáveis [63]. O excesso de energia acumulada na deformação é a força motriz (*driving force*) da recristalização primária.

4.1 ENCRUAMENTO EM ZIRCÔNIO

4.1.1 Mecanismos de Endurecimento

Os mecanismos de endurecimento conhecidos em ligas metálicas atualmente são cinco. Endurecimento por: deformação (encruamento), refino de grão, solução sólida, dispersão de partículas incoerentes e precipitação coerente.

Transformações martensíticas podem acarretar no endurecimento e aumento de propriedades mecânicas. No caso do zircônio, sua martensita não é tão eficiente em aumento de propriedades se comparado com outros materiais. Em zircônio, os contornos de ripas de martensita se mostram transparentes em respeito à propagação de discordâncias. Apenas os contornos de grão e de maclas são efetivas barreiras contra o movimento de discordâncias [64].

O endurecimento das ligas de zircônio é alcançado principalmente por solução sólida e precipitação. Na temperatura de operação, a precipitação se torna menos significativa. Zircônio puro, com menos de 100 ppm de oxigênio em estado recozido possui limite de escoamento muito baixo (≈ 150 MPa) [59].

Oxigênio na faixa de 900 a 1500 ppm é recomendado na maioria das ligas de zircônio de grau nuclear. Os elementos de liga ferro e cromo têm baixa solubilidade sólida. Além disso, para a mesma quantidade, os efeitos de endurecimento destes solutos são muito maiores do que os de estanho. Propriedades mecânicas e de corrosão de Zircaloy-2 e Zircaloy-4 são fortemente influenciadas pelo tamanho e distribuição de precipitados intermetálicos do ferro e cromo [19].

4.1.2 Mecanismos de Deformação

Em metais hexagonais, a interação entre sistemas de deslizamento é mais limitada do que em metais cúbicos devido a menor simetria. Com isto, as maclas desempenham um papel importante durante a deformação. Maclas obedecem a restritas relações de orientação cristalográficas. A falta de sistemas de deslizamento combinada com maclas bem definidas geram fortes texturas de deformação [60].

Os mecanismos de deformação e os tipos de maclas são muito definidos pela relação $\frac{c}{a}$. Consequentemente, o comportamento da deformação e da textura de deformação devem ser estudados separadamente para cada metal hexagonal. Zircônio e titânio possuem uma relação $\frac{c}{a}$ muito similar, então várias semelhanças podem ser

verificadas. Titânio também sofre o mesmo tipo de polimorfismo como o zircônio (de HC para CCC) a $\approx 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ [65]. Esta é a razão do porque estudos sobre mecanismos de deformação e textura serem frequentemente transferidos entre titânio e zircônio.

Escorregamento ocorre mais facilmente em planos compactos e direções de alta densidade linear [66]. Em zircônio e titânio α , até em torno de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, escorregamento ocorre normalmente em nos planos prismáticos $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ pelas três direções alinhadas com os eixos a , $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle$ ou direções $\langle a \rangle$. Normalmente o plano basal também pode ser acionado nesse estágio, nas mesmas direções. Em regiões altamente deformadas, como em contornos de grão, surgem nas direções $\langle a \rangle$ escorregamento nos planos piramidais $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ [67]. Quando esses materiais são comprimidos e deformados em altas temperaturas surge um sistema de deslizamento extra, que inclui uma componente de direção $\langle c \rangle$. Este modo de escorregamento ocorre em planos piramidais (de primeira ou segunda ordem) $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ ou $\{1\ 1\ \bar{2}\ 2\}$ nas direções $\langle c + a \rangle$ $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 3 \rangle$ [61] [68]. Outra deformação com componente $\langle c \rangle$ têm sido explicada por maclação em planos piramidais [69] [70].

As maclas de deformação têm um papel importante na deformação de metais hexagonais. A maclação contribui para a deformação plástica de duas maneiras: em menor grau, através da deformação que ela produz, e em maior grau, reorientando o retículo favorecendo o deslizamento dos planos preferenciais. A tensão necessária para as maclas serem geradas é geralmente maior do que a necessária para o deslizamento de planos, e também menos sensível à temperatura. A tensão para início da maclação é consideravelmente maior que a tensão de propagação da macla [71]. A figura 16 [61] apresenta os principais sistemas de maclação observados em α zircônio quando submetidos à tensão ou compressão ao longo da direção c .

Como já comentado, as maclas são importantes para materiais hexagonais em geral. Sua presença é verificada em zircônio e ligas, mas há controvérsias com relação à sua importância na deformação deste metal em específico. Sahoo [72]

Figura 16: Sistemas de maclação em zircônio alfa [61].

utilizou a técnica de EBSD em um MEV de alta voltagem e verificou que a maclação se faz fundamental em até 13-16% de redução. Após isto, escorregamento dos planos reorientados em conjunto com os anteriormente favoráveis predominam como mecanismo de deformação.

4.1.3 Energia de Defeito de Empilhamento

Sastry publicou em 1974 [73] que a energia de defeito de empilhamento em zircônio (no plano basal) decresce com o aumento da porcentagem de estanho. Os resultados obtidos por ele estão na tabela 3. Segundo estes resultados, Sastry afirma que o desancoramento de junções atrativas é provavelmente o mecanismo determinante de taxa sob altas temperaturas.

Embasado em estudos experimentais e teóricos de que processos de nucleação e crescimento de hidretos envolvem características das discordâncias, Udagawa [74] estudou a influência de estanho na EDE e nos planos de hábito para hidretação. Nesse trabalho, Udagawa usou DFT (*Density Functional Theory*) para demonstrar que, com o aumento da quantidade de estanho, diminui-se a energia de defeito de empilhamento no plano basal, e aumenta nos prismáticos.

Como as referências que foram citadas até agora sobre os planos de escorregamento enfatizam a importância dos sistemas prismáticos, certa dúvida é gerada se a energia de defeito de empilhamento efetiva da liga é inferior ao material puro ou não. Esse aparente impasse é resolvido ao se observar a microestrutura de deformação de zircônio puro e com aumento da porcentagem de estanho.

Abson realizou este experimento [75] e verificou que zircônio puro de iodeto e ligas de zircônio-estanho deformadas a temperaturas de 625 a 825 °C sofrem recuperação dinâmica e subgrãos são formados. A adição de estanho retarda recuperação dinâmica, e tanto o tamanho médio de subgrão quanto a definição dos subcontornos diminuem com o aumento da porcentagem de estanho.

Tamanho de célula (ou subgrão) menor e contornos mal delineados são indicativos fortes de diminuição da EDE. É um efeito similar ao da diminuição da temperatura de deformação e/ou do aumento da velocidade de deformação. Então, existem fortes evidências de que a liga Zircaloy-4 tenha uma energia de defeito de empilhamento significativamente mais baixa do que zircônio puro.

Tabela 3: Energias de defeito de empilhamento de zircônio no plano basal em função da porcentagem de estanho [73].

Quantidade de Estanho (% mássica)	EDE da liga de Zircônio (mJ/m²)
0	240
0,7	116
3	85
5	62

4.2 MICROESTRUTURA DO ESTADO ENCRUADO

Em zircônio, a caracterização da estrutura de discordâncias já foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão. Até uma deformação de 10%, é visto predominantemente escorregamento simples, com características paralelas e arranjos retilíneos

de discordâncias. Para deformações acima de 10%, interação extensiva entre discordâncias e formação de emaranhados levam a uma microestrutura celular [76]. Essa estrutura se repete mesmo com deformação sob temperaturas mais altas (deformação a morno) [77].

Em bandas de cisalhamento, sob deformações severas, estrutura celular de discordâncias também é vista. Inicialmente, uma distribuição aleatória de alta energia é observada. Então, essa distribuição dá lugar a células alongadas, que são plasticamente deformados, até serem divididos por discordâncias geometricamente necessárias e formar microgrãos aproximadamente equiaxiais [78]. Esses microgrãos possuem entre 0,1 e 0,3 μm . Esse mecanismo já foi proposto por Meyers em titânio [79].

4.3 TEXTURA DE DEFORMAÇÃO

Quando um policristal é deformado, a tensão aplicada é transmitida a cada grão individualmente. Isso acarreta um processo bastante heterogêneo e complexo. As discordâncias se movem em sistemas de deslizamento e interagem resultando em endurecimento, mudam sua forma e/ou orientação e interagem com grãos vizinhos criando campos de tensão, que normalmente criam novas discordâncias. Todos estes fenômenos combinados tornam o entendimento pleno do desenvolvimento da textura um desafio impressionante.

Nas principais revisões e livros de referência sobre orientação preferencial, a textura em materiais cúbicos é discutida predominantemente. Apresentações de componentes de textura e evolução da textura de metais hexagonais são mais difíceis de ser encontrados, pelo fato de que poucos trabalhos sistematicamente concentraram-se na textura de materiais hexagonais.

Com o passar dos anos, esse quadro têm mudado. O desenvolvimento da tecnologia nuclear em países em desenvolvimento aumentou o interesse em zircônio e

Zircaloy para revestimento de combustíveis nucleares. O desenvolvimento da indústria aeronáutica e aeroespacial também alavanca interesse em ligas de titânio como material estrutural assim como a indústria de aparelhos eletrônicos e veículos leves impulsiona pesquisas sobre ligas de magnésio como material estrutural.

Como já foi comentado, mecanismos de deformação e os tipos de maclas são muito definidos pela relação $\frac{c}{a}$. A textura de deformação é consequência destes mecanismos. Por isso, as texturas de metais e ligas hexagonais laminadas a frio podem ser caracterizadas em três categorias de acordo com a sua relação $\frac{c}{a}$. Esses materiais são nominados por maior que, aproximadamente igual a e menor que o valor ideal 1,633 [80].

A figura 17 apresenta as figuras de pólo (0002) e (10 $\bar{1}$ 0) simuladas por Wang [80], de materiais hexagonais das três diferentes categorias ($\frac{c}{a}$ similar, menor e maior que o ideal) comparados com resultados experimentais de três metais laminados; Mg ($\frac{c}{a} = 1,624$), Zn ($\frac{c}{a} = 1,856$) e Ti ($\frac{c}{a} = 1,588$).

No caso do zircônio, devido à sua importância tecnológica, existem pesquisadores que desenvolveram conhecimento aprofundado em textura, principalmente em tubos. Alguns destes pesquisadores publicaram seus resultados. Tenckhoff ([60] [61] [81]) é citado na grande maioria dos materiais publicados sobre textura de ligas de zircônio. Tenckhoff realizou uma grande síntese das texturas típicas, tanto de deformação quanto de recozimento, de zircônio e Zircaloy. Esse estudo é apresentado na figura 18, mas para melhor entendimento, é válido descrever alguns dos tópicos abordados em seu trabalho e esquematizados nesta figura.

Para deformação de tubos, seu grau de redução pode ser obtido por redução do diâmetro (RD), redução de espessura de parede (RP) ou uma combinação dos dois. A escolha deste processamento irá determinar a direção das tensões residuais de compressão no tubo final. Uma vez que em metais hexagonais os pólos basais se alinham paralelamente à direção efetiva da tensão de compressão, o fator chave

Figura 17: Figuras de pólo simuladas de materiais hexagonais de diferentes categorias e figuras de pólo experimentais de magnésio, zinco e titânio [80].

para orientação cristalográfica preferencial em ligas de zircônio é a relação RP/RD [82]. Alta RP/RD (> 1) resulta em um material comprimido na direção radial, baixa RP/RD (< 1) resulta em tensões de compressão maiores na direção tangencial. RP/RD aproximadamente igual a um equilibra as tensões em relação às direções do tubo, obtendo uma textura mais aleatória.

Para deformação em chapas laminadas, o material é comprimido ao longo da direção normal (DN), e alongado na direção de laminação (DL). Mudanças na direção transversal não são significantes se a relação largura/espessura é maior que seis. Baseando-se nas texturas de tubo espera-se que os planos basais se posicionem paralelamente à direção de compressão (DN), e é exatamente isto que acontece. Os pólos basais se alinham na face normal, com um espalhamento de 20 a 40 ° alinhado à direção transversal, idêntico à textura encontrada em tubos quando RP/RD > 1 .

Essa textura é muito estável e laminações sucessivas a torna mais intensa. Cheadle [83] comenta que não há explicação satisfatória para a estabilidade desta textura de laminação. Picklesimer *apud* Cheadle sugere que a deformação inicialmente é regida por maclação de compressão do tipo $\{11\bar{2}2\} < \bar{1}\bar{1}23 >$ e após isso, a deformação segue apenas por escorregamento, sem alterar a textura.

Tipo de deformação	Elemento	Elipse de Deformação no plano perpendicular à direção da deformação	Textura de deformação		
			(0002) figura de pólo	$\{10\bar{1}0\}$ figura de pólo	
Redução de Tubo $\frac{RP}{RD} > 1$					a_1
$\frac{RP}{RD} = 1$					a_2
$\frac{RP}{RD} < 1$					a_3
E					
Laminação de chapas					b
Trefilação de arames					c

Figura 18: Tabela esquemática que relaciona processamento mecânico (tipo de deformação) e textura de deformação resultante de tubos (a_1 a a_3), chapas (b) e arames (c) em ligas de zircônio [60].

Para deformações severas, o resultado não é o mesmo. Os estudos de Kad [78] em bandas de cisalhamento mostram que no interior de uma banda de cisalhamento forma-se uma fibra de direção $\{hkil\} < 11\bar{2}0 >$. Na vizinhança desta banda, para acomodar a deformação, o reticulado rotaciona até chegar à direção $< 11\bar{2}0 >$ alinhada com a direção de cisalhamento e com o plano $(10\bar{1}0)$ paralelo ao plano de cisalhamento.

Figura 19: Desenho esquemático representando a orientação cristalográfica antes e após laminação de chapas de ligas de zircônio [83].

Na liga Zircaloy-4, ao receber trabalho a frio, Philippe [84] indica uma tendência em movimentar os pólos dos planos basais no sentido de laminação (*RD split*), como em materiais hexagonais de relação $\frac{c}{a}$ mais altas. Blicharski *apud* Rollett & Wriht [82] apresentam esse resultado em titânio como recebido e laminado a baixas temperaturas, e comentam que esta (*RD split*) indica aleatoriedade na textura no estado inicial. Após laminação a frio, o (*RD split*) torna-se (*TD split*) como é de se esperar em materiais de relação $\frac{c}{a}$ menor que o valor ideal.

Este resultado encontrado por Philippe em Zircaloy-4 foi inesperado, e pode ser visto na figura 20. Não há detalhes no artigo além da informação de que esta figura de pólo foi obtida de uma amostra que sofreu 50% de redução laminada a frio. Em nenhuma das outras referências deste trabalho foi encontrado resultado igual em amostras no estado como encruado. Resultado similar só foi encontrado em titânio, mas em condições de deformação bastante particulares (atrito), distante de maneiras tradicionais de encruamento por conformação mecânica [85].

Figura 20: Figuras de pólo de Zircaloy-4 após 50% de redução laminado a frio [84].

5 RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

Após processos de deformação a frio, verifica-se que aproximadamente 10% da energia utilizada na deformação é armazenada no metal, sendo grande parte desta energia na forma de defeitos cristalinos (puntiformes e discordâncias). Sendo assim, quando metais são deformados a frio, tornam-se termodinamicamente instáveis em relação ao estado de recozido. Pode-se eliminar parte dos defeitos por recozimento, abaixando a energia interna através dos processos de recuperação e recristalização [86].

5.1 RECUPERAÇÃO

A recuperação consiste no amolecimento do material deformado após recozimento ou trabalho a quente, sem mudanças na microestrutura em larga escala. Este amolecimento é originado de mudanças nos arranjos das discordâncias, para arranjos de menor energia. Além de efeitos como a poligonização, metais com alta EDE tendem a formar subgrãos, que se originam das células de discordância e na aniquilação de discordâncias dentro destas células [87].

Assim, a aniquilação de lacunas e migração de defeitos puntiformes em direção aos contornos de grão e discordâncias ocorrerá em temperaturas acima de $0,2 T_f$, onde T_f é a temperatura de fusão. Na região entre $0,2$ a $0,3 T_f$ os fenômenos predominantes serão a aniquilação e rearranjo de discordâncias de sinais opostos fazendo com que os subcontornos dos grãos se tornem mais aparentes. Outras estruturas, como a formação de subgrãos somente ocorrem em temperaturas superiores, normalmente acima de $0,4 T_f$, quando há energia suficiente para que o escorregamento com desvio e a escalada ocorram em grande quantidade [88].

5.2 TEMPERATURA DE RECRISTALIZAÇÃO

O processo de recristalização ocorre por nucleação e crescimento de novos grãos livres de deformação. A nucleação pode-se dar por crescimento ou rotação de subgrãos ou por migração de contornos de grãos pré-existentes antes da deformação; o crescimento de regiões recristalizadas se dá pela migração de contornos de alto ângulo, eliminando os defeitos cristalinos.

A tabela 4 mostra os resultados encontrados em uma dezena de referências de temperaturas de recristalização estática de zircônio puro e algumas ligas.

Tabela 4: Temperaturas de recristalização estática

Primeiro Autor	Material	Red. (%)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Dureza
Neogy, S. [32]	Zr-Nb	-	580	1	-
Neogy, S. [32]	Zr-Nb-Sn-Fe	-	580	1	-
Zhu, K. Y. [89]	Zr-2Hf	55	530	2,67	-
Zhu, K. Y. [89]	Zr-2Hf	55	600	0,5	-
Chakravartty, J. K. [90]	Zr-CP	-	≈ 600	-	-
Lee, B.S. [91]	Zr-CP	ECAP	600	1	≈ 170 (HV)
Romero, J. [92]	Zircaloy-2	55	620	aq. cont.	-
Lee, D. [93]	Zircaloy-2	-	≈ 600	0,25	≈ 220 (Knp)
Lee, D. [93]	Zircaloy-2	-	550	4	≈ 220 (Knp)
Ortlieb, E. [94]	Zircaloy-4	-	550-600	-	-
Bai, J.B. [95]	Zircaloy-4	38	650	3	-
Chakravartty, J. K. [96]	Zircaloy-2	50	≈ 600	-	175 (HV)
Jung, Y-I. [97]	HANA-4	55	600	1	≈ 210 (HV)
Jung, Y-I. [97]	HANA-6	55	550	1	≈ 180 (HV)

5.3 O INÍCIO DA RECRISTALIZAÇÃO

Existem três mecanismos para nucleação de grãos recristalizados. Migração de contornos induzida por deformação, nucleação por migração de subcontornos e nucleação por coalescimento de subgrãos. Destes três, Zhu [89] conseguiu registrar o

segundo e o terceiro. O material estudado é uma liga de Zr-2Hf e a técnica utilizada para verificar a evolução da microestrutura é a microscopia eletrônica de alta voltagem *in situ* (HVEM). A figura 21 mostra duas das micrografias obtida por Zhu com HVEM.

As duas imagens (a e b) representam a mesma área. Na imagem a, a amostra está em seu estado como deformado (55% de redução) e na imagem b, após recozimento *in situ* a 700°C por cinco minutos, revelando o o rearranjo de discordâncias em uma estrutura de subgrãos e a migração de contornos de baixo ângulo.

Figura 21: Imagens da mesma área de Zr-2Hf em seu estado como deformado (a) e após recozimento *in situ* (b), destacando a nucleação por migração de subcontornos (flechas brancas) [89].

5.4 VARIÁVEIS NA RECRISTALIZAÇÃO

5.4.1 Influência do grau de encruamento

Para zircônio de baixa liga (Zr702), existem estudos antigos e recentes sobre recristalização. Deformação a frio foi realizada por Li em 2013 [98]. As chapas foram deformadas com graus de redução de 38.9% e 71.0%. Em seguida, foram realizados tratamentos térmicos para construção de curvas isócronas e isotérmicas. Determinou-se então, a cinética de recristalização através da obtenção da curva JMAK.

Segundo Rollett e Seo *apud* Li [98], distribuição não-uniforme de energia armazenada, derivado do efeito de contornos de grão na deformação, reduz o expoente JMAK. No estudo de Li, os valores de n obtidos foram menores que 1, indicando que deformação a frio de Zr702 provoca uma distribuição não-uniforme de energia armazenada e recristalização pode ocorrer por saturação de sítios heterogênea e nucleação a taxa constante em bandas de cisalhamento.

Ainda com Zr702, Rodriguez [99] realizou ensaios de dobramento, criando um gradiente de alta deformação na superfície se comparado com o centro. A cinética de recristalização tornou-se maior nas superfícies, e recuperação pôde ser constatada no centro. Durante a recuperação, as discordâncias foram aniquiladas e as restantes escalaram para formar novos contornos inclinados que são normais ao plano de escorregamento. Esses novos contornos possuem baixa mobilidade e curvatura, criando estruturas que desfavorecem a recristalização.

Dewobroto [100] aponta que relacionar orientação preferencial (textura) e energia armazenada na deformação local é um grande equívoco. Ele justifica esse raciocínio ao encontrar os componentes da textura principal (em uma amostra de Zr702) tanto em áreas altamente deformadas como em áreas pouco deformadas.

Em Zircaloy-2, o efeito do estado encruado na cinética de recristalização em zircônio foi comentado por Lee em 1970 [93]. Trabalhando com esta liga em forma de tubos, submetidos a 80% de redução a frio, obteve uma dureza estável até que a temperatura de recristalização fosse alcançada, e então a dureza diminuiu subitamente. Isso demonstra pouca recuperação e que a recristalização ocorreu em uma taxa muito rápida. Esta rápida taxa foi atribuída a excepcionalmente grande quantidade de encruamento presente nos tubos.

Para um material de tamanho de grão inicial muito grande, o grau de deformação deve ser mudado para gerar um mesmo endurecimento por deformação, e por consequência um mesmo potencial termodinâmico para a recristalização. Isso

remete à quinta lei da recristalização, e pode ser justificado através da equação de Orowan para a deformação. Quanto maior o tamanho de grão, maior a distância entre as discordâncias. Além disto, a própria quantidade de contornos muda, e contornos também são defeitos cristalinos. Esse efeito é tanto menor quanto maior é a deformação aplicada.

5.4.2 Influência do tempo e temperatura de recozimento

Em 1951, Dunkerley [101] avaliou a cinética de recristalização alterando a temperatura de recozimento, em zircônio comercialmente puro. Ele publicou resultados com dois tipos de amostras: α_a (aquecida a 950 °C por 24 h) e α_b (aquecida a 800 °C por 72 h). Cada tipo de amostra sofreu redução de 20% e 50%, e posterior recozimento a três temperaturas diferentes. As figuras 22 e 23 apresentam o resultado destes recozimentos. Muitas conclusões podem ser retiradas destas curvas, entre elas:

Figura 22: Curvas de amolecimento para zircônio (α_a e α_b) a 450, 500 e 550 °C para 20% de redução [101].

Figura 23: Curvas de amolecimento para zircônio (α_a e α_b) a 450, 500 e 550 °C para 50% de redução. [101]

a) A forma geral de todas as curvas é similar, indicando que o mesmo mecanismo de recristalização está operando, e que o mesmo é independente da deformação prévia e do tratamento térmico prévio.

b) O aumento da temperatura aumenta a taxa de recristalização de zircônio independente da deformação prévia e do tratamento térmico prévio.

c) A taxa de recristalização aumenta e o período de incubação diminui com o aumento da quantidade de trabalho a frio.

É válido mencionar que apenas com este trabalho têm-se a confirmação para materiais hexagonais de três das sete leis da recristalização, publicadas pela primeira vez por Burke e Turnbull [102], em 1952, um ano depois do trabalho de Dunkerley.

O tempo de recozimento, além de influenciar a recristalização, tem um efeito considerável no crescimento de grão de zircônio. Higgins [103], em 1966, variou o tempo de recozimento de suas amostras de zircônio. Utilizando zircônio de alta pureza, proveniente da redução de iodeto, deformou as amostras até 84% de redução e

recozeu a 800 °C durante 5 minutos e 24 horas. A figura 24 trata-se das micrografias obtidas, e embora não tenha sido feita uma análise quantitativa do tamanho de grão médio, qualitativamente é possível observar a diferença entre as amostras.

Figura 24: A estrutura dos grãos de zircônio laminado a frio (84% de redução) e recozido a 800 °C por 5 minutos (a) e 24 horas [103].

Atualmente, um dos trabalhos de Zhu [89], em uma liga Zr-2Hf deformada por compressão plana à temperatura ambiente, apresenta resultados similares. Após recozimentos a 530 °C de 7, 15, 45 e 160 minutos, as análises metalográficas apresentaram frações recristalizadas superficiais de 15%, 33%, 55% e 84%, respectivamente. Os tamanhos de grão médios correspondentes foram 2, 5, 8 e 10 μm . A figura 25 apresenta os mapas de índice de qualidade de amostras deformadas com 55% de deformação e com tempos de recozimento variados.

Figura 25: Mapas de IQ de amostras deformadas com 55% de redução e recozidas a 530 °C e com tempos de recozimento de (a) 15 min, (b) 45 min e (c) 160 min [89].

No trabalho de Zhu e em diversos outros, foi observado que, mesmo em altas temperaturas ou tempos elevados, em certas regiões das amostras não houve recristalização e em outras já havia crescimento de grão. Isto apresenta indícios de que recuperação, recristalização e crescimento de grão ocorrem ao mesmo tempo, e a competição entre recuperação e recristalização ocorre com frequência em zircônio e ligas.

Para estudar a modificação da textura durante a recristalização primária, Gerspach [104] utilizou uma temperatura de recozimento de 600 °C, evitando o crescimento de grão. Como consequência, obteve frações recristalizadas de apenas 40% em volume, mesmo com 80% de redução, como pode ser visto na figura 26.

Figura 26: Microestrutura eletrônica de varredura de zircônio com 80% de redução e recozido. Fração recristalizada de 40% em volume [104].

Seus estudos de recristalização mostraram que o processo de nucleação da recristalização não se inicia em nenhuma orientação particular, e que com baixa fração recristalizada, o número de grãos recristalizados que se tocam mutuamente (*impingement*) é alto. Gerspach cita que os novos grãos surgem em forma agrupada (*form of clusters*).

Não foi encontrado na literatura o efeito da velocidade de aquecimento na recristalização de zircônio e ligas. Isto deve ser avaliado neste material, já que existem

evidências da competição entre recuperação e recristalização. Pois, quando um metal é aquecido lentamente, há a permanência por maior tempo em baixas temperaturas, onde ocorre exclusivamente recuperação. Consequentemente, o potencial termodinâmico para a recristalização será diminuído, atrasando o início da recristalização [105].

5.4.3 Influência de partículas de segunda fase

Uma partícula ao interagir com um contorno de grão em movimento deverá exercer, sobre o mesmo, uma força que restringirá o seu deslocamento. Ao tentar prosseguir, o contorno se curvará para tentar manter-se perpendicular à superfície da partícula (por simplicidade, considerada esférica). A figura 27 [106] mostra um esquema desta situação, onde γ é a energia de contorno de grão (tensão superficial), r é o raio da partícula esférica, θ é o ângulo entre a posição de equilíbrio do contorno e a tensão superficial, γ .

Figura 27: Representação esquemática da interação entre o contorno de grão e uma partícula de segunda fase [106].

Trabalhando algebricamente estas relações geométricas, e partindo de algumas considerações (como a força retardadora atingindo seu máximo em $\theta = 45^\circ$) Zener [107] desenvolve uma equação que versa que o tamanho de grão limite de um material é diretamente proporcional ao raio destas partículas e inversamente proporcional a

sua fração volumétrica. Ou seja, os grãos terão seu crescimento minimizado quanto menores forem essas partículas e em maior quantidade existirem. De forma geral, esse é um raciocínio que se assemelha bem a resultados práticos, independente do metal.

Entretanto, existem limitações no modelo de Zener. Entre elas, pode-se citar a suposição de que as partículas de precipitados são esféricas e aleatoriamente distribuídas sobre a superfície do contorno de grão, além de terem o mesmo raio. Além disso, a suposição de um contorno planar ou próximo do planar como requer a fórmula de Zener é apenas razoável se o tamanho de grão (ou subgrão) é muito maior do que o espaçamento entre partículas como apontado por vários autores [108].

Embora o modelo de Zener apresente um caráter ideal, ele fornece a primeira aproximação de descrição do comportamento do crescimento de grão na presença de partículas de segunda fase e muitos dos modelos que se seguiram são modificações do conceito de Zener.

Estudando a liga Zircaloy-2, Östberg [109] partiu de uma estrutura entrelaçada de plaquetas alfa e realizou conformação a quente seguido de recozimento a alta temperatura (ainda na fase alfa). Nesse estado como inicial, foi verificado partículas de segunda fase que se distribuem linearmente ao longo dos contornos das plaquetas de alfa (como já comentado no capítulo 2). Östberg comenta que após os tratamentos, os grãos da matriz alfa exibem a forma equiaxial normalmente observada em metais recozidos, e seu tamanho não sendo afetado pelas partículas de segunda fase. Esse resultado é discutível uma vez que suas micrografias (figura 28) não aparentam grão de tal forma equiaxiais (como em metais puros, por exemplo). Uma interpretação mais plausível seria a de que as partículas de segunda fase exercem pouca influência na migração dos contornos, nesse caso em específico.

Nesse caso, observa-se que para ligas de zircônio, ao se partir de uma estrutura prévia do tipo entrelaçada, têm-se uma configuração de distribuição não aleatória de partículas. Certamente isso afetará o crescimento de um grão recristalizado, cujos

Figura 28: Micrografias de Zircaloy-2 no estado como recebido e após trabalho a quente, trabalho a frio e recozimento de 1 h a 750 °C. Amostras atacadas. Luz polarizada [109].

contornos crescerão anisotropicamente, se distanciando de previsões teóricas que prevêm um crescimento uniforme de grãos recristalizados.

Partículas grosseiras de segunda fase podem ser facilitadoras do início da recristalização. Pois próximo delas ocorrem zonas de deformação, que agem como um sítio de nucleação de um grão recristalizado. Isso se dá devido a alta densidade de discordâncias e a presença de sub-grãos refinados, gerando alta energia armazenada nesta região (figura 29). Este mecanismo de criação de núcleos da recristalização é nominado nucleação estimulada por partícula (*particle stimulated nucleation* (PSN)). Durante a deformação, a densidade de discordâncias na interface partícula-matriz aumenta com a deformação. Contudo, existe um diâmetro crítico da partícula (a qual varia em função da deformação aplicada) abaixo da qual a PSN não irá ocorrer [110].

5.4.4 Influência de elementos de liga

Não há extensos capítulos nos livros de recristalização sobre a influência de átomos de soluto na recristalização. Contudo, sua influência na cinética de recristalização

Figura 29: Desenho esquemático de uma zona de deformação em um policristal laminado com uma partícula grosseira [110].

(principalmente recristalização primária) é singular, notável. Isso acontece por meio de dois mecanismos diferentes.

O primeiro deles vem da característica de átomos de soluto alterarem a energia de efeito de empilhamento de um material. A energia de defeito de empilhamento define a distribuição de discordâncias (homogênea ou heterogênea). Esta distribuição tem influência na nucleação e cinética de recristalização.

O segundo parte de que os próprios átomos de soluto contribuam com forças retardadoras ao movimento dos contornos. Uma aproximação grosseira pode comparar os modelos derivados da equação de Zener para átomos de soluto, mas isso não é estritamente correto pelo fato dos átomos de soluto não serem sésseis. Com isso, eles possuem uma interação de energia com os contornos de grão e também acompanham seu movimento [111].

5.5 TEXTURA DE RECRISTALIZAÇÃO

Figuras de pólo basais mudam levemente durante o recozimento em materiais hexagonais. Em alguns casos têm-se visto que pólos basais tendem a se concentrar na direção radial em tubos, e na direção normal em chapas. Os planos prismáticos aparentam ser mais influenciados pelo recozimento [81].

Com o aumento da temperatura de recozimento, os planos basais rotacionam em torno de 30° em torno do eixo c. Assim, os planos prismáticos alinhados paralelamente à direção da laminação tendem a terminar em paralelo à direção transversal. Acredita-se que isso acontece porque antes do recozimento, algumas regiões estão altamente macladas e com alta densidade de defeitos e heterogeneidades. Essas condições são ideais para o início da recristalização [49].

Para Wang [80] a relação de orientação mais comum é a já citada rotação de trinta graus do plano basal do material laminado e recozido. Mas uma análise mais aprofundada frequentemente revela outros tipos de mudanças na textura após o recozimento.

Ele ressalta que a recristalização compartilha características comuns com outras transformações de fase; mas entre suas principais diferenças estão:

(i) os núcleos durante a recristalização são regiões que já existem na microestrutura deformada e

(ii) não existe relação de orientação precisa entre região deformada e recristalizada.

Embora possam se apresentar algumas relações de orientação aproximadas entre o recristalizado e os grãos pais, não há nenhuma literatura que revelou sucesso em fazer previsões quantitativas para a textura de recristalização com base nessas relações de orientação aproximadas. É também digno de nota que a recristalização nem sempre leva a grandes mudanças na textura, em particular quando uma grande quantidade (em volume) de partículas de segunda fase está presente [80].

A mobilidade dos contornos de grão é alterada com a diferença de orientação φ entre o reticulado do grão que está crescendo e o reticulado dos grãos que estão sendo consumidos. Não foi encontrada na literatura a velocidade dos contornos em função da diferença de orientação para o zircônio. Mas foi observado que para os materiais hexagonais, a diferença de orientação tem grande influência na entalpia de ativação dos contornos. Para o caso do zinco, que é mostrado na figura 30 [112], pode-se observar que existe uma grande amplitude de energia em função da diferença de orientação.

Figura 30: Influência da diferença de orientação na entalpia de ativação do movimento dos contornos de grão para $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (a) e $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (b) em contornos inclinados em zinco [112].

Essas observações da diferença de orientação influenciando o movimento dos grãos novos, que não deve ser ignorada em ligas hexagonais devido a sua anisotropia característica, remete a um debate sobre o mecanismo predominante que determina a textura de recristalização.

A partir dos estudos da textura cristalográfica de recristalização (principalmente em metais cúbicos) surgiram duas hipóteses para o mecanismo que determina esta textura: a nucleação orientada e o crescimento orientado [113]. A primeira hipótese considera que os núcleos formados apresentam orientações preferenciais, que serão determinantes para a textura de recristalização [114]. O crescimento orientado considera que a textura de recristalização será determinada pela mobilidade dos contornos. Contornos com maior mobilidade apresentarão maior velocidade de crescimento, sendo

então predominantes na textura de recristalização [115]. Hutchinson [116] defende que tanto o crescimento orientado como a nucleação orientada são importantes na determinação da textura de recristalização, logo não teremos um efeito isolado dos mecanismos.

Bozzolo verificou que em materiais hexagonais, o crescimento de grão, e não a recristalização primária, é que causam alteração na textura destes materiais [117]. Isto é particularmente diferente dos metais de estrutura cúbica, cujos grãos recristalizados normalmente possuem orientação diferenciada, e a manutenção da textura de deformação se restringe a casos particulares. Em zircônio de baixa liga (Zr702), apenas o aumento continuado de tempo e/ou temperatura de recozimento promovem mudanças na textura [118]. Nota-se que os maiores grãos possuem uma textura bem marcada dentro da fibra R_f ($\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 30^\circ, \varphi_2 = 30^\circ$) enquanto os grãos menores se mantêm com a textura anterior. A figura 31 apresenta esta análise de Bozzolo.

Figura 31: Seções de $\varphi_1 = 0^\circ$ de FDOCs de Zr702 após recristalização primária (a) e após novos recozimentos para crescimento de grão a diferentes tempos e temperaturas (de (b) a (e); e (h)). Texturas parciais de tamanho de grão ((f) e (g)) foram obtidos por mapas de EBSD [118].

Estes resultados concordam com as poucas mudanças na textura de recristalização primária de referências tradicionais [81], mas possuem diferenças singulares com os

de Gerspach, que trabalhou com o mesmo material [104]. Os resultados de textura de Gerspach mostram que a recristalização do zircônio enfraquece a textura de deformação, como pode ser visto nos índices de textura J na figura 32. O enfraquecimento da textura se dá de uma maneira mais extensa nas amostras que foram laminadas transversalmente (TR) e laminadas de maneira cruzada (CR), se comparadas com a laminação simples (SR).

Figura 32: Textura após deformação e após recristalização primária para amostras com três formas de laminação. O índice de textura J e a fração volumétrica reorientada ΔV são indicados em cada caso [104].

Gerspach cita que de forma geral, nucleação orientada e consequente mudança de textura é favorecida em baixos graus de deformação. Altos graus de deformação promovem uma forte textura de deformação que favorece o crescimento orientado, mantendo as ODFs muito estáveis. O problema deste resultado é a modificação de duas variáveis (grau de deformação e sentido de laminação (cruzada, simples, transversal)). Isso é particularmente problemático, pois como já foi citado, a maclação nesse material é importante em baixas deformações, e reorienta grãos anteriormente desfavoráveis à deformação para o sentido da deformação aplicada.

Também é relatado por Gerspach que a nucleação da recristalização não possui pontos preferenciais de início, o que não significa que a textura de deformação não cria regiões preferenciais. Rios [119] afirma que a textura ao redor de um núcleo de grão recristalizado influencia consideravelmente no seu crescimento, já que a mobilidade dos contornos depende da diferença de orientação (*misorientation*) dos grãos.

Em suma, há muito a ser discutido em mecanismos de textura de recristalização em zircônio e ligas. A variação entre os artigos científicos em material (zircônio, Zircaloy-2 e 4, Zr-2Hf) e em modo de deformação (laminação, ECAE, compressão) dificultam a comparação entre eles. Jiang [120] buscou unificar de alguma forma o comportamento de zircônio e ligas em forma de chapas.

Jiang revisou pelo menos um artigo de cada uma das seis últimas décadas, para desenvolver a figura 33, que mostra a alteração de textura que ocorre em chapas laminadas de zircônio. Trabalho a frio conduz para o alinhamento da direção $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ com a direção de laminação (RD), enquanto o eixo *c* é inclinado 25-40 ° da direção normal (ND) acompanhando a direção transversal (TD) ao longo do plano ND-TD (figura 33 a). Essa textura se mantém mesmo sob tratamentos térmicos com temperaturas $T < 600\text{ °C}$. Recozimento a temperaturas $T \approx 600\text{ °C}$ por volta de uma hora conduz a uma rotação de 30 ° do reticulado em torno do eixo *c*, fazendo as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ orientarem-se paralelas com a direção de laminação. Recozimentos mais severos causam uma rotação do eixo *c* ao encontro da direção normal (figura 33 c).

Parte das referências de Jiang foram verificadas ([60] [80] [84] [89] [121] [122]) e observou-se que um dado importante foi suprimido deste desenho esquemático da figura 33. Essa informação é o (*RD split*) em Zircaloy-4 (comentado no capítulo 4 deste trabalho) no estado laminado a frio.

Figura 33: Alteração de textura que ocorre em chapas laminadas de zircônio, para temperaturas abaixo, aproximadamente igual e acima de 600 °C [120].

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 ZIRCÔNIO E ZIRCALOY-4

A chapa de zircônio puro possui uma espessura regular de 5,5 mm. A liga Zircaloy-4 utilizada neste trabalho foi retirada de uma das fatias de uma barra de 180 mm de diâmetro. Estas fatias circulares possuem uma espessura aproximada de 6,0 mm, mas há variação desta espessura ao longo do corte, que pode chegar até 0,5 mm de variação. O desenho esquemático (figura 34) a seguir mostra como as tiras de zircônio e Zircaloy-4 foram retiradas da chapa e da barra, respectivamente. A figura 34 não está em escala, servindo apenas para demonstrar a diferença entre a direção das tiras no seu estado inicial.

A composição química do zircônio e da liga Zircaloy-4 foram certificadas pelo Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo (CTMSP). O método de análise química utilizado foi o de espectroscopia de emissão ótica, com exceção dos elementos hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono, que foram analisados por combustão direta. Os resultados desta análise estão apresentados nas tabelas 5 e 6. A especificação química da liga Zircaloy-4 está na tabela 7 [123].

Tabela 5: Composição química da chapa de zircônio puro.

Elementos	Quantidade (% mássica)	Elementos	Quantidade (% mássica)
Sn	0,047 ± 0,002	Si	0,079 ± 0,003
Fe	0,023 ± 0,001	Nb	0,305 ± 0,006
Cr	0,005 ± 0,001	Zn	0,002 ± 0,001
P	0,033 ± 0,001	Mn	0,001 ± 0,001
O	0,0020 ± 0,002	Mo	0,006 ± 0,001
N	0,0015 ± 0,003	Cu	0,067 ± 0,001

Figura 34: Desenho esquemático demonstrando o corte das tiras de Zircaloy-4 (barra) e zircônio puro (chapa) (fora de escala).

Tabela 6: Composição química da barra de Zircaloy-4.

Elementos	Quantidade (% mássica)	Elementos	Quantidade (ppm)
Sn	$1,45 \pm 0,04$	Si	$113,22 \pm 2,44$
Fe	$0,10 \pm 0,01$	Hf	$22,00 \pm 0,85$
Cr	$0,11 \pm 0,01$	Nb	$18,10 \pm 0,10$
C	$0,012 \pm 0,001$	H	$11,5 \pm 0,84$
O	$0,0027 \pm 0,0004$	Zn	$7,06 \pm 0,11$
N	$< 0,0001$	Mn	$7,01 \pm 0,14$
Fe+Cr+Ni	0,21	Mo	$< 0,06$
		Ni	$< 0,01$
		Cu	$< 0,01$

6.2 TRATAMENTOS E ENSAIOS REALIZADOS

Para que o principal objetivo deste trabalho seja alcançado (vide segundo parágrafo da introdução), deformações e ensaios mecânicos tiveram de ser realizados mais de uma vez, em diferentes etapas do trabalho. Para uma melhor compreensão, uma breve explicação sobre cada etapa se faz necessária. Um fluxograma (figura 35) apresenta cada uma destas etapas e, em seguida, cada técnica de análise será comentada neste capítulo.

Os ensaios para caracterização (fig. 35 - item 7.1) visam uma melhor compreensão do estado como recebido dos materiais, em especial da liga Zircaloy-4, que veio

Tabela 7: Especificação química para a liga Zircaloy-4.

Elementos	Quantidade	Impurezas	Quantidade
Sn	1,2-1,7 % máss.	N	80 ppm máx.
Fe	0,18-0,24 % máss.	H	25 ppm máx.
Cr	0,07-0,13 % máss.	Hf	150 ppm máx.
Ni	40 ppm máx.	C	270 ppm máx.
Fe+Cr+Ni	0,28-0,37 % máss.	O	1000-1500 ppm

de uma barra de grandes dimensões. Inicialmente, visava-se obter a comparação da recristalização entre zircônio e Zircaloy-4 diretamente do estado como recebido. Os resultados nas laminações iniciais (fig. 35 - item 7.2), entretanto, demonstraram que uma comparação entre os dois materiais não seria obtida partindo de grandes espessuras (5,50 mm). Novas laminações foram adicionadas (fig. 35 - itens 7.4 e 7.5), então, para que a comparação entre os dois materiais fosse efetiva. No item 7.4, pré-recozimentos foram realizados com amostras de pequenas dimensões de ambos os materiais, verificando o tamanho de grão de cada uma delas. Uma vez igualadas as variáveis espessura inicial e tamanho de grão inicial, a laminação a frio (item 7.5) pôde ser realizada.

A laminação e recozimento final (fig. 35 - itens 7.5 e 7.6) visam cumprir o objetivo do trabalho laminando e recozendo igualmente duas tiras de materiais diferentes, para observar a influência dos elementos de liga (estanho, ferro e cromo) na cinética de recristalização estática. Os estudos realizados na etapa 3 visaram cumprir o objetivo secundário de obter informações relevantes e inéditas sobre a recristalização de zircônio e Zircaloy-4. Desta vez, não comparando as diferenças entre ambas, e sim verificando cada material isoladamente, por técnicas alternativas.

Figura 35: Fluxograma das etapas executadas neste trabalho, com as respectivas espessuras e técnicas realizadas

6.2.1 Caracterização Microestrutural

6.2.1.1 Preparação Metalográfica

Para a caracterização inicial, a preparação metalográfica das amostras envolveu os seguintes processos: corte em serra manual ou serra fita vertical; lixamento (lixa 320, 600 e 1200) e polimento mecânico ou eletrolítico. Para o polimento e ataque simultâneo das amostras foram utilizados o reagente Kroll (polimento químico); ácido perclórico em solução alcoólica, na proporção de 1:4 (polimento eletrolítico) e ácido perclórico em metanol 1:10 (polimento eletrolítico). Os parâmetros utilizados foram:

tempo fixo de 20 segundos e uma corrente variável, que depende do tamanho da amostra. A tabela 8 apresenta a formulação do reagente Kroll.

Tabela 8: Formulação do reagente Kroll

Substância	Quantidade
Ácido Fluorídrico	1,5 mL
Ácido Nítrico	4 mL
Água Destilada	94 mL

6.2.1.2 Macro e Microscopia Ótica

As análises metalográficas na caracterização inicial foram realizadas em microscópios óticos de luz refletida no laboratório Hubertus Colpaert no Departamento de Metalurgia e de Materiais na Escola Politécnica da USP (EPUSP – PMT) e no laboratório de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O filtro utilizado no laboratório Hubertus Colpaert em uma das análises metalográficas neste laboratório foi o filtro Nomarski. No laboratório de Ponta Grossa, foi utilizado um polarizador para a identificação dos grãos. O tamanho de grão médio foi determinado medindo-se o número de intersecções de uma linha teste com os contornos de grão.

Nas análises metalográficas após a caracterização, que comparam os dois materiais, foi utilizado um microscópio ótico Zeiss, situado no laboratório do Centro Tecnológico da Marinha e São Paulo (CTMSP). Nestas micrografias óticas foram utilizadas lentes do tipo 0,50 HD DIC M27. O contraste entre os grãos foi obtido com RL-DIC (interferência de contraste diferencial - luz refletida) em um parâmetro automático do equipamento.

6.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Nos estudos individuais de cada material (item 7.3), foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 650 FEG no Laboratório Nacional de Nanotec-

nologia (LNNano) inserido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Neste microscópio foi realizado mapeamento de elementos químicos e imagens de ambos os materiais. A intensidade do feixe foi de 15 kV. Imagens também foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura modelo LEO Stereoscan 440, no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. A intensidade utilizada do feixe foi de 10 kV. No estado como recebido, a análise de dispersão de energia (EDS) foi realizada em uma grande área, para verificação da composição da amostra como um todo. Essa análise em zircônio puro foi realizada no MEV LEO Stereoscan 440 (com 20 kV) e na amostra de Zircaloy-4 foi realizada no MEV Quanta 650 FEG.

6.2.1.4 Difração de Raios X

A difração de raios x foi empregada na determinação das fases presentes na amostra como recebido. Após um prévio polimento, a amostra de zircônio puro foi analisada em um difratômetro de raios x da marca Shimadzu, com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54250 \text{ \AA}$). Foi acionado durante o ensaio o giro da amostra (*spin on*) para aumentar o número de grãos analisados. Este difratômetro está instalado na Divisão de Caracterização Física do Laboratório de Materiais – CTMSP.

Para a amostra da liga Zircaloy-4, foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo DMAX-2000, instalado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN – CNEN/SP. A análise foi realizada com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54250 \text{ \AA}$), varrendo os ângulos de 20 a 110 °.

6.2.1.5 Condutividade Elétrica

A técnica de condutividade elétrica foi utilizada com a finalidade de estudar a relação entre esta propriedade e os elementos de liga em solução sólida, uma vez que pequenas quantidades de soluto em metais puros dificultam a passagem de corrente

elétrica. Condutivímetros digitais são instrumentos para ensaio não destrutivo que medem a condutividade elétrica de metais através de correntes parasitas e expressam os resultados diretamente em %IACS. A unidade %IACS (*International Annealed Copper Standard*) expressa a condutividade dos metais como percentual da condutividade do cobre puro padrão. Correntes parasitas são alteradas por domínios magnéticos, e por isso esse tipo de condutímetro não é adequado a materiais ferromagnéticos.

A condutividade elétrica foi medida com auxílio de um condutímetro digital, modelo DC-11 M (Zappi) concedido pelo LABMAT de ARAMAR, do Centro Tecnológico da Marinha - SP. O condutímetro está calibrado para fornecer valores de condutividade a 20 °C com padrões de cobre, alumínio e chumbo (calibrados em 8,3; 62,7 e 100,3 %IACS, respectivamente) para garantir a precisão dos resultados. As amostras foram aproveitadas de pedaços de tiras cortados para a determinação das curvas de encruamento. As peças possuíam uma superfície plana, não sendo necessário um polimento. Para cada condição foi utilizada uma amostra e em cada amostra foram realizadas seis medidas. O resultado da condutividade elétrica para cada condição é a média das seis medidas realizadas. A precisão do equipamento é de $\pm 1\%$ e a resolução é de 0,1 %IACS [124].

6.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Um calorímetro diferencial mede o calor de uma amostra em relação a uma referência. Em base nisso, a calorimetria exploratória diferencial mede a diferença de energia necessária à amostra e à referência, ambas mantidas em uma mesma temperatura. Esse aquecimento é constante, aumentando linearmente com o tempo, detectando quaisquer eventos térmicos que ocorram na amostra.

Esta técnica mede as temperaturas e fluxos de calor associados com as transições em materiais em função do tempo e temperatura em uma atmosfera controlada. Essas medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre mudanças que

envolvem processos endotérmicos, processos exotérmicos e mudanças na capacidade calorífica [125].

Sabe-se que a recristalização é a migração de contornos de alto ângulo, varrendo a microestrutura e eliminando os defeitos cristalinos. E sabe-se que a força motriz para a recristalização é a energia armazenada no material em forma de defeitos cristalinos. A liberação dessa energia armazenada torna-se então um processo exotérmico. A técnica de calorimetria exploratória diferencial pode, portanto, fornecer os dados de tempo e temperatura de recristalização de uma amostra deformada.

Essa detecção não é trivial, pois os valores de energia armazenada são muito pequenos, em torno de 0,4 J/g em alumínio [126] e em torno de 1,0 J/g em titânio altamente deformado (ECAP) [127]. Com o intuito de facilitar a detecção da recristalização em zircônio puro e na liga Zircaloy-4, foram produzidas limalhas de ambas as amostras, para produzir uma grande quantidade de defeitos cristalinos. A energia armazenada aumenta com a deformação, e altos níveis de deformação tornam a energia armazenada independente do tamanho de grão inicial [128].

Verificando a possível temperatura de recristalização na literatura, e com o objetivo de também verificar a temperatura de transformação polimórfica, o aquecimento foi feito até uma temperatura escolhida de 1050 °C, sem patamar. A taxa de aquecimento escolhida foi de 10 °C/min, pois razões menores de aquecimento permitem uma melhor visualização dos eventos [129]. O equipamento utilizado foi um calorímetro Multi HTC (Setaram 20-1600 °C), com sensores DSC em cadinhos paralelos. O método pode ser descrito como “*up-quenching*”, na medida que parte da temperatura ambiente até a temperatura desejada. Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização Física do LABMAT do CTMSP-ARAMAR.

Foram preparadas amostras de 450 mg com pedaços inteiros da tira original (estado como recebido) e amostras de 450 mg de pó limado (limalhas), de cada material. Os pedaços foram obtidos por cortes em cortadeiras de precisão (Isomet) e as

limalhas foram obtidas por cominuição manual, com uma lima comercial nova, sendo uma face da lima usada separadamente para cada material, para evitar contaminação. Foram utilizadas luvas de látex e o pó limado foi colhido em folhas de papel sulfite.

6.2.3 Laminações e Ensaios de Dureza

6.2.3.1 Laminações

O principal laminador utilizado neste trabalho é um laminador do tipo FENN 042/4-046, que se encontra instalado na UEPG. O diâmetro dos cilindros deste laminador mede 108 mm e a rotação escolhida para os dois materiais foi de 10 rpm. O laminador possui célula de carga estática, que registra o valor máximo de força durante o tempo em que o laminado passa pelos cilindros. As reduções foram determinadas buscando um fator delta menor que 1,0.

As temperaturas escolhidas para a laminação no laminador FENN são de 20, 100, 300, 500 e 600 °C. Estas temperaturas foram determinadas por diversas razões, entre elas: 100 °C é uma temperatura de fácil reprodutibilidade, podendo ser realizado em qualquer laboratório. 300 °C é uma temperatura trabalhada por Jiang [120], que alcançou reduções de até 75%. Entre 500 e 600 °C são temperaturas típicas para a realização de deformação angular (ECAP/ECAE) de zircônio comercialmente puro. As amostras tiveram um tempo de permanência no forno de no mínimo 5 minutos entre passes.

Para experimentos auxiliares deste trabalho, como a confecção da tira de zircônio puro para igualar tamanho de grão, foi utilizado o laminador de pequeno porte (para ourives) de marca Eletrauri, instalado na EPUSP – PMT, com cilindros de 72 mm de diâmetro e uma rotação de 20 rpm. Em ambos os laminadores, as espessuras foram obtidas por uma média de três medidas com paquímetro. Todos os passes realizam-se na mesma direção. Na tira de zircônio puro, consiste na direção de

laminação observada no estado como recebido. Nas amostras de Zircaloy-4, a direção de laminação é paralela à face circular da fatia a qual foram retiradas (figura 34).

A laminação final produziu tiras de zircônio puro e Zircaloy-4 com 0,70 mm de espessura a partir de tiras de 1,55 mm de espessura. O equipamento utilizado para esta tarefa foi o laminador da marca Massaro L.125 com o motor de maior potência (5 HP). Este laminador operou com cilindros de 90 mm de diâmetro, sob uma rotação de 20 rpm. Este laminador está situado no LABMAT de ARAMAR, do Centro Tecnológico da Marinha - SP. As reduções foram determinadas buscando um fator delta menor que 1,0. O laminador não possuía uma mesa de trabalho para apoiar as tiras antes da mordida. Por isto, cada passe foi realizado duas vezes, invertendo o sentido de laminação e as faces normais da tira, para eliminar a curvatura das amostras. Em nenhuma das laminações foi utilizado lubrificante.

6.2.3.2 Durezas

A dureza inicial das amostras foi obtida em seu estado como recebido através da média de trinta medidas de dureza Vickers. As medidas foram realizadas em cada uma das faces das tiras, a fim de verificar a existência de anisotropia das propriedades. Estas medidas foram obtidas em um micro durômetro marca Zwick & CO. (cargas de 0,2 a 10 kg) instalado no EPUSP – PMT, com a carga de 1,0 kg. O mesmo durômetro foi utilizado para as amostras encruadas e recristalizadas. Entretanto, apenas a face normal foi analisada, devido ao tamanho das amostras. Além disto, o resultado é uma média de apenas 10 identações, pelo mesmo motivo.

As curvas de encruamento foram obtidas através da média de trinta medidas de dureza Vickers, com o mesmo durômetro utilizado para as amostras no estado como recebido. As medidas são realizadas sempre na face que esteve em contato com o cilindro, devido às pequenas dimensões do material. A cada dois passes no laminador

foi retirada uma amostra do fim da tira laminada para a elaboração das curvas. Estes cortes intermediários foram realizados com serra manual com resfriamento à água.

6.2.4 Pré-Recozimentos e Recozimentos

As amostras no estado como recebido não possuíam microestruturas similares, o que dificultava a comparação da recristalização estática entre os materiais, que é o objetivo deste trabalho. Além disso, uma deformação severa de pelo menos 80% de redução é necessária para que a orientação cristalográfica da amostra como recebido seja alterada completamente. Foi visto pelos gráficos de limite de redução que não é possível chegar a tal redução em Zircaloy-4 iniciando de 5,50 mm de espessura, sem o auxílio de recuperação e/ou recristalização dinâmica.

Por isso pré-recozimentos foram realizados em amostras medindo 1,55 mm de espessura, no intuito de produzir amostras no estado como inicial. Essas amostras de mesma espessura e mesmo tamanho de grão foram as ideais para a mesma laminação a frio e mesmo recozimento posterior. As temperaturas escolhidas para construir um gráfico de tamanho de grão em função da temperatura, e então determinar a temperatura para igualar tamanho de grão foram: 602, 657, 702 °C para zircônio puro e 602, 657, 702 e 757 °C para Zircaloy-4. Todos os pré-recozimentos foram realizados em um forno elétrico da marca Quimis (temperatura máxima 1500 °C), com o tempo de uma hora e resfriados em água, em todas as temperaturas.

Os recozimentos nas amostras encruadas com 0,70 mm de espessura foram feitos para gerar as curvas de amolecimento. As temperaturas escolhidas foram: 450, 500, 525, 550, 575, e 600 °C. Todos os recozimentos foram realizados no mesmo forno supracitado, com a mesma metodologia de aquecimento e resfriamento. Foram feitos tratamentos isócronos e não isotérmicos, já que a temperatura influencia muito mais na cinética de recristalização do que o tempo [130].

Não foi utilizada nenhuma proteção nas amostras para os tratamentos térmicos pois as temperaturas utilizadas são baixas, não provocando a corrosão catastrófica, apenas uma fina camada de óxido protetora na superfície das amostras.

6.2.5 Estudo da Macrotextura

O estudo da macrotextura neste trabalho se baseou em análise de figuras de pólo e de seções do espaço de Euler da orientação cristalográfica obtidas através de FDOC (geradas com essas figuras de pólo). Para as figuras de pólo serem construídas, foi utilizado um goniômetro automático de textura acoplado a um difratômetro Rigaku, modelo DMAX-2000 instalado no Laboratório de Difração de Raios X, no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Utilizou-se radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54250 \text{ \AA}$), passo angular de 5° e tempo de contagem de 5 segundos.

Os planos cristalográficos escolhidos para levantamento das figuras de pólo foram: (0002) , $(10\bar{1}0)$ e $(10\bar{1}1)$. As análises de textura foram feitas sempre na face normal, na mesma posição e na superfície das tiras. As amostras foram cortadas nas dimensões de nove a doze milímetros de altura por doze a quinze milímetros de largura. Todas foram preparadas por polimento eletrolítico na superfície a ser analisada.

A análise da macrotextura se deu em duas etapas do trabalho. A primeira delas foi ao sentido de explorar as variáveis: grau de redução e temperatura, conseguidas nas primeiras laminações (partindo do estado como recebido 5,5 mm de espessura). Assim, foram determinadas as seguintes análises:

Em zircônio puro:

→ Para uma temperatura constante (20°C), aumento de deformação (0, 52, 67, 74, 85 e 89% de redução acumulada);

→ Para uma deformação constante (85% de redução acumulada), aumento de temperatura (20, 100, 300 e 600 °C);

Em Zircaloy-4:

→ Para uma deformação constante ($\approx$ 40% de redução acumulada), aumento de temperatura (20, 100, 300 e 600 °C);

A segunda análise de macrotextura por figuras de pólo se deu na etapa final. Foi comparado o estado como inicial (1,55 mm de espessura), como deformado e como recristalizado. As amostras no estado como recristalizado foram as mesmas 6 amostras utilizadas para a obtenção da curva de amolecimento. As temperaturas de tratamento das amostras foram 450, 500, 525, 550, 575 e 600 °C.

Todas estas amostras foram analisadas nessa segunda etapa para que seja perceptível o efeito da recristalização na macrotextura cristalográfica de ambos os materiais.

6.2.5.1 Função de Distribuição de Orientação Cristalográfica

Foram geradas neste trabalho seções do espaço de Euler da orientação cristalográfica através de funções de distribuição de orientação cristalográfica (FDOCs) das amostras nos estágios 7.4, 7.5 e 7.6 (fig. 35); ou seja, amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como inicial (1,55 mm de espessura), no estado encruado (0,7 mm) e nas diversas temperaturas de recozimento (450, 500, 525, 550, 575, e 600 °C) dos tratamentos térmicos de uma hora de duração realizados.

As figuras de pólo de extensão de arquivo .raw, geradas no goniômetro automático de textura acoplado ao difratômetro Rigaku tiveram que ser convertidas para .ASC. Assim, puderam ser reconhecidas pela versão 3.4.2 do *MTEX - Quantitative Texture Analysis Software* [131]. As figuras de pólo de zircônio puro no estado encruado sofreram uma rotação de 12 graus devido a sua assimetria longitudinal e as figuras de pólo no estado como inicial também de zircônio sofreram uma rotação de 5 graus pelo

mesmo motivo. Todas as outras figuras de pólo apresentaram uma razoável simetria e foram calculadas no MTEX da forma como recebido. As figuras foram geradas tanto pelo método WINV quanto pelo método de séries.

As seções são geradas em termos do sistema de Bunge ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$). Para a plotagem em duas dimensões, foi escolhido um valor de φ_1 constante (0°), gerando automaticamente valores de Φ de 0 a 90 graus e valores de φ_2 de 0 a 60 graus. Esse valor de φ_1 foi escolhido para melhor comparação com artigos recentes da literatura de textura cristalográfica de ligas de zircônio [62] [89] [100] [104] [117] [118] [132] [133].

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO COMO RECEBIDO

7.1.1 Macrografia e Micrografias Óticas

O uso do reagente Kroll no polimento químico atacou excessivamente as amostras, mesmo com uma imersão de apenas três segundos. Para o polimento eletrolítico, o uso de ácido perclórico diluído resultou em um polimento razoável e um ataque eficiente.

O ataque severo do oxálico possibilita uma análise macroscópica dos pré-grãos β das amostras da liga Zircaloy-4, uma vez que os mesmos são possíveis de se enxergar a olho nu. As figuras 36 e 37 a seguir mostram uma macrografia das amostras embutidas da liga Zircaloy-4, exibindo duas faces diferentes. O tamanho de pré-grão β médio medido é de 1,1 mm ($\pm 0,3$). Por se tratar de um ataque excessivo, a análise metalográfica microestrutural destas amostras apresenta apenas uma microestrutura severamente corroída.

Os experimentos envolvendo o polimento mecânico das amostras não apresentaram micrografias esclarecedoras, especialmente no caso do zircônio puro. As principais imperfeições na preparação foram em relação ao polimento final, e não nos lixamentos iniciais.

Foram testadas mais de uma dezena de maneiras de polimento, variando o tipo de suspensão, quantidade e qualidade de panos. Polimento vibratório também foi tentado, sem muito sucesso. Estes resultados foram descartados, e se investiu no polimento eletrolítico. Em uma pequena faixa de corrente é possível uma boa revelação dos grãos. Correntes mais baixas acarretam em pite generalizado e correntes mais altas em

Figura 36: Macrografia da fatia da liga Zircaloy-4 em seu estado como recebido. Ataque Kroll e lâmpadas coloridas.

Figura 37: Macrografias da fatia da liga Zircaloy-4 em seu estado como recebido. Ataque Kroll e lâmpadas coloridas.

Figura 38: Micrografia ótica de zircônio puro no estado como recebido. Polimento mecânico, sem ataque.

uma limpeza da superfície sem definição de contornos. Muitas amostras para textura foram preparadas verificando que a revelação de grãos não foi obtida, mas o material estava limpo o suficiente e foi selecionado para a análise. O valor da corrente utilizada variava de amostra para amostra, por que elas não possuíam tamanhos iguais. Estes valores variavam entre 1,2 a 1,7 A.

A solução encontrada inicialmente para o polimento eletrolítico foi uma solução de 25% de ácido perclórico em álcool. Devido a dificuldades de obtenção de ácido perclórico, um reagente alternativo foi escolhido, com resultados similares, quiçá superiores. Este reagente consiste em uma solução de 10% de ácido perclórico em metanol. Esse reagente promove um acabamento suficientemente bom para análise em EBSD [134].

O uso do filtro Nomarski na amostra de zircônio puro polida mecanicamente está registrada na figura 38. A face analisada da amostra era perpendicular às direções de laminação e transversal. De uma forma homogênea por toda a superfície, regiões que aparentemente se assemelham a um agrupamento de grãos apresentaram certa organização alinhada com a direção de laminação. Pode-se notar que algumas regiões estão levemente sombreadas. É possível que se trate de grãos de diferentes orientações, mas apenas com esta análise não é possível conclusão definitiva.

Figura 39: Micrografia ótica de zircônio puro no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4).

Figura 40: Micrografias óticas da liga Zircaloy-4 no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4).

Nas amostras que receberam o polimento eletrolítico, sem o uso do polarizador, é possível observar a microestrutura dos dois materiais estudados. Para a tira de zircônio puro, no entanto, apenas com o uso do polarizador a orientação de cada grão pode ser diferenciada, evidenciando as divisões entre eles, ou seja, os contornos de grão. As figuras 39 e 40 mostram os resultados obtidos da análise microestrutural sem o uso de polarizador.

A liga Zircaloy-4 apresentou uma estrutura do tipo entrelaçada (*basketweave microstructure*) [20] [135]. Esta microestrutura é comum para ligas de Zircaloy temperadas da fase β , e sua formação se dá pelo crescimento de uma estrutura de *Widmanstätten*, que se inicia no contorno de grão. Com as micrografias obtidas neste trabalho, é possível verificar, de forma nítida, esta orientação de placas paralelas

Figura 41: Micrografias óticas de zircônio puro e da liga Zircaloy-4 no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4). Luz polarizada.

crescendo a partir do contorno. O uso de campo escuro realça estas placas de fase alfa com diferentes profundidades/direções, gerando um alto contraste visual.

Com o uso de polarizador, foi possível revelar de forma mais nítida os grãos da amostra de zircônio. As figuras 41 e 42 apresentam as micrografias da liga Zircaloy-4 e de zircônio puro, com o uso deste filtro. Na micrografia exibida na figura 43 é possível notar que os grãos do zircônio como recebido estão organizados em fileiras, o que não é comum em uma amostra recozida típica, com uma distribuição homogênea de tamanho de grão. Esta direcionalidade nos grãos (grãos enfileirados) pode ser a mesma que foi verificada anteriormente com o microscópio utilizando o filtro Nomarski, e se encontra apenas na face transversal da amostra de zircônio puro. O tamanho médio de grão da amostra de zircônio puro medido neste trabalho foi de $50,1 \pm 8,8 \mu m$.

Como comentado anteriormente, o polimento mecânico não foi efetivo para revelação da microestrutura. Além da não revelação, maclas de deformação foram verificadas em amostras que passaram por extensivo polimento mecânico. A figura 44 apresenta uma amostra de zircônio comercialmente puro que passou por polimento eletrolítico, mas em uma etapa anterior foi tentado um lixamento mais fino com lixas de granulometria 1000 e 2500. A figura também apresenta uma amostra de Zircaloy-4. Essa, com pequenas maclas, não foi tentado lixamento mais fino e polimento

Figura 42: Micrografia ótica da liga Zircaloy-4 no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico em metanol (1:10). Luz polarizada.

Figura 43: Micrografia ótica de zircônio puro no estado como recebido. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4). Luz polarizada.

Figura 44: Maclas de deformação causadas pela preparação metalográfica em zircônio puro e na liga Zircaloy-4. Polimento eletrolítico, ácido perclórico (1:4). Luz polarizada.

mecânico. Acredita-se que mesmo as lixas mais grosseiras já causam maclas de deformação, em pequena quantidade.

7.1.2 Micrografias Eletrônicas

As micrografias obtidas através do microscópio eletrônico de varredura permitiram uma quantidade maior de informações dos materiais no estado como recebido, principalmente da liga Zircaloy-4.

7.1.2.1 Partículas de Segunda Fase

As figuras 45 e 46 apresentam o resultado da liga Zircaloy-4 no estado como recebido no microscópio eletrônico de varredura. Com baixo aumento, já é possível verificar que a visualização através de elétrons retroespalhados permite uma diferenciação entre as plaquetas de fase alfa. O efeito se assemelha ao de luz polarizada, mas em tons de cinza.

Com maior aumento, já é possível verificar a dispersão de partículas de segunda fase nos contornos das plaquetas. A visualização destes precipitados em MEV é facilitada, se comparada a microscopia ótica, devido a diferença de composição química dos precipitados. Com aumentos elevados (figura 46), observa-se apenas os vãos onde

Figura 45: Micrografia eletrônica de varredura da liga Zircaloy-4 no seu estado como recebido. HV: 10 kV, elétrons retroespalhados.

as partículas estavam presentes. Para a visualização das bordas destes vãos, o uso de elétrons secundários é mais indicada. É provável que o polimento eletrolítico seja uma técnica de preparação de amostras que auxilia a expulsão dos precipitados da superfície da amostra, devido ao seu efeito de arraste mecânico.

Percorrendo a superfície analisada, é possível verificar que os vãos das partículas de segunda fase não possuem forma ou tamanho uniformes. Os vãos menores tendem a uma forma mais esferoidizada, mas os de tamanho maior variam bastante de formato. Devido a cuidados com a precisão da técnica de medição envolvida, os vãos pequenos não foram medidos. Alguns dos vãos grandes, de formato menos esférico, foram medidos em seu eixo maior e o resultado desta medida é apresentado nesta figura. Nota-se que a dispersão de resultados é grande, e como os vãos podem não representar o tamanho real da partícula que previamente ali estava, não é possível afirmar que se trata de partículas tipo 4 ou 5 estudadas por Chemelle [37].

Figura 46: Micrografia eletrônica de varredura da liga Zircaloy-4 no seu estado como recebido, destacando os vãos que previamente eram ocupados por partículas de segunda fase. HV: 10 kV, elétrons secundários.

7.1.2.2 Análise Química de Microrregiões por Dispersão de Energia

A figura 47 apresenta o resultado da microscopia eletrônica de varredura; imagem e elementos químicos detectados pela análise química de microrregiões (EDS). Pode-se notar que apenas o elemento zircônio pôde ser visto por esta técnica.

Já no resultado de microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4, é possível detectar uma pequena quantidade de estanho no EDS (figura 48). Em uma média de cinco análises, atribui-se uma quantidade de 99% de Zr e 1% de Sn através desta técnica. Sabe-se das limitações desse tipo de análise, e que valores absolutos de composição química não devem ser levados em conta. Contudo, esse resultado atribui um valor razoável de Sn, e observa-se que, uma liga de Zircaloy pode ser diferenciada de zircônio puro apenas com essa ferramenta.

Foi realizado mapeamento dos elementos químicos Zr, Cr, Fe e Sn tanto na amostra de zircônio puro quanto na amostra de Zircaloy-4. A figura 49 apresenta o resultado deste mapeamento em Zircaloy-4. Pode-se observar que Cr e Fe se concentram nos contornos das plaquetas da estrutura entrelaçada, enquanto estanho está espalhado homogeneamente na matriz de zircônio. A amostra de zircônio não

Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura em amostra de zircônio puro no estado como recebido, com a sua respectiva análise de dispersão de energia.

Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura em amostra de Zircaloy-4 no estado como recebido, com a sua respectiva análise de dispersão de energia.

Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura em amostra da Zircaloy-4 no estado como recebido. Mapeamento de Zr, Cr, Fe e Sn.

apresentou nenhuma concentração de elementos químicos além do próprio zircônio. A imagem resultante não traz informações muito relevantes e não foi adicionada neste trabalho.

7.1.3 Difração de Raios X e Figuras de Pólo

A figura 50 compara a posição dos picos entre as duas amostras (zircônio e Zircaloy-4) e o cartão mais adequado (cartão JCPDS padrão para o zircônio alfa número 00-65-3366). Todas as famílias de planos apresentadas no cartão são verificados no difratograma. Os pequenos picos na amostra de zircônio em baixos ângulos de Bragg (2θ próximo a 40) se tratam provavelmente de contaminações. O uso de *spin* durante o ensaio deveria minimizar esse tipo de contaminações, mas não o fez.

Ao verificar as intensidades, de acordo com o resultado da difração de raios x feito na amostra de zircônio, existe, proporcionalmente, uma quantidade muito maior de

Figura 50: Comparativo entre difratogramas das amostras de zircônio e Zircaloy-4 no estado como recebido, com o cartão JCPDS 00-65-3366.

planos piramidais do tipo $(10\bar{1}1)$ e $(10\bar{1}2)$ paralelos à face que tem contato com o cilindro de laminação (figura 51). Espera-se que a chapa de zircônio tenha, portanto, uma anisotropia em suas propriedades. Este resultado corrobora com o resultado de dureza do zircônio puro. Outra observação digna de nota é a grande diferença de intensidade no plano basal (0002) entre zircônio e Zircaloy-4. Essa diferença é confirmada ao se observar no *times random* das figuras de pólo do plano (0002) que são apresentadas na figura 52. Na figura de pólo da amostra da liga Zircaloy-4, as curvas de nível possuem uma aparência típica, que indica que poucos grãos foram mensurados. Esse resultado a princípio contrasta com o resultado de difração de raios x, que indica tamanhos de cristalito reduzidos (picos com alargamento). No entanto, o que ocorre é uma consequência da *basketweave structure*, que apesar de formar plaquetas reduzidas, todas são direcionadas da mesma maneira, em um volume proporcional ao pré-grão da fase beta.

Figura 51: Difratoograma de raios x da amostra de zircônio, comparado com o cartão JCPDS padrão para o zircônio alfa.

Figura 52: Figuras de Pólo (000 2) das amostras de zircônio e Zircaloy-4 no estado como recebido.

Figura 53: Resultados dos valores de dureza para a chapa de zircônio puro (a) e para a liga Zircaloy-4 (b).

7.1.4 Medidas de Dureza

A literatura apresenta uma grande faixa de valores de dureza para as ligas Zircaloy no estado recozido. O trabalho de Ahmad *et al* apresenta uma variação de 110 a 255 HV [135]. Isto ocorre pelo fato de que muitas variáveis no histórico termomecânico alteram este valor, mesmo sendo todas no estado recozido. Por exemplo, pequenas variações na composição química afetam a morfologia da fase alfa, e cada uma de suas formas apresenta um valor diferente de dureza.

Para os materiais estudados neste trabalho, a liga Zircaloy-4 apresentou uma dureza Vickers praticamente igual em todas as faces da tira. Já no caso do zircônio, dependendo de que face eram realizadas as trinta marcações de dureza, os valores medidos variaram de forma considerável. A figura 53 apresenta os valores obtidos nesta caracterização inicial em todas as faces analisadas dos dois materiais.

Vale observar que uma variação nas propriedades mecânicas corrobora com o resultado de difração de raios x, evidenciando a hipótese de que a chapa de zircônio puro possui relevante textura cristalográfica em seu estado como recebido.

7.2 LAMINAÇÃO A DIVERSAS TEMPERATURAS

7.2.1 Limite de Redução

Durante a laminação, ao passar as amostras pelos cilindros com as reduções planejadas, a liga Zircaloy-4 apresentou trincas laterais muito antes da amostra de zircônio puro. Com valores de deformação verdadeira de 0,5 podem ser verificadas trincas a 45°, evidenciando que ocorreria uma falha catastrófica caso a laminação continuasse. O comportamento da tira de zircônio puro, mesmo a temperatura ambiente, mostra que o material no estado puro é altamente deformável, alcançando até em torno de 0,6 mm de espessura após vários passes. O ANEXO 1 apresenta as medidas de espessura do zircônio puro a 20 °C e os cálculos do fator delta e taxa de deformação a cada passe.

A figura 54 relaciona a quantidade de deformação verdadeira acumulada de cada material nas diversas temperaturas. Foram registradas as reduções as quais foram verificadas o início das trincas. Assim, foi determinado um limite de redução sem a presença de trincas visíveis a olho nu.

A influência da temperatura na presença ou não de trincas nos laminados é evidente. As trincas nas amostras de zircônio puro normalmente se apresentavam nas laterais, com aproximadamente 1 mm de profundidade. Para as amostras de Zircaloy-4, apesar de também aparecerem nas laterais, as trincas possuíam um caráter menos dúctil (suas pontas não deformavam plasticamente, não acompanhando a deformação subsequente), e sempre se apresentavam com um ângulo de 45° para o centro da tira, onde encontrava a outra trinca no sentido oposto, formando um “V”. Nas amostra de Zircaloy-4 laminada a 500 °C, trincas aparecem na face de contato com os cilindros, muitas vezes sem se propagar para as laterais.

Figura 54: Limite de redução sem a presença de trincas macroscópicas para a chapa de zircônio puro e para a liga Zircaloy-4 em função da temperatura.

7.2.2 Curvas de Endurecimento

As curvas de encruamento foram obtidas para todas as temperaturas trabalhadas nesta etapa do trabalho (20, 100, 300, 500 e 600 °C). No entanto, nos casos das amostras que apresentaram trincas sob pouca redução efetiva, as curvas apresentam-se incompletas. As figuras 55 e 56 exibem o resultado das medidas de dureza realizados a cada dois passes no laminador FENN.

Para o zircônio, um crescente aumento da temperatura leva a valores de dureza mais baixos. Algo fácil de se notar é a separação dos dados relativos à temperatura de 600 °C das outras temperaturas. Na figura 55, são selecionadas apenas três temperaturas para facilitar a visualização dos gráficos. Para o caso da liga Zircaloy 4, o comportamento das curvas é muito similar. A curva de 600 °C se destoa das demais curvas, embora exista uma tendência constante de quanto maior o valor de temperatura, menores os valores de dureza para uma mesma deformação verdadeira. A figura 56 exhibe as curvas de Zircaloy-4 deformadas a 20 e 600 °C.

Ao comparar os dois materiais para um valor fixo de temperatura, é verificado que o comportamento de ambos os materiais é similar, com a exceção de que a liga Zircaloy 4 possui uma dureza inicial mais elevada, alcançando assim, sempre valores de dureza maiores se comparados com o zircônio (figuras 57 e 58).

A densidade e a distribuição de defeitos cristalinos, especialmente das discordâncias, e, por conseguinte, o endurecimento por deformação (encruamento) e a energia armazenada durante a deformação (potencial termodinâmico para a recristalização), são fortemente influenciadas pelos átomos de soluto. É válido discutir neste tópico os efeitos dos elementos de ligas da liga Zircaloy-4, em comparação com o zircônio puro, considerando tanto os átomos em solução sólida, como os precipitados.

Os átomos de soluto em solução sólida na liga Zircaloy-4 interagem com as discordâncias, diminuindo a mobilidade das mesmas. Além disso, considera-se pelas pesquisas na revisão da literatura as evidências de que a liga Zircaloy-4 tenha uma energia de defeito de empilhamento significativamente mais baixa do que zircônio puro. Energia de defeito de empilhamento mais baixa também implica em menor mobilidade das discordâncias. Os átomos de soluto precipitados, como os átomos em solução sólida, também contribuem para diminuir a mobilidade das discordâncias. Do exposto acima, pode-se concluir que para um mesmo grau de deformação, aplicado nas mesmas condições, a liga apresenta, em comparação com o zircônio puro, uma quantidade mais alta de discordâncias, distribuídas mais homogeneamente, apresentando níveis mais elevados de endurecimento por deformação e de energia armazenada na deformação.

Recuperação dinâmica e/ou recristalização dinâmica são possíveis fenômenos responsáveis pelo distanciamento da curva à 600 °C das demais curvas de encruamento, com a linearização da curva de dureza. Contudo este resultado não corrobora com referências consolidadas de recristalização dinâmica de ligas de zircônio [90] [96], que apresentam temperaturas levemente maiores para o início da recristalização dinâmica. É possível que para o material puro, o início da recristalização dinâmica

Figura 55: Curvas de encruamento do zircônio puro para três das temperaturas estudadas (20, 500 e 600 °C).

possa ser alcançado em temperaturas mais baixas devido a quantidade muito pequena de impurezas no mesmo.

Há também a possibilidade de recuperação dinâmica nas tiras de zircônio e Zircaloy 4 laminadas à 500 °C. Mesmo com a curva de encruamento similar à curva de 300 °C, os esforços realizados pelos cilindros de laminação durante a laminação à 500 °C foram menores. A queda relativamente brusca na força de laminação nesta temperatura pôde ser verificada devido às medições do próprio laminador. A variação dos esforços mecânicos dos cilindros em função da temperatura de laminação e da deformação verdadeira é apresentada na figura 59 (zircônio) e 60 (Zircaloy 4). Vale observar que a medida de força de laminação e de dureza é um método indireto de observar recuperação e recristalização.

7.2.3 Micrografias Óticas

De uma forma geral, ao analisar todas as amostras de zircônio laminadas a 500 °C em diferentes graus de redução, algumas verificações podem ser feitas. Maclação pode

Figura 56: Curvas de encruamento da liga Zircaloy-4 para duas das temperaturas estudadas (20 e 600 °C).

Figura 57: Curvas de encruamento comparativas da liga Zircaloy 4 e do zircônio para uma temperatura fixa de 20 °C).

Figura 58: Curvas de encruamento comparativas da liga Zircaloy 4 e do zircônio para uma temperatura fixa de 500 °C).

Figura 59: Variação dos esforços mecânicos dos cilindros em função da temperatura de laminação e da deformação verdadeira em zircônio puro.

Figura 60: Variação dos esforços mecânicos dos cilindros em função da temperatura de laminação e da deformação verdadeira em Zircaloy-4.

ser verificada nitidamente em baixos graus de redução. Com o aumento da redução, o material apresentou uma microestrutura deformada homogênea, sem a presença evidente de heterogeneidades de deformação. Nas maiores reduções, recristalização dinâmica pôde ser verificada.

Bechade [136] comenta que maclas de tração do tipo $\{11\bar{2}2\} < \bar{1}\bar{1}23 >$ são acionadas em baixas temperaturas, e registrou uma macla desse tipo em MEV e MET. Na figura 61, temos a comparação morfológica do resultado de Bechade com maclas de deformação encontradas em zircônio puro com 43% de redução a 500 °C neste trabalho.

Ao analisar todas as amostras de Zircaloy-4 laminadas a 500 °C em diferentes graus de redução, foram observadas algumas diferenças em relação às amostras de zircônio puro. A recristalização dinâmica não pôde ser vista, como no caso do zircônio puro. E algumas regiões heterogêneas foram verificadas na microestrutura deformada.

Figura 61: Comparação entre a macla de deformação encontrada por Bechade [136](a) e a encontrada neste trabalho em zircônio puro deformada a 43% de redução a 500 °C (b).

Em Zircaloy-4, a partir de 60% de grau de redução, as plaquetas do estado como recebido já não estão nítidas, sendo substituída por uma grande região homogeneamente deformada. Nessa nova configuração, heterogeneidades no estado deformado da amostra puderam ser notadas. Mas, ao invés de bandas ou outro tipo de concentração de área deformada, o que se apresenta são regiões de aparente baixa deformação, envolta de plaquetas altamente deformadas. Esse conjunto de alta/baixa/alta deformação possui uma morfologia específica, que pode ser verificada na figura 62.

7.3 ESTUDOS INDIVIDUAIS DE RECRISTALIZAÇÃO

7.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicam reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem com as amostras durante um aquecimento

Figura 62: Amostra de Zircaloy-4 laminado a 500 °C, com 69% de deformação, destacando (em zoom) regiões aparentemente desfavoráveis à deformação, circundadas por regiões altamente deformadas. Microscopia ótica com luz polarizada e interferência de contraste diferencial (a) e microscopia ótica comum (b).

contínuo. Essa indicação se dá através de uma curva de fluxo de calor, que é indicada na abscissa (curva azul) das figuras 63, 64, 65 e 66. Ainda na abscissa, a curva vermelha indica a temperatura instantânea da amostra para aquele determinado fluxo de calor. No eixo das ordenadas, o tempo das reações é indicado.

A curva referente à amostra de zircônio puro no estado como recebido é apresentada na figura 63. Dois processos são identificados, o processo (a), de calor 37,93 J/g e o processo (b), de calor -36,733 J/g. O processo (a) se iniciou a 887,8 °C, em um tempo de 91,1 minutos. É esperado os mesmos sejam reações: (a) a transformação de fase de alfa para beta, e, posteriormente, (b) a transformação de beta para alfa.

Acredita-se que esta seja a transformação polimórfica, pois a literatura (e os diagramas de fase) indica que esta transformação ocorre em uma temperatura de 865 °C, que é bem próxima da temperatura encontrada. Sobre o calor de transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$, Kim e Hofman [137] pesquisaram os resultados de cinco referências diferentes e recomendam o uso do valor de 4,017 kJ/mol para o zircônio puro. Esse valor convertido para o SI é de 44,03 J/g. O *Smithells Metals Reference Book* [22] indica o valor de 42,20 J/g. Estes valores são levemente superiores ao encontrado no ensaio de DSC. Isso pode ser justificado pelo fato de ocorrer a oxidação da superfície. Uma vez que o óxido da superfície não transforma, não contribui para o calor da reação.

A análise em Zircaloy-4 no estado como recebido é apresentada na figura 64. Comparado com o zircônio, observa-se que os picos endotérmico e exotérmicos são mais alargados, e com uma observação atenta-se que são picos compostos, ou seja, existe mais de um pico no mesmo processo. Esse fenômeno acontece em ambos os casos, e também se repete na liga em forma de limalha, com será visto posteriormente. O calor total destes processos (a área sob os picos) é de 35,58 J/g (processo (c)) e de -33,70 J/g (processo (d)). Esses valores são razoavelmente similares aos processos (a) e (b), não só em calor, mas também em tempo de início. Portanto, é provável que o maior pico dentre os três em cada caso sejam as transformações polimórficas. As

temperaturas são mais elevadas, mas esta diferença é esperada, uma vez sendo estanho e oxigênio elementos alfa-gênicos.

Os dois picos menores tratam-se da dissolução e posterior precipitação das partículas de segunda fase, presentes em Zircaloy-4. Toffolon-Masclet [23] publicou em 2008 um resultado de DSC muito similar ao encontrado neste trabalho. A uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, foi possível observar cada pico de forma mais nítida, facilitando a deconvolução dos mesmos. A figura 67 mostra esse resultado encontrado na literatura, e a tabela 9 apresenta uma comparação dos valores de calor encontrados no artigo científico e neste trabalho. Os valores são similares, principalmente no aquecimento da amostra (processo endotérmico). De acordo com todas as referências encontradas, as partículas de segunda fase são do tipo $Zr(Fe, Cr)_2$.

Zircaloy-4 em forma de limalha foi preparado para possuir uma grande concentração de defeitos cristalinos, e a reação de recristalização ser detectada. Na figura 65, os picos compostos de transformação polimórfica e solubilização/precipitação de partículas do tipo $Zr(Fe, Cr)_2$ também são verificadas nessa amostra, nos processos (f) e (g). Os valores de calor são inferiores ao Zircaloy-4 no estado como recebido, e o raciocínio da oxidação de superfície pode ser utilizado novamente aqui. Como a amostra em forma de pó limado possui uma área superficial muito superior a amostra no estado como recebido, a quantidade de película de óxido superficial também aumenta.

Outro processo foi detectado em Zircaloy-4 em forma de limalha. Trata-se do processo (e), que se iniciou em uma temperatura de 575,5 °C em um tempo de 60,4 minutos. Observações na tabela 4 apontam que trata-se da reação de recristalização procurada. O valor de energia para o calor liberado na recristalização é baixo, comparado as com outras transformações. Esse resultado é coerente, visto que a energia armazenada na deformação, que é liberada na recristalização, pode ser ordens de grandeza menores a energia envolvida em outras transformações de fase [105].

Para a curva apresentada na figura 66, têm-se o resultado de DSC da amostra limada de zircônio puro. Dois pontos são observados, em comparação com a figura 64; o primeiro deles é a menor energia das transformações polimórficas, aqui nos valores de (j) = 23,50 J/g e (k) = -24,96 J/g. O segundo ponto é a presença de mais dois processos exotérmicos, (h) e (i), que ocorrem antes das transformações $\alpha \leftrightarrow \beta$. A temperatura em que se iniciam estes processos são de aproximadamente 350 e 570 °C. O tempo desta reações é em torno de 41 minutos e 60 minutos. É possível que uma delas seja a reação de recristalização.

Os pontos que indicam que o processo (h) seja o de recristalização são: 1) o fato da curva exotérmica estar bem definida ao contrário do processo (i) que se assemelha a apenas uma flutuação da curva, com alta possibilidade de ser apenas um erro da técnica; 2) é esperado que a recristalização tenha início em zircônio puro em uma temperatura inferior a de Zircaloy-4; 3) a relativamente alta energia armazenada (potencial termodinâmico para a recristalização) pode justificar uma temperatura de recristalização tão baixa; 4) não é esperado/previsto nenhuma outra reação a este tempo e esta temperatura no material.

Os pontos que indicam que o processo (i) seja o de recristalização são: 1) o tempo e temperatura que se inicia o processo é mais próximo e coerente para recristalização, os valores encontrados no processo (h) são pequenos demais; 2) o valor de calor liberado na reação é mais próximo dos valores encontrados na literatura, em torno de 0,4 J/g em alumínio [126] e em torno de 1,0 J/g em titânio altamente deformado (ECAP) [127]; 3) O valor do calor liberado de zircônio puro deve ser menor que o calor liberado na amostra da liga, uma vez que a energia armazenada na deformação aumenta com a quantidade de elementos de liga em solução sólida e também aumenta com a diminuição da energia de defeito de empilhamento [138] e 4) A presença de óxido na superfície que justifica os valores menores de calor nas outras reações também diminuiria o valor do calor liberado na recristalização.

Figura 63: DSC de uma amostra de zircônio puro em seu estado como recebido.

Comparando todos os tópicos entre si, chega-se ao veredicto de que a reação (i) é provavelmente a reação de recristalização, deixando aberta a questão do que se passa a 350 °C na amostra de zircônio puro.

Tabela 9: Comparação dos valores de calor liberado e absorvido na amostra de Zircaloy-4 neste trabalho com a literatura.

	Calor do processo Endotérmico	Calor do processo Exotérmico	Taxa de Aquecimento
Toffolon-Masclet [23]	35 J/g	-42 J/g	5 °C/min
Este Trabalho	35,6 J/g	-33,7 J/g	10 °C/min

7.3.2 Figuras de Pólo

Como visto no capítulo 6, estudos de macrotextura foram realizados nas primeiras laminações em zircônio puro sob uma temperatura constante e sob grau de redução constante. No primeiro caso se variou a deformação (0, 52, 67, 74, 85 e 89% de redução acumulada) e no segundo caso foi aumentada a temperatura (20, 100, 300 e 600 °C). Uma bateria de ensaios também foi realizada em Zircaloy-4, com um aumento

Figura 64: DSC de uma amostra de Zircaloy-4 em seu estado como recebido.

Figura 65: DSC de limalha de Zircaloy-4 obtida por cominuição manual.

Figura 66: DSC de limalha de zircônio puro obtida por cominuição manual.

Figura 67: Resultado encontrado na literatura para o DSC de Zircaloy-4 com a deconvolução das reações de transformação polimórfica e da partícula de segunda fase [23].

de temperatura (20, 100, 300 e 600 °C) para uma deformação constante ($\approx 40\%$ de redução acumulada).

O ANEXO 2 apresenta todas as figuras de pólo geradas nestes experimentos. Na discussão dentro deste capítulo, estão selecionadas as figuras que adicionam informações aos tópicos abordados e discutidos.

7.3.2.1 Zircônio Puro - Aumento da Deformação

As figuras de pólo dos planos (0002) apresentaram o resultado esperado, com o dito alinhamento dos planos basais à direção de compressão, com o ângulo de 20 a 30 ° em relação à direção normal. Em todos os graus de redução, os pólos apresentam-se bem definidos. Não foi verificada alteração significativa nos pólos basais com o aumento do grau de redução em zircônio puro laminado a uma temperatura constante de 20 °C. Sendo mais específico, houve variações do ângulo do plano basal em relação à normal, entre 22 e 24 °. Contudo esse desvio está dentro do erro experimental da técnica.

As figuras de pólo do plano (10 $\bar{1}$ 0) apresentaram uma intensidade muito mais baixa em comparação com as outras figuras. Não houve alterações na posição dos pólos (10 $\bar{1}$ 0) desde 52 até 89% de redução.

Já os pólos (10 $\bar{1}$ 1) apresentaram mudanças de posição nas figuras de pólo. Primeiramente, eles se ordenaram em uma orientação específica em 52%, uma vez que estavam mais aleatórios na amostra de zircônio puro como recebido. Após essa dada deformação, com o aumento do grau de redução, as direções dos planos que antes estavam alinhados com a direção de laminação agora se alteraram.

A figura 68 mostra a definição dos pólos a 52% de redução e a gradativa mudança de orientação dos pólos (10 $\bar{1}$ 1) nas figuras de pólo.

Figura 68: Figuras de pólo de zircônio puro laminado a frio, demonstrando a influência do aumento da temperatura na orientação dos planos (10 $\bar{1}$ 1).

7.3.2.2 Zircônio Puro - Aumento da Temperatura

Como no caso do aumento de deformação, não foi vista alteração significativa nos pólos basais (0002) com o aumento de temperatura de laminação em zircônio puro com 85% de redução acumulada.

As figuras de pólo do plano (10 $\bar{1}$ 0) também apresentaram uma intensidade baixa em comparação com as outras figuras. Não houve alterações nas posições dos pólos com o aumento na temperatura de laminação até 300 °C.

Tal estabilidade até 300 °C foi verificada também com os planos (10 $\bar{1}$ 1). Na amostra laminada a 600 °C, houve espalhamento de planos, indo em direção a 0 ° em β (alinhando com a direção de laminação da amostra). Isso mostra que houve um giro nos cristais hexagonais, já que os planos (10 $\bar{1}$ 1) são piramidais. Esse giro corrobora com a revisão de Jiang [120].

Em 600 °C, os pólos (10 $\bar{1}$ 0) também se movem na figura de pólo, mas como os mesmos estão a 90 ° dos planos basais, acredita-se que essa é uma orientação secundária, e a baixa intensidade ao detectar estes cristais reforça essa teoria.

Todas estas observações podem ser verificadas na figura 69, que apresenta as figuras de pólo (0002), (10 $\bar{1}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 1) obtidas das amostras que foram laminadas nas temperaturas 20 e 600 °C.

Algo digno de nota é o fato da figura de pólo (10 $\bar{1}$ 1) de zircônio puro com 52% de redução a 20 °C se assemelha muito à figura (10 $\bar{1}$ 1) de zircônio com 85% de redução a 600 °C. Com as figuras (0002) também similares, isto é um indicativo de que as amostras devem ser microestruturalmente semelhantes; originando essa orientação cristalográfica tão parecida. Essa similaridade cristalográfica é particularmente interessante, pois deve-se observar que no primeiro caso, são grãos não encruados em um material majoritariamente deformado. No segundo caso, são grãos recristalizados (originados de recristalização dinâmica) em um material majoritariamente deformado.

Figura 69: Figuras de pólo de zircônio puro com 85% de redução, demonstrando a influência do aumento da temperatura na orientação dos planos (0002), $(10\bar{1}0)$ e $(10\bar{1}1)$.

7.3.2.3 Zircaloy-4 - Aumento da Temperatura

Todas as tiras de Zircaloy-4 com 40% de redução geraram figuras de pólo assimétricas, em ambos os sentidos. Essa falta de simetria dificulta a análise da textura em formação. Esse resultado indica, em compensação, uma confirmação de que graus de deformação baixos não geram figuras de pólo suficientemente esclarecedoras. A falta de simetria é um indicativo de que os esforços mecânicos nos grãos não eram apenas de compressão, tornando a orientação cristalográfica heterogênea em relação à espessura da tira. Devido a assimetria no sentido de laminação, é provável que os esforços mecânicos no começo da tira eram diferentes do final da tira.

7.3.3 Condutividade Elétrica

Os resultados medidos nas amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como recebido e a diversas condições de laminação são mostrados nas tabelas 10 e 11. Esta técnica foi efetiva para estes materiais, mas é provável que para ligas de zircônio com uma porcentagem maior de elementos de liga essa técnica não possa ser usada. Isto porque os valores de condutividade seriam tão baixos que a precisão do equipamento já não conseguisse validar o resultado. Estudando que amostras seriam suficientemente grandes para entrar nos requisitos do ensaio, verificou-se que pequenas variações na largura ou espessura mínima requerida já causavam grande alteração nos resultados. Observa-se nas tabelas que os valores das amostras laminadas sempre foram levemente inferiores ao estado como recebido, mas essa diminuição é descartada devido à precisão e resolução do equipamento. Portanto, pode-se afirmar que os resultados entre condições para o mesmo material são iguais. Todavia, vale notar que todas as medidas feitas na amostra de zircônio puro no estado como recebido obtiveram o mesmo resultado de 2,9 %IACS.

A técnica de medida de condutividade elétrica utilizada neste trabalho foi bastante sensível à concentração de soluto em solução sólida e pouco sensível à quantidade de

Tabela 10: Resultados das medidas de condutividade elétrica em zircônio puro no estado como recebido e para amostras laminadas a diversas condições.

Condição	Condutividade Elétrica (% IACS)
Zircônio puro como recebido	$2,9 \pm 0,0$
Laminado a 43% a 100 °C	$2,8 \pm 0,1$
Laminado a 43% a 300 °C	$2,8 \pm 0,1$
Laminado a 38% a 600 °C	$2,8 \pm 0,1$

Tabela 11: Resultados das medidas de condutividade elétrica em Zircaloy-4 no estado como recebido e para amostras laminadas a diversas condições.

Condição	Condutividade Elétrica (% IACS)
Zircaloy-4 como recebido	$0,9 \pm 0,0$
Laminado a 41% a 25 °C	$0,9 \pm 0,1$
Laminado a 39% a 300 °C	$0,9 \pm 0,0$
Laminado a 43% a 600 °C	$0,9 \pm 0,1$

defeitos cristalinos presentes na microestrutura. Caso ocorra precipitação, a saída de soluto de solução sólida ocasiona aumento na condutividade. No caso de dissolução de precipitados, a condutividade cai. Portanto, o fato da condutividade não variar em uma série de experimentos significa que a concentração de soluto em solução sólida se manteve constante, ou seja, não ocorreu precipitação nem dissolução de precipitados. Por outro lado, a técnica não é adequada para acompanhar os fenômenos de recuperação e recristalização. Os resultados obtidos confirmam essas características da técnica. Conforme previsto, a condutividade do zircônio é mais elevada que a da liga pesquisada. As condutividades dos dois materiais também não variaram com a deformação plástica.

7.4 CONFECÇÃO DAS TIRAS NO ESTADO INICIAL

Para conseguir alcançar o objetivo de produzir a mesma deformação a frio nas duas ligas, quatro recozimentos foram realizados para igualar o tamanho de grão de ambos os materiais. Uma amostra de Zircaloy-4 de 1,55 mm de espessura foi reaproveitada

Figura 70: Variação do tamanho de grão em função da temperatura em zircônio puro e na liga Zircaloy-4, nos pré-recozimentos para igualar o tamanho de grão das amostras. Tempo de tratamento: Uma hora.

das laminações a diversas temperaturas. Uma amostra de zircônio foi então produzida para que a comparação entre os materiais fosse possível. A tira foi laminada a 100 °C no laminador Eletrauri, instalado na EPUSP – PMT. A espessura de 1,55 almejada foi obtida rapidamente, sem dificuldades na laminação.

7.4.1 Pré-Recozimentos para Igualar Tamanho de Grão

Pré-recozimentos foram realizados em Zircaloy-4 e zircônio para escolha das temperaturas de recozimento visando igualar o tamanho de grão de ambas as chapas, e assim obter as amostras no estado como inicial. O resultado destes quatro tratamentos está apresentado na figura 70, que relaciona as temperaturas escolhidas e o tamanho de grão obtido, com os devidos desvios padrão.

Os tratamentos foram realizados com metade da chapa. A outra metade de cada uma delas recebeu, então, o recozimento na temperatura que resultaria em tamanhos de grão iguais, almejando um valor de 9 microns. Pode-se perceber, pela figura 70

que as melhores temperaturas para obtenção deste tamanho de grão são 625 °C para zircônio e 725 °C para Zircaloy-4. Os resultados destes tratamentos resultaram em um tamanho de grão de $9,1 \pm 1,3 \mu\text{m}$ para o zircônio puro e $9,6 \pm 1,3 \mu\text{m}$ para a liga Zircaloy-4.

7.4.1.1 Micrografias Óticas

Na liga Zircaloy-4, foi verificada forte alinhamento dos precipitados e consequente alteração na superfície das amostras após polimento, sendo apresentadas como linhas esbranquiçadas sobre os grãos. Como a luz polarizada apenas exhibe os contornos de grão com grandes perdas de luz, esse efeito de brilho em todas as saliências superficiais foi verificado. Apenas com a mudança de ângulo das lentes polarizadoras, observa-se que se trata de um efeito de relevo, e que dificulta, de certa forma, a análise microestrutural dos grãos.

Outra verificação de que essas linhas, orientadas com os precipitados, são um efeito de relevo é o fato de que um movimento preciso no ajuste fino do foco do microscópio foca primeiramente essas linhas e, imediatamente depois, os contornos de grão. Essa característica foi constatada nas micrografias em amostras no estado como encruado, oriundas do experimento de obtenção de curvas de encruamento. Isto foi observado com atenção naquela etapa, mas, pelo fato de amostras no estado como deformado serem pouco nítidas, conclusões não foram tomadas. No entanto, nas primeiras amostras obtidas em estado recozido, essa característica foi novamente procurada (para a confirmação de sua existência) e foi encontrada.

A figura 71 apresenta uma micrografia de uma amostra da liga Zircaloy-4 recozida a 702 °C. Nessa figura pode-se notar que essa orientação de precipitados não necessariamente tende a seguir o sentido da laminação. De todas as micrografias verificadas, nota-se que essas linhas seguiam os contornos de plaqueta, que antes se encontravam ali. Então, uma vez verificado que nem todas as plaquetas se achatavam e orientavam

Figura 71: Micrografia da amostra da liga Zircaloy-4 recozida a 702 °C, uma das temperaturas de pré-recozimento. Microscopia ótica, luz polarizada, perclórico em álcool 1:4.

no sentido da laminação, o mesmo se vê agora, com os precipitados tendendo a seguir o sentido de laminação, mas não completamente.

A figura 72 exibe as micrografias de uma amostra da liga Zircaloy-4 recozida a 657 °C. A micrografia da esquerda apresenta a amostra observada com as lentes reguladas para verificar prioritariamente os contornos de grão. Já a micrografia da direita apresenta a mesma área, mas com as lentes reguladas para observar os relevos da superfície da amostra.

Acredita-se que esse efeito de relevo na superfície acontece pelo fato de elementos de liga estarem presentes no que era anteriormente o contorno da plaqueta de fase alfa na *basketweave structure*. Esses elementos de liga não tiveram tempo suficiente para se difundir homogeneamente na amostra, mantendo-se no antigo contorno. Dessa

Figura 72: Micrografias de mesma área da amostra da liga Zircaloy-4 recozida a 657 °C, uma das temperaturas de pré-recozimento. Microscopia ótica, luz polarizada, perclórico em álcool 1:4.

maneira, aumentam a resistência a corrosão localmente, causando variações de altura relevantes na superfície ao receber o polimento eletrolítico.

7.5 LAMINAÇÃO A FRIO

As laminações realizadas no CTMSP -ARAMAR resultaram em amostras de 0,70 mm de espessura, após quatro reduções. A curvatura nas amostras, resultante de falta de apoio de uma mesa de trabalho ocorreram, mas foram corrigidas facilmente com um segundo passe, a 180 °em cada redução. Nenhuma das amostras apresentou trincas visíveis a olho nu. Isso mostra que, a partir de 1,55 mm, respeitando o fator delta, é possível obter finas espessuras de Zircaloy-4 laminado a frio.

A dureza foi medida em ambos os materiais no estado como deformado. Os resultados foram de $196,9 \pm 4,5$ Vickers para o zircônio puro e $267,6 \pm 2,9$ para a liga Zircaloy-4. Esse valor de dureza em Zircaloy é em torno de 30 HV superior ao valor máximo de dureza encontrado em Zircaloy-4 deformado a frio nas primeiras etapas deste trabalho. A justificativa é que a tira no estado recozido (inicial) apresentava um tamanho de grão muito mais refinado que as plaquetas de alfa no estado como recebido. Para o zircônio puro, a dureza obtida foi similar àquela das curvas de encruamento apresentadas no item 7.2, para um mesmo valor de redução.

Figura 73: Micrografias das amostras de zircônio puro e da liga Zircaloy-4 recozida a 600 °C. Microscopia ótica, luz polarizada, perclórico em metanol (1:10).

7.6 RECOZIMENTO E CARACTERIZAÇÃO FINAL

7.6.1 Micrografias Óticas

As amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 tratadas a 450, 500, 525, 550 e 600 °C foram analisadas em microscopia ótica com luz polarizada. As amostras a 600 °C apresentaram melhores imagens, visto que com uma granulometria deformada e refinada não é possível obtenção de ótimas imagens pela luz polarizada de microscopia ótica, uma vez que ela funciona melhor para pequenos aumentos.

Uma comparação entre as amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 a 600 °C pode ser feita analisando a figura 73. Nota-se que recristalização secundária não é verificada, apesar da presença de precipitados na liga. Contudo, é de fácil percepção que a forma dos grãos recristalizados é muito menos regular que a amostra de zircônio puro.

Zircônio puro a 550 graus Celsius já apresenta uma microestrutura completamente recristalizada, e em 600 °C já ocorre crescimento de grão. O diâmetro médio de grão medido na amostra a 600 graus Celsius é de $7,5 \pm 1,5 \mu m$. Para a amostra da liga Zircaloy-4 o resultado do diâmetro médio de grão foi de $6,2 \pm 1,7 \mu m$. Um resultado previsível, uma vez que os contornos de grão do material puro não possuem obstáculos para crescer. Um dado que vale ser mencionado é que o valor de $6,2 \pm 1,7 \mu m$ é maior que o resultado de $5,4 \pm 0,7 \mu m$ (figura 70) para uma mesma temperatura.

Uma explicação provável é que o recozimento extra que a amostra de tamanho de grão de $6,2 \mu\text{m}$ foi submetida forneceu energia para que os átomos de solução sólida, por difusão, se dispersassem de maneira mais homogênea na matriz. Assim os átomos de soluto são menos eficientes como força retardadora para a migração de contornos.

7.6.2 Medidas de Dureza

Os resultados das curvas de amolecimento das amostras de 0,70 mm podem ser vistos nas figuras 74 e 75. A deformação de 1,55 para 0,70 mm resulta 54% de deformação acumulada, ou uma deformação verdadeira de 0,79. Para ambas as curvas, o R^2 da curva de ajuste sigmoidal foi de 0,99. Curvas derivadas desta linha de ajuste foram feitas para os dois materiais. Para o zircônio, a curva derivada aponta para uma temperatura de 487°C , para uma recristalização de 50%. No caso da liga Zircaloy-4, a curva derivada é menos ampla, apontando para uma temperatura de 545°C , em 50% de recristalização.

Isto indica uma diferença de 58°C na temperatura de recristalização entre os dois materiais, sendo que estes foram submetidos a processamentos termomecânicos muito similares, e mesmas dimensões finais.

Essas medidas de dureza indicaram que, enquanto para o zircônio puro a recuperação contribui significativamente para o amolecimento, no caso da liga Zircaloy-4, o amolecimento ocorre quase que exclusivamente por recristalização. Uma possível explicação para isto é que a interação entre átomos de soluto e discordâncias durante os recozimentos das amostras laminadas dificulta o rearranjo das mesmas e a ocorrência de recuperação na liga. No caso do zircônio puro, a interação entre os átomos de soluto e as discordâncias é menos acentuada, pois a quantidade de soluto é menor. Como vários mecanismos de nucleação da recristalização envolvem o rearranjo de discordâncias, justifica-se que o início da recristalização na liga seja deslocado para temperaturas mais altas e/ou tempos mais longos, em comparação com o zircônio puro.

Figura 74: Durezas no estado encruado e curvas de amolecimento das amostras de zircônio e Zircaloy-4 encruadas com deformação verdadeira de 0,79.

Figura 75: Curvas de amolecimento das amostras de zircônio e Zircaloy-4 encruadas com deformação verdadeira de 0,79 com suas respectivas derivadas.

7.6.3 Micrografias Eletrônicas

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nesta etapa nas amostras de zircônio puro tratadas a 450, 500 e 600 °C. Nas amostras de Zircaloy-4, foram analisadas as amostras tratadas a 525, 550 e 600 °C. De forma geral, o que se pode comentar na análise de todas as amostras é o fato de que o efeito dos elétrons retroespalhados em zircônio e Zircaloy tem praticamente o mesmo efeito da luz polarizada em microscopia ótica. Poucos grãos são fundos ou altos o suficiente para que todos os contornos dele sejam vistos apenas olhando o relevo da amostra. Ou seja, o uso de elétrons retroespalhados para a visualização dos grãos é fundamental.

Para a amostra de zircônio puro tratada a 450 °C, uma análise superficial em baixos aumentos aparenta que não houve recristalização. Inclusive, a micrografia se aparenta muito com a micrografia ótica de zircônio encruado a 67% de redução a 500 °C, na obtenção das curvas de encruamento. Contudo, ao estudar a amostra em aumentos maiores, por exemplo, 7000 vezes, é possível observar grãos totalmente isentos de deformação, de poucos microns de diâmetro equivalente. Esses microgrãos recristalizados se apresentam de forma aglomerada, embora não haja nenhuma pista dessas regiões preferenciais sejam ou possuam heterogeneidades de deformação. Na figura 76, zircônio puro recozido a 450 °C pode ser visualizado em pequeno e grande aumento.

Para 500 °C, a análise de MEV consegue diferenciar regiões recristalizadas e não recristalizadas de forma mais eficiente que a microscopia ótica. A região deformada é vista como uma região de mudanças muito frequentes de contraste, enquanto os grãos recristalizados apresentam-se sem nenhum gradiente de cor. A amostra recozida a 600 graus Celsius já apresenta uma microestrutura totalmente recristalizada, de tamanho de grão uniforme, sem qualquer indício de enfileiramento de grãos. A figura 77 mostra as três micrografias das amostras obtidas em zircônio puro, nas três temperaturas. Os resultados da microestrutura são muito coerentes com os resultados de dureza. Nota-se

Figura 76: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de zircônio puro recozido a 450 °C. Micrografia de menor aumento (esquerda) e micrografias com aumentos maiores, destacando a presença de grãos recristalizados. 10 kV, elétrons retroespalhados.

Figura 77: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de zircônio puro recozido a 450, 500 e 600 °C. 10 kV, elétrons retroespalhados.

que o leve decréscimo de dureza no início da curva de amolecimento não era apenas recuperação, e sim início de recristalização. A 500 °C já ultrapassado o ponto de 50% de recristalização, e a 600 °C, a diminuição da dureza praticamente completa que corrobora com uma microestrutura completamente recristalizada.

Para Zircaloy-4, a análise de microscopia eletrônica de varredura confirmou algumas observações já feitas em amostras recozidas por microscopia ótica. Como a detecção dos elétrons retroespalhados depende da composição química, as regiões das partículas de segunda fase podem ser vistas facilmente como pontos escuros, e as linhas esbranquiçadas que de efeito de relevo tornam-se linhas escuras, acompanhando

os precipitados. Essas linhas aparecem agora muito mais paralelas ao sentido da laminação do que a amostra no estado como inicial (e dos pré-recozimentos a 1,55 mm de espessura).

Ao comparar a amostra de Zircaloy-4 recozida a 525 °C com a amostra de zircônio puro a 500 graus Celsius (temperaturas próximas), nota-se que a recristalização já passa dos 50% no metal puro mas não dá indícios de ter se iniciado na liga. A 550 °C, a liga Zircaloy-4 já apresenta uma grande quantidade de grãos recristalizados, similar ao resultado de zircônio puro a 500 °C, mas com grãos de formato menos regular. A 600 °C o resultado na liga é de um material totalmente recristalizado. Esse resultado corrobora com os resultados de dureza da figura 74.

Algo já notado anteriormente por microscopia ótica nos pré-recozimentos, mas deixado para discussão nesse tópico, é o fato de que os grãos recristalizados mostram-se nitidamente limitados pelas partículas de segunda fase em alguns casos, e em outros não. Presume-se que esses precipitados não têm grande influência para o início da recristalização, mas certamente devem contribuir para atrasar o crescimento dos grãos recristalizados, agindo como um fator retardador. Isso justifica o formato menos regular e poligonal dos grãos recristalizados da liga em comparação com o metal puro.

As figuras 78 e 79 apresentam as micrografias obtidas em Zircaloy-4 a 525 e 550 °C. Na figura 78 é possível verificar as linhas com precipitados, que provavelmente são os antigos contornos das plaquetas, mais alinhados no sentido da deformação. Na figura 79 é possível verificar grãos recristalizados, menos nítidos que os verificados no material puro.

Daqueles grãos que aparentemente não parecem afetados pelos precipitados, pode-se partir do possível pressuposto que alguns grãos recristalizados nucleiam abaixo ou acima dessas partículas, e que, na “fatia” em duas dimensões analisada esse grão parece não impedido de crescer pelo precipitado, mas na realidade foi. Esse raciocínio tem sentido, mas as análises metalográficas apontam um número muito grande de

Figura 78: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4 recozido a 525 °C. 10 kV, elétrons retroespalhados.

grãos sem seus limites cerceados por partículas, e poucos nessa condição. Além disso, não foi verificado contornos de grão envolvendo os precipitados, em um estágio intermediário de movimento para transpassá-los. Curvaturas dos contornos de grão, que indicariam o ancoramento destes contornos pelas partículas de segunda fase não foram encontrados.

A conclusão ao verificar todos estes pontos é a de que essas partículas de $Zr(Fe, Cr)_2$ funcionam como um elemento retardador da migração dos contornos, mas o potencial termodinâmico para a recristalização da liga Zircaloy-4 é elevado, e na somatória de forças, os precipitados não influenciam severamente na cinética de recristalização. Algo digno de nota é que contornos de grão cerceados pela região das partículas são muito mais fáceis de ser encontrados nas amostras no estado como inicial e nas amostras que receberam os pré-recozimentos. A figura 80 apresenta a microestrutura da liga Zircaloy-4 no estado como inicial. Nessa imagem, alguns grãos limitados por precipitados podem ser observados.

Figura 79: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4 recozido a 550 °C. 10 kV, elétrons retroespalhados.

Figura 80: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de Zircaloy-4 no estado como inicial, com alguns grãos limitados por partículas de segunda fase. 10 kV, elétrons retroespalhados.

Esse fato de que foram vistos mais contornos ancorados na amostra como inicial do que nas amostras recristalizadas indicam que o tratamento térmico influenciou na migração de contornos. Um tratamento térmico de uma hora de duração a 500 ou 600 °C causaria um efeito pequeno no tamanho dos precipitados, talvez poucos nanômetros de diâmetro [44]. Vale observar que o aumento de poucos nanômetros em todos os precipitados significa uma quantidade muito grande de átomos de soluto que são expulsos da matriz.

Além disso, é provável que os átomos de solução sólida que ainda ficaram na matriz se dispersaram de maneira mais homogênea nessa matriz, por difusão. Essa dispersão diminui o gradiente de composição química visto na figura 49, que estava antes muito próxima das partículas de segunda fase. Esse é um indício claro de que os precipitados de $Zr(Fe, Cr)_2$ possuem pouca influência na recristalização primária de Zircaloy-4, enquanto os átomos de soluto possuem influência mais severa na frenagem dos contornos de grão. Esse tópico já foi verificado e comentado brevemente na subseção Micrografias Óticas, nesta seção e capítulo.

Para o mesmo grau e mesmas condições de deformação, a recristalização do zircônio puro ocorreu para temperaturas mais baixas e/ou tempos mais curtos, em comparação com a liga Zircaloy-4. Este é um comportamento esperado quando se compara a cinética de recristalização de metais puros com as respectivas ligas. Os átomos de soluto em solução sólida são responsáveis por dois efeitos concorrentes: aumento da energia armazenada na deformação e aumento da resistência à recristalização. Embora a energia armazenada na deformação (potencial termodinâmico para a recristalização) seja maior na liga, a interação dos átomos de soluto com os contornos de grãos diminui a mobilidade dos mesmos e atrasam a recristalização. Em geral, o segundo efeito (interação de átomos de soluto com contornos de grãos) supera o primeiro (interação entre átomos de soluto e discordâncias). Como resultado final, a recristalização é atrasada nas ligas, em comparação com os respectivos metais puros.

7.6.4 Figuras de Pólo

A verificação das amostras no estado como inicial (1,55 mm de espessura), como deformado (0,70 mm de espessura) e recozidas a 450, 500, 525, 550, 575 e 600 °C geraram 48 figuras de pólo. Com este procedimento, observou-se o efeito dos grãos recristalizados na macrotextura cristalográfica de ambos os materiais.

O ANEXO 3 apresenta todas as figuras de pólo geradas nestes experimentos. Na discussão dentro deste capítulo, estão selecionadas as figuras que adicionam informações aos tópicos abordados e discutidos.

A figura 81 apresenta as figuras de pólo (0002) feitas nas amostras de zircônio puro no estado como inicial, como encruado e recozidas a 500 e 600 °C. As curvas de isointensidades se apresentam mais agulhadas em estado recozido do que em estado encruado por causa do tamanho de grão. Com tamanho de grão menor, uma quantidade maior de grãos recebe os raios x, conseqüentemente uma maior quantidade de cristais difrata aquele determinado plano, gerando figuras de pólo mais nítidas e definidas.

Figuras de pólo do mesmo tipo foram produzidas para a liga Zircaloy-4, submetida às mesmas condições do zircônio puro. As figuras de pólo (0002) podem ser observadas na figura 82. Diferentemente do caso do zircônio, parte dos cristais tem a direção dos planos basais orientada para a direção de laminação ao invés da direção transversal, e percorre todos os ângulos entre essas duas direções, formando uma fibra. Essa fibra vai se enfraquecendo conforme se aumenta a temperatura de recozimento, até 525 °C. A partir de 550 °C, os pólos (0002) do Zircaloy se assemelham com o zircônio puro.

Os resultados de Blicharski apud Rollett & Wriht [82] indicam que parte dos planos basais paralelos à direção de laminação (*RD split*) indica aleatoriedade na textura no estado inicial e como deformado. Isto pode ser um indicativo para outros casos, mas os resultados encontrados neste trabalho se assemelham mais aos resultados

Figura 81: Figuras de pólo (0002) feitas nas amostras de zircônio puro no estado como inicial, como encruado e recozidas a 500 e 600 °C.

de Philippe [84] e Shi [85]. A semelhança entre os três trabalhos (este e os dois últimos citados) é o modo de deformação. Shi possui claramente uma componente cisalhante na deformação do seu material, e Philippe assume no seu artigo que a deformação foi heterogênea até 50% de redução. Como este trabalho envolve tiras em laminação, a possibilidade de uma componente cisalhante na deformação plástica em baixos graus de redução exista é possível e provável. Essa hipótese é reforçada quando se percebe a diminuição desse componente de textura com o aumento da deformação, quando os cilindros passam a exercer compressão pura nas tiras.

A orientação cristalográfica dos planos basais até 575 °C manteve-se estável. A 600 °C, alterações nessa orientação foi verificada em Zircaloy-4, tendendo a (0002) $[10\bar{1}1]$. Ao comparar esse resultado ao zircônio, nota-se que para o metal puro os planos basais continuam estáveis.

Para os pólos $(10\bar{1}1)$, uma fibra é observada, e nota-se que ela vai enfraquecendo com o aumento da temperatura, passando para uma orientação apenas na direção paralela à direção de laminação. Isso acontece em ambos os materiais, embora em Zircaloy-4 esta fibra fica mais nítida e estável. Ou seja, com o aumento da temperatura, a mudança na orientação cristalográfica para os pólos $(10\bar{1}1)$ acontece antes no zircônio puro do que na liga Zircaloy-4.

Um resultado inesperado é de que a fibra volta a ser reforçada, com pouca nitidez em 575 °C, mas reforçada em 600 °C. A intensidade das figuras de pólo cai, se comparada a temperaturas mais baixas, mas isto deve estar associado a uma menor quantidade de cristais detectados devido ao aumento do tamanho de grão. As figuras de pólo $(10\bar{1}1)$ no estado encruado e recozido a 550, 575 e 600 °C podem ser observadas na figura 83. Comparando as figuras de pólo a 600 °C pode-se verificar que em zircônio puro, há um aumento de intensidade em menores ângulos, mostrando uma tendência de alinhamento do eixo c do hexágono estar se alinhando com a direção normal.

Figura 82: Figuras de pólo (0002) feitas nas amostras de Zircaloy-4 no estado como inicial, como encruado e recozidas a 500 e 600 °C.

Figura 83: Figuras de pólo (10 $\bar{1}1$) feitas nas amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como encruado e recozidas a 550, 575 e 600 °C.

Como já foi dito, as figuras de pólo da liga Zircaloy-4 deformadas a 40% não podem ser aproveitadas para análises devido a sua assimetria. Não obstante, ao comparar a figura de pólo $(10\bar{1}1)$ deste resultado com a fibra do estado encruado, nota-se que a assimetria tende a formar essa fibra, mas os pólos ainda estão dispersos em 40% de redução, realçando o raciocínio de que a orientação cristalográfica não estava uniformizada nessa amostra em específico.

O comportamento para ambos os materiais, em relação as modificações nos planos piramidais, ocorre da mesma forma, mas em temperaturas diferentes. Fibras são detectadas até certo ponto, a direção $[11\bar{2}0]$ é então orientada no mesmo sentido da direção de laminação, e depois a fibra volta, com um aumento de intensidade dos planos $(10\bar{1}1)$ normais à face normal. Esse aumento de intensidade pode ser facilmente percebido pela mudança da coloração das isointensidades bem no centro das figuras de pólo $(10\bar{1}1)$. Como os planos basais não se modificam nas figuras de pólo de zircônio puro, e a intensidade dos planos basais é muito mais alta, acredita-se que se trata de um segundo grupo orientado de cristais, que se orientaram de forma alternativa, mas não representam a forte textura de laminação encontrada pela análise dos planos basais.

Nos planos piramidais, zircônio puro se altera em temperaturas mais baixas que a liga; nos planos basais, Zircaloy-4 se modifica a 600 °C, enquanto zircônio puro se mantém na textura de laminado a frio, com variações de direção. Considerando que o grupo secundário de cristais possui menos influência na modificação de textura que os planos basais, pode-se chegar a conclusão de que zircônio puro é menos suscetível à modificação de textura do que a liga Zircaloy-4. No entanto, apenas as figuras de pólo não são determinantes para determinar quantitativamente o grupo secundário. É necessário o uso das FDOCs para melhor análise destes grupos de novos grãos orientados.

Figura 84: Seções de $\varphi_1 = 0^\circ$ de FDOCs de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como inicial, como encruado e após tratamentos térmicos sob diversas temperaturas.

7.6.5 Funções de Distribuição de Orientação Cristalográfica

Curvas de nível no espaço de Euler criadas através das funções de distribuição de orientação cristalográfica foram geradas através do *software* MTEX. As figuras foram geradas tanto pelo método WINV quanto pelo método de séries. A figura 84 apresenta seções de $\varphi_1 = 0^\circ$ do método de séries, que apresentou FDOCs com as curvas de isovalor mais arredondadas, embora não tenham se verificado severas diferenças entre ambos os métodos.

Uma vez já analisadas e discutidas as figuras de pólo, pode-se fazer a análise das FDOCs pelas semelhanças e diferenças das interpretações feitas anteriormente.

Como semelhanças, observa-se que a tendência do plano basal ficar no centro da figura de pólo (0002) é representada pelo aumento da intensidade na fibra D_0 na FDOC. O segundo grupo orientado, detectado pelo aumento das isointensidades no centro da figura de pólo (10 $\bar{1}$ 1) é marcado pelo aumento na intensidade das FDOCs em $\varphi_1 = 0^\circ$, $\Phi = 40^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$, aproximadamente. Esse resultado é muito similar com os resultados de FDOCs encontradas na literatura com tratamentos similares. Dentre eles, o mais semelhante é o de Bozzolo [118]. Os resultados encontrados nesse trabalho aparentam ser todos os estágios intermediários de temperatura e consequente mudança de textura entre as FDOCs (a) e (b) da figura 31. Naquele artigo, houve crescimento exagerado de grão (em estágio inicial) e isto não foi verificado neste trabalho. Contudo, essa recristalização secundária não foi o principal fenômeno para a mudança de textura. Isso se verifica pelas seções de FDOC (f) e (g) da referência citada. Na referência, entretando, diz-se a orientação preferencial dos novos grãos em termos de $\varphi_1 = 0^\circ$, $\Phi = 30^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ enquanto neste trabalho, a leitura indica aproximadamente $\varphi_1 = 0^\circ$, $\Phi \approx 40^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$. Um rápido cálculo utilizando as fórmulas de ângulo entre planos [139] mostra que o ângulo do plano (10 $\bar{1}$ 1) com o basal é de 35,9 graus.

Como diferença, esperava-se comparando as figuras de pólo de Zircaloy-4 como inicial e Zircaloy-4 recozido a 600 °C, que ambas as amostras teriam texturas similares. Na seção $\varphi_1 = 0^\circ$ de ambas nota-se, no entanto, que a amostra recozida ainda possui menor intensidade nos planos basais. A amostra como inicial passou por um recozimento a 725 °C. Percebe-se que com esse resultado, em paralelo com os de Bozzolo, que a temperatura acima de 600 °C (indicada por Jiang [120]) necessária para uma textura bem marcada do tipo (0002)[10 $\bar{1}$ 1] é na verdade em torno de 800 °C.

Esse resultado também indica que zircônio e ligas possuem uma textura muito estável, e a recristalização não é suficiente para alterá-la. Este trabalho concorda com algumas referências ([81] e [100]) que indicam que não existe textura de recrista-

lização, e sim uma textura de crescimento de grão para zircônio e ligas altamente deformados. Este resultado também é verificado em titânio [140].

Nota-se que os novos grupos orientados que surgem nas seções de FDOC analisadas são novos grãos recristalizados que crescem e consomem grãos (também recristalizados) de orientação favorável a deformação. Isso pode ser verificado ao se comparar os valores de intensidade máxima das curvas de isovalor das seções do espaço de Euler de orientação cristalográfica. É nítido que com o aumento da intensidade, tanto da fibra D_0 quanto da fibra R_f , diminui o valor máximo geral da seção. Ou seja, as intensidades em $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 20^\circ$, e $\varphi_2 = 0$ ou 60° diminuem.

O grupo $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi \approx 40^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ (nominado na seção anterior como segundo grupo orientado) são grãos que precisam de menor energia para crescer e consumir os grãos orientados com textura de deformação, se comparar aos grãos que crescem orientados nas fibras D_0 e R_f . Isso pode ser verificado ao analisar as seções de FDOC de zircônio puro. Sua mobilidade é diminuída pela presença de átomos de solução sólida e precipitados, como pode ser verificado ao se comparar as FDOCs de zircônio com Zircaloy-4.

O grupo que aumenta a fibra D_0 e parte da fibra R_f ($\varphi_1 = 0^\circ, \Phi =$ de 0 até 20° , e $\varphi_2 = 30^\circ$) são grãos que não conseguem crescer até a temperatura de 575° , quando então crescem rapidamente como indicam as FDOCs de Zircaloy-4 em 600 graus Celsius e também na amostra no estado como inicial (725°C). Complementarmente, ao se verificar que na amostra como inicial os átomos de soluto não estavam tão bem distribuídos (hipótese na seção Micrografias Eletrônicas), isso não foi impedimento para o aumento de intensidade das fibras D_0 e R_f . Provavelmente, 725 graus Celsius promove energia suficiente para facilitar a difusão de soluto através dos contornos.

Verificando o fato dos grãos orientados em D_0 e R_f não aparecerem em zircônio puro (pelo menos até a temperatura de 625°C) duas hipóteses podem ser feitas. A primeira delas é a de que os precipitados facilitam a nucleação dos grãos dessa

orientação cristalográfica específica, ou a forte textura inicial do zircônio puro, que já se fazia presente desde a amostra de 5,50 mm de espessura (como inicial) dificulta o crescimento destes grãos. Uma vez que é improvável o mecanismo de PSN pelo tamanho diminuto de partículas de segunda fase, opta-se pela segunda hipótese, por um critério de exclusão.

Um resultado de certa forma inesperado é a textura no estado como encruado do zircônio puro. Houve um aumento considerável na orientação $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 20^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ e também aumento de intensidade na fibra D_0 . Unida com a orientação $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 20^\circ$, e $\varphi_2 = 0$ ou 60° ; uma fibra D inclinada em torno de 20 graus em relação ao basal pode ser vista claramente. Uma justificativa é a grande quantidade de grãos orientados tendendo a $(1\ 0\ \bar{1}\ 1) < 1\ 0\ \bar{1}\ 0 >$ no estado como inicial. Essa pode ser uma orientação desfavorável ao escorregamento de planos (e consequente deformação plástica) e maclação reorienta estes planos para inclinação de 20 graus do plano basal nos primeiros passes na laminação.

Em suma, a análise das figuras de pólo e das FDOCs indicam que a mudança na textura se dá por dois grupos de novos grãos orientados. Um deles, de orientação $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi \approx 40^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ (tendendo a uma orientação $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\} < 1\ 1\ \bar{2}\ 0 >$) e outro de orientação fibrada (dentro da fibra R_f , se iniciando em $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 0^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ indo até $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 20^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$). A fibra D_0 também se reforça com o crescimento deste grupo.

Nota-se que a direção cristalográfica de ambos é a mesma, mas o grupo $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi \approx 40^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ aparenta necessitar de menor energia (temperaturas menores) para crescer. No caso do zircônio puro, a temperatura em que se nota os primeiros indícios deste grupo é 500° . Para a liga Zircaloy-4, os mesmos indícios aparecem apenas a 600°C .

A interpretação através das FDOCs foi fundamental para a verificação de que o segundo grupo orientado tem uma direção preferencial $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, dado que não foi possível de ser verificado nas figuras de pólo.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são sumarizados os principais experimentos realizados, os resultados mais relevantes obtidos, assim como uma síntese da discussão dos mesmos.

Os dois tópicos apresentados em seguida referem-se às microestruturas dos dois materiais no estado como recebido.

i) No estado como recebido, o zircônio puro utilizado neste trabalho encontrava-se no estado recozido, recristalizado, policristalino, de estrutura cristalina hexagonal compacta, apresentando granulação relativamente homogênea, embora apresentasse algum alinhamento ou enfileiramento, com diâmetro médio de grão aproximadamente 50 μm . Não foi detectada a presença de partículas ou inclusões, em concordância com o grau de pureza do material. A análise por difração de raios x e até a anisotropia detectada nos resultados de dureza já indicavam a presença de forte textura cristalográfica. (Os tópicos relativos à textura cristalográfica serão apresentados, agrupados em item específico, ao final deste capítulo.))

ii) No estado como recebido, a liga Zircaloy-4 utilizada neste trabalho apresentava uma microestrutura do tipo entrelaçada, denominada na literatura em língua inglesa como *basketweave microstructure*. Esta microestrutura da fase α , hexagonal compacta, é típica de ligas da família Zircaloy, que foram resfriadas rapidamente a partir da fase β . Ataques metalográficos severos revelaram os contornos dos pré-grãos da fase β , apresentando granulação grosseira, visível a olho nu, com diâmetro médio de grão de aproximadamente 1,1 mm. As observações por microscopia óptica e eletrônica revelaram uma microestrutura do tipo *Widmanstätten*, com plaquetas de fase α , que nuclearam nos contornos dos pré-grãos β e cresceram aproximadamente paralelas para

o interior dos mesmos. O mapeamento da distribuição de soluto revelou que o cromo e o ferro se concentravam segregados nos contornos das plaquetas, enquanto o estanho encontrava-se distribuído homogeneamente.

Os tópicos versados em seguida referem-se ao comportamento dos dois materiais durante a laminação.

iii) Foram determinadas curvas de limite de redução sem a presença de trincas (visíveis a olho nu) em função da temperatura. Enquanto o zircônio puro apresentou níveis altos de plasticidade (deformação verdadeira acima de 1,5) na temperatura ambiente, a liga Zircaloy-4 apresentou menor ductilidade (deformação verdadeira abaixo de 0,5) e muitas trincas.

iv) A ductilidade dos dois materiais, especialmente da liga Zircaloy-4, aumentou significativamente a partir de 300 °C. A 500 °C as ductilidades das duas ligas eram praticamente idênticas (deformação verdadeira acima de 2,0).

As três considerações versadas em seguida referem-se ao comportamento dos dois materiais durante o recozimento das amostras laminadas.

v) Com o objetivo de se obter tamanhos de grãos comparáveis nos dois materiais, para as experiências de recristalização, tratamentos térmicos tiveram que ser desenvolvidos. Utilizando-se recozimentos a 625 °C (Zr) e a 725 °C (Zircaloy-4), foram obtidas tiras de mesma espessura, com diâmetros médios de grão de aproximadamente 9 µm, para o zircônio puro e para a liga Zircaloy-4. Além disto, o tratamento mencionado destruiu a microestrutura do tipo entrelaçada (*basketweave microstructure*) da liga.

vi) As curvas isócronas (dureza versus temperatura de recozimento) de amolecimento indicam que, enquanto para o zircônio puro a recuperação contribui significativamente para o amolecimento, no caso da liga Zircaloy-4, o amolecimento ocorre quase que exclusivamente por recristalização. Uma possível explicação para isto é que

a interação entre átomos de soluto e discordâncias durante os recozimentos dificulta o rearranjo das mesmas e a ocorrência de recuperação na liga.

vii) As temperaturas de recristalização do zircônio puro foram sempre significativamente mais baixas que as da liga. Por exemplo, para cerca de 50% de redução em espessura, a temperatura para 50% de amolecimento para o zircônio puro foi 487 °C, enquanto para a liga esta temperatura foi 545 °C, ou seja, uma diferença de 58 °C. Deve-se destacar que embora a energia armazenada na deformação (potencial termodinâmico para a recristalização) fosse maior na liga, ela apresentou maior resistência à recristalização. Os átomos de soluto em solução sólida foram responsáveis pelos dois efeitos concorrentes; aumento da energia armazenada e aumento da resistência à recristalização. A interação dos átomos de soluto com as discordâncias diminuem a mobilidade das mesmas durante a deformação e ocasionam densidades maiores e distribuições mais homogêneas de discordâncias. A interação dos átomos de soluto com os contornos de grãos diminui a mobilidade dos mesmos e atrasam a recristalização.

Os tópicos apresentados em seguida referem-se aos estudos realizados com a técnica de calorimetria exploratória diferencial (*DSC; Differential Scanning Calorimetry*). Foram realizadas experiências com o zircônio puro e com a liga Zircaloy-4 em duas condições: pequenos pedaços dos materiais no estado como recebido e pós, obtidos por limagem. Os pós obtidos por limagem contêm grande quantidade de defeitos cristalinos e, portanto, significativa energia armazenada na deformação.

viii) A temperatura e o calor de transformação encontrados na amostra no estado como recebido para a transformação polimórfica do zircônio puro estão em boa concordância com os valores publicados. O mesmo se aplica à liga Zircaloy-4, sendo encontrada inclusive a reação de solubilização e precipitação de partículas de segunda fase do tipo $Zr(Fe, Cr)_2$.

ix) A temperatura e o calor de transformação encontrados na amostra no estado de pó limado para a recristalização da liga Zircaloy-4 está em boa concordância

com os valores publicados. Para zircônio puro, existem controvérsias na análise dos resultados.

As considerações versadas em seguida referem-se à evolução da textura cristalográfica, determinadas por difração de raios x (macrotextura).

x) Para zircônio puro no estado como recebido, as figuras de pólo revelaram uma orientação cristalográfica similar à textura típica de laminado a frio. Para a liga Zircaloy-4, a textura foi determinada apenas após conformação mecânica. Essa textura apresentou um paralelismo dos planos basais com a direção de laminação (*RD split*). Isso sugere (de acordo com as poucas referências de resultado similar) que o modo de deformação não foi de compressão pura, o que é provável em tiras sob laminação. Isso confirma que o modo de deformação tem grande influência na modificação de textura de Zircaloy-4.

xi) Ao analisar o aumento do grau de deformação para uma mesma temperatura em zircônio puro, observa-se que em 52% de redução a textura de laminado a frio $\{1\ 1\ \bar{2}\ 2\} <1\ 0\ \bar{1}\ 0>$ já está plenamente formada, e se altera muito pouco a partir desta redução, até 89%. Como existe pouca alteração na intensidade relativa, entende-se que todos os mecanismos de deformação que alteram fortemente a orientação dos grãos, tais como rotação e maclação, já atuaram em até 52% de redução.

xii) Em zircônio puro, com o aumento de temperatura de deformação para a mesma redução, a textura de laminado a frio é totalmente estável até 300 °C. As alterações na textura que ocorrem a 600 °C reforçam a idéia da incidência de recristalização dinâmica. Esta alteração que ocorreu inicialmente pela rotação de planos prismáticos é prevista pela literatura.

xiii) Comparações entre as figuras de pólo mostram que a textura de zircônio puro com 52% de redução a 20 °C é muito similar à textura de zircônio com 85% de redução

a 600 °C. Uma possível explicação é a similaridade microestrutural entre ambas as amostras.

xiv) A amostra de Zircaloy-4 preparada para possuir um tamanho de grão de $9\ \mu\text{m}$ (estado como inicial) possui uma textura que se aproxima de $\{0002\} < 10\bar{1}0 >$. Isso demonstra que os tratamentos térmicos e mecânicos utilizados para obtenção dessa amostra foram os mais eficientes para eliminar a textura de laminado a frio $\{11\bar{2}2\} < 10\bar{1}0 >$.

xv) Recozimentos com duração de uma hora a 550 e 575 °C, tanto em zircônio puro como na liga Zircaloy-4, foram suficientes para provocar recristalização estática. A orientação cristalográfica dos planos basais, porém, manteve-se estável. A 600 °C, com crescimento de grão, uma mudança nessa orientação foi verificada em Zircaloy-4, tendendo a $\{0002\} < 10\bar{1}0 >$, enquanto em zircônio puro os planos basais continuam estáveis. Zircônio e ligas possuem uma textura muito estável, e a recristalização não é suficiente para alterá-la. Este trabalho concorda com a literatura, ao constatar que não existe textura de recristalização, e sim uma textura de crescimento de grão para zircônio e ligas altamente deformados.

xvi) Pela forma das curvas de isointensidades das figuras de pólo no estado como inicial, pode-se afirmar que na liga Zircaloy-4 possui muitos locais preferenciais de nucleação da recristalização já na orientação cristalográfica de como recozido. Além disso, devido a uma EDE menor, a liga encrua mais, gerando uma quantidade de locais preferenciais para recristalização maior. Mesmo somando estes fatores, a recristalização é atrasada em comparação com zircônio puro.

xvii) A análise das figuras de pólo e das FDOCs indicam que a mudança na textura se dá por dois grupos de novos grãos orientados. Um deles, de orientação tendendo a $\{10\bar{1}1\} < 11\bar{2}0 >$ e outro de orientação fibrada: fibra R_f (se iniciando em $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi = 0^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ indo até $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi \approx 20^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$), reforçando também toda a fibra D_0 .

xviii) O grupo $\varphi_1 = 0^\circ, \Phi \approx 40^\circ$, e $\varphi_2 = 30^\circ$ aparenta necessitar de menor energia (temperaturas menores) para crescer. O movimento dos contornos destes grãos é fortemente influenciado pelos átomos em solução sólida e pelos precipitados. Isto é verificado pela diferença de temperatura de 100°C na detecção de sua presença, comparando as figuras de distribuição de orientação cristalográfica de zircônio puro e Zircaloy-4.

xix) Finalmente, a constatação de que a recristalização não é suficiente para alterar a textura (item **xv**) e todo o raciocínio do tópico **xvi** reforçam a tese de que a nucleação orientada possui pouca influência na modificação da textura cristalográfica; o mecanismo predominante é, provavelmente, o crescimento orientado de grãos recristalizados.

9 CONCLUSÕES

As experiências realizadas somadas às análises e discussões conduzidas no âmbito deste trabalho permitiram as cinco conclusões principais apresentadas em seguida.

Zircônio puro e Zircaloy-4, em seus estados como recebido, apresentaram diferenças microestruturais, que influenciam diversas propriedades medidas neste trabalho, como a textura cristalográfica, a dureza e o comportamento mecânico, de uma maneira geral. Para que uma consistente pesquisa experimental comparativa entre estes materiais pudesse ser realizada, foram necessários tratamentos mecânicos e térmicos, com a finalidade de destruir a estrutura entrelaçada da liga e igualar o tamanho de grão.

A laminação em tiras da liga Zircaloy-4 visando elevados valores de redução acumulada é uma alternativa viável a partir de 500 °C. Ou seja, tiras de Zircaloy-4 podem ser produzidas a morno, caso a limitação para o processamento seja a ductilidade. Zircônio puro pode ser trabalhado a frio, mas a ductilidade dos dois materiais aumenta significativamente a partir de 300 °C.

As curvas de endurecimento por deformação em conjunto com as curvas de amolecimento sugerem que os elementos em solução sólida aumentam o potencial termodinâmico para a recristalização em zircônio, mas dificultam o início da mesma, sendo que a diferença da temperatura de recristalização entre zircônio e a liga é de cerca de 60 °C. As análises da forma dos contornos de grão recristalizados por microscopia eletrônica de varredura dão indícios rasos, mas coerentes, que a recristalização estática primária é mais afetada pelos átomos em solução sólida do que pelos precipitados.

As figuras de pólo e as FDOCs demonstram que a textura de recristalização é muito similar à textura de laminação, mostrando certa resistência destes materiais hexagonais à modificação de textura. A mudança desta textura resulta em dois grupos orientados distintos, sendo o que o grupo que se inicia na fibra R_f é consideravelmente influenciado pela presença dos elementos em solução sólida e/ou precipitados, uma vez que precisou de maior temperatura em Zircaloy-4 para ser evidenciado.

As funções de distribuição de orientação cristalográfica demonstram que a textura cristalográfica tanto da liga quanto do metal puro altera-se conforme o aumento do tamanho de grão final. Este resultado, que é corroborado por pesquisas recentes em outras ligas, e a forma das figuras de pólo no estado como inicial dão indícios consistentes que o crescimento orientado e não a nucleação orientada é o mecanismo determinante na modificação da textura cristalográfica de zircônio e ligas.

REFERÊNCIAS

- [1] _____. (2012. Acessado em Ago.2013) Porque precisamos de energia nuclear no brasil. Eletrobrás - Eletronuclear. [Online]. Disponível em: http://www.cctn.nuclear.ufmg.br/wp-content/uploads/2012/06/Novos_Sitios.pdf
- [2] L. MACHADO. (2012. Acessado em Jun.2013) Brasil a caminho da autossuficiência na produção de radioisótopos e radiofármacos. Notícias INFORME CNEN. [Online]. Disponível em: <http://www.cnem.gov.br/noticias/lst-noticias-informe.asp?ano=2012&num=6>
- [3] W. D. MAGWOOD, “Report to congress on small modular nuclear reactors,” U.S. Department of Energy - Office of Nuclear Energy, Science and Technology, Relat. Técn., Maio 2001.
- [4] G. FAIRHALL, “Small modular reactors - their potential role in the UK,” National Nuclear Laboratory, Relat. Técn., Julho 2012.
- [5] N. CUNNINGHAM, “Small modular reactors: A possible path forward for nuclear power,” American Security Project, Relat. Técn., Out. 2012. [Online]. Disponível em: <http://americansecurityproject.org/ASP%20Reports/Ref%200087%20-%20Small%20Modular%20Reactors.pdf>
- [6] J. A. A. FRAGELLI. (2010) Ministério da defesa - Prosub. Palestra do Prosub. [Online]. Disponível em: <http://www.naval.com.br/blog/wp-content/uploads/2010/03/Apresenta%C3%A7%C3%A3o-Prosub2.pdf>
- [7] T. D. IPPOLITO Jr., “Effects of variation of uranium enrichment on nuclear submarine reactor design,” Tese de Doutorado, University of Lowell, 1987.
- [8] A. GALANTE. (2013) Submarinos convencionais e nucleares de ataque. [Online]. Disponível em: <http://www.naval.com.br/blog/tag/submarino-de-propulsao-nuclear/#axzz2dySpD8qq>
- [9] L. P. M. BRANDÃO e C. S. C. VIANA, “Texture in zircaloy-4: effect of thermomechanical treatments,” *Materials Science Forum*, vol. 157-162, p. 1365–1370, 1994.
- [10] S. YU, Y. B. CHUN, W. Q. CAO, M. H. KIM, S. W. CHAE, S. I. KWUN, D. H. SHIN, e S. K. HWANG, “Comparison of equal channel angular pressing and cold rolling in the evolution of microstructure and texture in zirconium,” *Metals and Materials International*, vol. 11, no. 2, p. 101–111, 2005.

- [11] G. L. HOFMAN e L. C. WALTERS, “Zirconium alloys in nuclear applications,” em *Materials Science and Technology*, em: Materials Science and Technology, R. W. CAHN, P. HAASEN, e E. J. KRAMER, Eds. VCH, 1994, vol. 10 B, . Capítulo: 7, p. 1–53.
- [12] R. M. LOBO e H. P. ANDRADE, “Novas ligas de zircônio para aplicação nuclear,” XIX CBECiMat, Nov. 2010.
- [13] M. PETERS, J. HEMPTENMACHER, J. KUMPFERT, e C. LEYENS, *Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys*, em: Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications. Wiley-VHC, 2003, . Capítulo: 1, p. 1–35.
- [14] R. W. K. HONEYCOMBE, “Deformation of metal crystals,” em *The Plastic Deformation of Metals*. Edward Arnold, 1984, p. 483.
- [15] C. S. BARRETT e T. B. MASSALSKI, “The structure of metals and alloys,” em *Structure of Metals*. Pergamon Press, 1980, p. 654.
- [16] G. MONNET, B. DEVINCRE, e L. KUBIN, “Dislocation study of prismatic slip systems and their interactions in hexagonal close packed metals: application to zirconium,” *Acta Materialia*, vol. 52, p. 4317–4328, 2004.
- [17] G. J. C. CARPENTER e J. F. WATTERS, “Irradiation damage recovery in some zirconium alloys,” em *Zirconium in Nuclear Applications: A Symposium Co-sponsored by the American Society for Testing and Materials and the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. STP 551*. American Society for Testing and Materials, 1974, p. 400–415.
- [18] R. A. HOLT, “The beta to alpha phase transformation in zircaloy-4,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, p. 322–334, 1970.
- [19] J. R. DAVIS *et al.*, Eds., *METALS HANDBOOK - Desk Edition*, 2.a ed. CRC Press, 1998.
- [20] D. CHARQUET e E. ALHERITIERE, “Influence of impurities and temperature on the microstructure of zircaloy-2 and zircaloy-4 after the beta -> alpha phase transformation,” em *Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium. ASTM STP 939*. American Society for Testing and Materials, 1987, p. 284–291.
- [21] C. EUCKEN, P. FINDER, S. TRAPP-PRITSCHING, e H. G. WEIDINGER, “Influence of chemical composition on uniform corrosion of zirconium-base alloys in autoclave tests,” *ASTM special technical publication STP 1023*, p. 113–127, 1989.
- [22] W. F. GALE e T. C. TOTEMEIER, Eds., *Smithells Metals Reference Book*, 8.a ed. Butterworth-Heinemann, 2004.

- [23] C. TOFFOLON-MASCLET, T. GUILBERT, e J. C. BRACHET, “Study of secondary intermetallic phase precipitation/dissolution in Zr alloys by high temperature–high sensitivity calorimetry,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 372, p. 367–378, 2008.
- [24] W. CALLISTER Jr., “Difusão,” em *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. LTC, 2008, p. 126–143.
- [25] G. M. HOOD, “Point defect diffusion in alpha-Zr,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 159, p. 149–175, 1988.
- [26] J. HORVATH, F. DYMENT, e H. MEHRER, “Anomalous self-diffusion in a single crystal of alpha-zirconium,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 126, p. 206–214, 1984.
- [27] F. DYMENT, M. BEHAR, H. DHERS, P. L. GRANDE, E. SAVINO, e F. C. ZAWISLAK, “Diffusion of Hf in alpha-Zr,” *Applied Physics A*, vol. 51, p. 29–33, 1990.
- [28] W. FRANK, “Rapid-pair-enhanced diffusion in alpha-Zr and its integration into the point-defect scenario in h.c.p. metals,” *Philosophical Magazine A*, vol. 63, no. 5, p. 897–913, 1991.
- [29] G. M. HOOD, H. ZOU, R. J. SCHULZ, J. A. ROY, e J. A. JACKMAN, “Hf diffusion in pure and ultrapure alpha-Zr,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 189, p. 226–230, 1992.
- [30] C. H. WOO, “Defect accumulation behaviour in hcp metals and alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 276, p. 90–103, 2000.
- [31] P. RUDLING e C. PATTERSON, “Fuel material technology report,” ANT International, Relat. Técn., 2009.
- [32] S. NEOGY, D. SRIVASTAVA, J. K. CHAKRAVARTTY, G. K. DEY, e S. BANERJEE, “Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38A, p. 485–498, 2007.
- [33] D. CHARQUET, R. HAHN, E. ORTLIEB, J. P. GROS, e J. F. WADIER, “Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in ZrSnFeCr alloys,” em *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth Symposium, ASTM STP 1023*, L. F. P. VAN SWAM e C. EUCKEN, Eds. American Society for Testing and Materials, 1988, p. 405–422.
- [34] P. VIZCAINO, A. D. BANCHIK, e J. P. ABRIATA, “Synchrotron x-ray diffraction evidences of the amorphization/dissolution of the second phase particles (spps) in neutron irradiated zircaloy-4,” *Materials Letters*, vol. 62, p. 491–493, 2008.
- [35] X. MENG e O. NORTHWOOD, “Second phase particles in zircaloy-2,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 168, p. 125–136, 1989.

- [36] D. ARIAS, T. PALACIOS, e C. TURRILLO, “Composition of precipitates present in zircaloy-2 and 4 (letter to the editors),” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 148, p. 227–229, 1987.
- [37] P. CHEMELLE, D. B. KNORR, J. B. VAN DER SANDE, e R. PELLOUX, “Morphology and composition of second phase particles in zircaloy-2,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 113, p. 58–64, 1983.
- [38] J. P. GROS e J. F. WADIER, “Precipitate growth kinetics in zircaloy-4,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 172, p. 85–96, 1990.
- [39] P. A. S. PEREIRA, “Estudo preliminar da aplicação da técnica de correntes parasitas visando a inspeção submersa de elementos combustíveis,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [40] F. C. MOREIRA, “Análise de condução de calor com mudança de fase em uma vareta combustível nuclear,” Tese de Doutorado, COPPE -UFRJ, 2013.
- [41] J. D. METZGER e N. T. BRICHACEK, “Nuclear engineering - presentation to the westinghouse science honors institute,” 2012, lecture Notes.
- [42] K. UNE, “Kinetic of reaction of zirconium alloy with hydrogen,” *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 57, p. 93–101, 1978.
- [43] Y. HATANO, R. HITAKA, M. SUGISAKI, e M. HAYASHI, “Influence of size distribution of $Zr(Fe,Cr)_2$ precipitates on hydrogen transport through oxide film of zircaloy-4,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 248, p. 311–314, 1997.
- [44] B. F. LUAN, L. J. CHAI, J. W. CHEN, M. ZHANG, e Q. LIU, “Growth behavior study of second phase particles in a Zr–Sn–Nb–Fe–Cr–Cu alloy,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 423, p. 127–131, 2012.
- [45] D. PECHEUR, F. LEFEBVRE, A. MOTTA, C. LEMAIGNAN, e J. F. WADIER, “Precipitate evolution in the zircaloy-4 oxide layer,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 189, no. 3, p. 318–332, 1992. [Online]. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002231159290385X>
- [46] M. GRIFFITHS, R. W. GILBERT, e G. J. C. CARPENTER, “Phase instability, decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in zircaloy-2 and -4 during neutron irradiation,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 150, p. 53–66, 1987.
- [47] I. COSTA, “Estudo do comportamento de oxidação de zircônio e suas ligas,” Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1985.
- [48] H. E. EVANS, D. J. NORFOLK, e T. SWAN, “Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layer,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, no. 7, p. 1180–1185, 1978.
- [49] H.-R. WENK e P. VAN HOUTTE, “Texture and anisotropy,” *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, vol. 67, p. 1367–1428, 2004.

- [50] _____. (Acessado em Nov.2012.) Cristalografia - projeções cristalográficas. Universidade Estadual de Londrina. [Online]. Disponível em: www.uel.br/projetos/geocienciasnaweb/projecao.pdf
- [51] L. G. SCHULZ, “A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a geiger counter xray spectrometer,” *Journal of Applied Physics*, vol. 20, p. 1030–1031, 1949.
- [52] C. S. C. VIANA e A. S. PAULA, “Textura de deformação,” em *Textura e Relações de Orientação*, A. P. TSCHIPTSCHIN, A. F. PADILHA, C. G. SCHÖN, F. J. G. LANDGRAF, H. GOLDENSTEIN, I. G. S. FALLEIROS, N. B. LIMA, e M. M. SERNA, Eds. EPUSP - IPEN - IPT, 2001, p. 23–37.
- [53] H. F. G. ABREU, *Mini Curso sobre Textura Cristalográfica - Centro Experimental ARAMAR – CTMSP*, 2013.
- [54] N. B. LIMA, *TEXTURA : ANÁLISE E APLICAÇÕES*, 2008.
- [55] H. J. BUNGE, *Texture analysis in materials science mathematical methods*. Butterworths, 1982.
- [56] E.-K. S. AHMED, “Crystalline orientation analysis for zircaloy - application of three dimensional representation of textures,” Dissertação de Mestrado, Massachusetts Institute of Technology - MIT, 1981.
- [57] C. M. SOUZA Jr, H. F. G. ABREU, e J. R. TEODOSIO, “Comparação entre diferentes métodos de cálculo da função de distribuição de orientação cristalográfica quando aplicados em aços inoxidáveis duplex,” em *Textura e Relações de Orientação*, A. P. TSCHIPTSCHIN, A. F. PADILHA, C. G. SCHÖN, F. J. G. LANDGRAF, H. GOLDENSTEIN, I. G. S. FALLEIROS, N. B. LIMA, e M. M. SERNA, Eds. EPUSP - IPEN - IPT, 2003, p. 176–184.
- [58] E. GALEGO, “Desenvolvimento de programa computacional para tratamentos de dados de textura obtidos pela técnica de difração de raios x,” Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2004.
- [59] S. BANERJEE, J. K. CHAKRAVARTTY, e J. S. DUBEY, “Development of zirconium alloys for nuclear reactors: Contributions of basic research,” em *Materials Research: Current Scenario and Future Projections*, R. CHIDAMBARAM e S. BANERJEE, Eds. Allied Publishers, 2003, p. 676.
- [60] E. TENCKHOFF, *Deformation Mechanisms, Texture, and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy*. ASTM, 1988, p. 77.
- [61] ———, “Review of deformation mechanisms, texture, and mechanical anisotropy in zirconium and zirconium base alloys,” em *Zirconium in the Nuclear Industry: 14th International Symposium*, RUDLING, P. ; KAMMENZIND, B., Ed., vol. 1467. ASTM, 2005, p. 25–50.

- [62] K. Y. ZHU, B. BACROIX, T. CHAUVEAU, D. CHAUBET, e O. CASTELNAU, “Texture evolution and associated nucleation and growth mechanisms during annealing of a zr alloy,” *Metallurgical and Materials Transaction A*, vol. 40A, p. 2423–2434, Out. 2009.
- [63] S. S. GORELIK, *Recrystallization in metals and alloys*, 2.a ed. MIR Publishers - Moscow, 1981, . Capítulo: Structural changes in deformed metals and alloys.
- [64] S. BANERJEE, S. J. VIJAYAKAR, e R. KRISHNAN, “Strenght of zirconium-titanium martensites and deformation behaviour,” *Acta Metallurgica*, vol. 26, p. 1815–1831, 1978.
- [65] M. PETERS, J. HEMPTENMACHER, J. KUMPFERT, e C. LEYENS, *Structure and properties of titanium and titanium alloys*, em: Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications. WILEY-VCH, 2003, . Capítulo: 1, p. 1–36.
- [66] D. HULL e D. J. BACON, *Introduction to Dislocations*, em: Materials science and technology. Elsevier Science, 2011. [Online]. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=MvSvqll6ct0C>
- [67] V. V. BALASUBRAHMANYAM e Y. V. R. K. PRASAD, “Deformation behaviour of beta titanium alloy Ti-10V-4.5Fe-1.5Al in hot upset forging,” *Materials Science and Engineering*, vol. A336, p. 150–158, 2002.
- [68] M. H. YOO, “Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals,” *Metallurgical Transaction A*, vol. 12A, p. 409–418, 1981.
- [69] G. C. KASCHNER, C. N. TOMÉ, I. J. BEYERLEIN, S. C. VOGEL, D. W. BROWN, e R. J. McCABE, “Role of twinning in the hardening response of zirconium during temperature reloads,” *Acta materialia*, vol. 54, no. 11, p. 2887–2896, 2006. [Online]. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645406001613>
- [70] G. C. KASCHNER, C. N. TOMÉ, R. J. McCABE, A. MISRA, S. C. VOGEL, e D. W. BROWN, “Exploring the dislocation/twin interactions in zirconium,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 463, no. 1, p. 122–127, 2007. [Online]. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306025500>
- [71] M. A. MEYERS e K. K. CHAWLA, *Princípios de Metalurgia Mecânica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1982.
- [72] S. K. SAHOO, V. D. HIWARKAR, I. SAMAJDAR, P. PANT, G. K. DEY, D. SRIVASTAVA, R. TEWARI, e S. BANERJEE, “Deformation twinning in zircaloy 2,” *Materials Science and Technology*, vol. 26, no. 1, p. 104–114, 2010.
- [73] D. H. SASTRY, M. J. LUTON, e J. J. JONAS, “Stacking fault energy aind its influence on high-temperature plastic flow in Zr-Sn alloys,” *Philosophical Magazine*, vol. 30, no. 1, p. 115–127, 1974.

- [74] Y. UDAGAWA, M. YAMAGUCHI, T. TSURU, H. ABE, e N. SEKIMURA, “Effect of Sn and Nb on generalized stacking fault energy surfaces in zirconium and gamma hydride habit planes,” *Philosophical Magazine*, vol. 91, no. 12, p. 1665–1678, 2011.
- [75] D. J. ABSON e J. J. JONAS, “Substructure strenghtening in zirconium and zirconium-tin alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 42, p. 73–85, 1972.
- [76] K. V. MANI KRISHNA, R. RAGHAVAN, D. SRIVASTAVA, G. K. DEY, S. K. SAHOO, e I. SAMJADAR, “Study of evolution of dislocation structure with the deformation in zirconium alloys.” *Transactions of The Indian Institute of Metals*, vol. 64, no. 3, p. 309–313, Junho 2011.
- [77] H. PAUL, M. DARRIEULAT, N. VANDERESSE, L. LITYNSKA, e M. MISZCZYK, “Microstructure of warm worked zircalloy-4,” *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 55, no. 4, p. 1007–1019, 2010.
- [78] B. K. KAD, J. M. GEBERT, M. T. PEREZ-PRADO, M. E. KASSNER, e M. A. MEYERS, “Ultrafine-grain-sized zirconium by dynamic deformation.” *Acta Materialia*, vol. 54, p. 4111–4127, 2006.
- [79] M. A. MEYERS, G. SUBHASH, B. K. KAD, e L. PRASAD, “Evolution of microstructure and shear-band formation in alpha-hcp titanium,” *Mechanics of Materials*, vol. 17, p. 175–193, 1994.
- [80] Y. N. WANG e J. C. HUANG, “Texture analysis in hexagonal materials,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, p. 11–26, 2006.
- [81] E. TENCKHOFF e P. L. RITTENHOUSE, “Annealing textures in zircaloy tubing,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, p. 14–23, 1970.
- [82] A. D. ROLLETT e S. I. WRIGHT, “Typical textures in metals,” em *Texture and Anisotropy*, U. F. KOCKS, C. N. TOMÉ, e H.-R. WENK, Eds. Cambridge University Press, 1998, p. 178–238.
- [83] B. A. CHEADLE, C. E. ELLS, e W. EVANS, “The development of texture in zirconium alloy tubes,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 23, p. 199–208, 1967.
- [84] M. J. PHILIPPE, “Texture formation in hexagonal materials,” *Materials Science Forum*, vol. 157-162, p. 1337–1350, 1994.
- [85] M.-Q. SHI, Y. TAKAYAMA, C. a. MA, H. WATANABE, e H. INOUE, “Microstructure and texture evolution in titanium subjected to friction roll surface processing and subsequent annealing,” *Transactions of nonferrous metals society of China*, vol. 22, p. 2616–2627, 2012.
- [86] A. A. FILHO, “Elaboração e estudos de recristalização de ligas de alumínio-magnésio-tório e alumínio-magnésio-nióbio.” Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005.

- [87] A. F. FILHO, “Controle da microestrutura e da textura de chapas de aço baixo carbono para estampagem.” em *Textura e Relações de Orientação*, A. P. TSCHIPTSCHIN, A. F. PADILHA, C. G. SCHÖN, F. J. G. LANDGRAF, H. GOLDENSTEIN, I. G. S. FALLEIROS, N. B. LIMA, e M. M. SERNA, Eds. EPUSP - IPEN - IPT, 2003, p. 158.
- [88] A. F. PADILHA e F. SICILIANO Jr., *Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura*, 3.a ed. ABM, 2005, . Capítulo: O Início da Recristalização, p. 29–48.
- [89] K. Y. ZHU, D. CHAUBET, B. BACROIX, e F. BRISSET, “A study of recovery and primary recrystallization mechanisms in a Zr–2Hf alloy,” *Acta Materialia*, vol. 53, p. 5131–5140, 2005.
- [90] J. K. CHAKRAVARTTY e C. GUPTA, “Hot working of zirconium alloys: Some recent developments,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 22, p. 197–220, 2001.
- [91] B. S. LEE, M. H. KIM, S. K. HWANG, S. I. KWUN, e S. W. CHAE, “Grain refinement of commercially pure zirconium by ecap and subsequent intermediate heat treatment,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 449-451, p. 1087–1089, 2007.
- [92] J. ROMERO, M. PREUSS, e J. QUINTA DA FONSECA, “Texture memory and variant selection during phase transformation of a zirconium alloy,” *Acta Materialia*, vol. 57, p. 5501–5511, 2009.
- [93] D. LEE, “Recrystallization and mechanical behavior of zircaloy-2 tubing,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 37, p. 159–170, 1970.
- [94] E. ORTLIEB, G. CHELIOTIS, e H. G. WEIDINGER, “The anisotropy of the high temperature deformation of zircaloy-cladding tubes for nuclear fuel rods,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 132, p. 205–211, 1985.
- [95] J. B. BAI, N. JI, D. GILBON, C. PRIOUL, e D. FRANÇOIS, “Hydride embrittlement in zircaloy-4 plate: Part ii. interaction between the tensile stress and the hydride morphology,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25A, Junho 1994.
- [96] J. K. CHAKRAVARTTY, S. BANERJEE, Y. V. R. K. PRASAD, e M. K. ASUNDI, “Hot-working characteristics of zircaloy-2 in the temperature range of 650-950°C,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 187, p. 260–271, 1992.
- [97] Y.-I. JUNG, M.-H. LEE, H.-G. KIM, J.-Y. PARK, e Y.-H. JEONG, “Behavior of a recrystallization in hana-4 and hana-6 zirconium-based alloys,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, p. 423–426, 2009.
- [98] M. H. LI, M. MA, W. C. LIU, e F. Q. YANG, “Recrystallization behavior of cold-rolled Zr 702,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 433, p. 6–9, 2013.

- [99] N. RODRIGUEZ, T. DICKINSON, D. HUY NGUYEN, E. PARK, J. FOYOS, R. SUTHERLIN, S. SPARKOWICH, F. HOGUE, P. STOYANOV, J. OGREN, E. PLOTKIN, e O. S. ES-SAID, “On the bimodal grain growth in zirconium grade 702 alloy,” *Engineering Failure Analysis*, vol. 15, p. 440–444, 2008.
- [100] N. DEWOBROTO, N. BOZZOLO, e F. WAGNER, “Influence of deformation substructures on the early mechanisms of recrystallization in cold-rolled titanium and zirconium,” *Materials Science Forum*, vol. 495-497, p. 711–718, 2005.
- [101] F. J. DUNKERLEY, F. PLEDGER, V. DAMIANNO, e J. FULTON, “Grain-growth and recrystallization characteristics of zirconium,” *Journal of Metals*, vol. 191, p. 1003–1008, 1951.
- [102] J. E. BURKE e D. TURNBULL, “Recrystallization and grain growth,” *Progress in Metal Physics*, vol. 3, p. 220–292, 1952.
- [103] G. T. HIGGINS, “Secondary recrystallization in alpha zirconium,” *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 236, p. 1758–1761, 1966.
- [104] F. GERSPACH, N. BOZZOLO, e F. WAGNER, “About texture stability during primary recrystallization of cold-rolled low alloyed zirconium,” *Scripta Materialia*, vol. 60, p. 203–206, 2009.
- [105] A. F. PADILHA e F. SICILIANO Jr., *Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura*, 3.a ed. ABM, 2005, . Capítulo: Potenciais Termodinâmicos e Forças Retardadoras, p. 81–91.
- [106] E. S. SILVA, “Efeitos do tratamento térmico de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensitação dos aços inoxidáveis austeníticos aisi 321 e aisi 347,” Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2007.
- [107] E. NES, N. RYUM, e O. HUNDERI, “On the Zener drag,” *Acta Materialia*, vol. 33, no. 1, p. 11–22, 1985.
- [108] F. J. HUMPHREYS e M. HATHERLY, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 1.a ed. Pergamon Press, 1995, . Capítulo: The Structure and Energy of Grain Boundaries.
- [109] G. ÖSTBERG e R. ATTERMO, “Structure transformations in zircaloy-2 during hot working processes,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 5, no. 1, p. 120–127, 1962.
- [110] F. J. HUMPHREYS e M. HATHERLY, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 1.a ed. Pergamon Press, 1995, . Capítulo: Recrystallization of Two-Phase Alloys.
- [111] H. P. STÜWE, “Driving and dragging forces in recrystallization,” em *Recrystallization of metallic materials*, F. HAESSNER, Ed. Dr. Riederer Verlag GmbH, Stuttgart, 1978.

- [112] G. GOTTSTEIN e L. S. SHVINDLERMAN, *Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications.*, 1.a ed. Florida, EUA.: CRC, 1999.
- [113] L. M. F. G. LIMA, “Estudo da evolução da textura, da microtextura e da mesotextura de recristalização, após baixos graus de deformação a frio, em dois aços ferríticos com baixo teor de carbono,” Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005.
- [114] F. J. HUMPHREYS e M. HATHERLY, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 1.a ed. Pergamon Press, 1995, . Capítulo: Recrystallization of Single-Phase Alloys.
- [115] L. KESTENS e J. J. JONAS, “Modeling texture change during the static recrystallization of interstitial free steels,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27A, p. 155–164, 1996.
- [116] W. B. HUTCHINSON, “Development and control of annealing textures in low-carbon steels,” *International Metals Reviews*, vol. 29, no. 1, p. 25–42, 1984.
- [117] N. BOZZOLO, F. WAGNER, N. DEWOBROTO, e T. GROSDIDIER, “Recrystallization textures in some hexagonal alloys,” *Materials Science Forum*, vol. 408-412, p. 901–906, 2002.
- [118] N. BOZZOLO, N. DEWOBROTO, T. GROSDIDIER, P. BARBERIS, e F. WAGNER, “Grain growth texture evolution in zirconium (Zr702) and commercially pure titanium (T40),” *Materials Science Forum*, no. 467-470, p. 441–446, 2004.
- [119] P. R. RIOS, “Modelamento microestrutural 3d - crescimento de grão. apresentação de conferência,” Junho 2009, apresentação de Conferência.
- [120] L. JIANG, M. T. PEREZ-PRADO, P. A. GRUBER, E. ARZT, O. A. RUANO, e M. E. KASSNER, “Texture, microstructure and mechanical properties of equiaxed ultrafine-grained Zr fabricated by accumulative roll bonding,” *Acta Materialia*, vol. 56, p. 1228–1242, 2008.
- [121] I. REID, “Texture produced in cold-rolled and recrystallized zircaloy-2 and zr-2.5 wt% nb alloys,” *Canadian Metallurgical Quartely*, vol. 9, no. 1, p. 345–352, 1970.
- [122] K. LINGA MURTY e I. CHARIT, “Texture development and anisotropic deformation of zircalloys,” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 48, p. 325–359, 2006.
- [123] I. M. SATO, K. IMEKUMA, e V. L. R. SALVADOR, *Caracterização de Zircaloy-2 e Zircaloy-4 por Fluorescência de Raios X.*, publicação ipen 18 ed., IPEN, São Paulo, Março 1981.
- [124] ZAPPI - *Medidor de Condutividade Digital Modelo DC-11M - Manual do Usuário.*

- [125] S. COLLINS. (Acessado em Fev.2012.) Differential scanning calorimetry. [Online]. Disponível em: <http://www.dur.ac.uk/n.r.cameron/Assets/Grouptalks>
- [126] J. LENDVAI, G. HONYEK, A. JUHASZ, e I. KOVACS, “A differential scanning calorimetry study of the release of stored energy in an al-fe alloy,” *Scripta Metallurgica*, vol. 19, p. 943–946, 1985.
- [127] K. HAJIZADEH, S. G. ALAMDARI, e B. EGHBALI, “Stored energy and recrystallization kinetics of ultrafine grained titanium processed by severe plastic deformation,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 417, no. 0, p. 33–38, 2013. [Online]. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452613001154>
- [128] F. J. HUMPHREYS e M. HATHERLY, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 1.a ed. Pergamon Press, 1995, . Capítulo: The Deformed State.
- [129] C. G. MOTHÉ e A. D. AZEVEDO, *Análise Térmica de Materiais*, 1.a ed. Artliber Editora, 2009, . Capítulo: Análise Térmica Diferencial / calorimetria (DTA/DSC).
- [130] A. F. PADILHA e F. SICILIANO Jr., *Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura*, 3.a ed. ABM, 2005, . Capítulo: Cinéticas de recristalização e de crescimento de grão., p. 92–106.
- [131] _____. (2013) MTEX - Quantitative Texture Analysis Software. [Online]. Disponível em: <http://code.google.com/p/mtex/>
- [132] N. DEWO BROTO, N. BOZZOLO, P. BARBERIS, e F. WAGNER, “Experimental investigations of recrystallization texture development in zirconium (Zr702),” *Materials Science Forum*, vol. 467-470, p. 453–458, 2004.
- [133] F. GERSPACH, N. BOZZOLO, e F. WAGNER, “Recrystallisation behavior of cold rolled zr702: Influence of rolling direction and thickness reduction,” *Materials Science Forum*, vol. 550, p. 459–464, 2007.
- [134] _____. (2012. Acessado em Jun.2013) Characterisation of hydrides in a zirconium alloy by ebsd. [Online]. Disponível em: <http://www.ebsd.com/images/articles/98/characterisation%20of%20hydrides%20in%20zirconium.pdf>
- [135] M. AHMAD, K. A. SHOAIB, W. AHMAD, J. I. AKHTER, A. HAMEED, M. A. SHAIKH, M. IQBAL, e M. JAVED, “Microstructural study of two locally prepared zircaloy-4,” Nuclear Physics Division. Pakistan Institute of Nuclear Science & Technology, Relat. Técn. 156, 1997.
- [136] J.-L. BECHADE, “Course: Materials for reactor fuels and structures,” lecture Notes.
- [137] Y. KIM e G. L. HOFMAN, *AAA Fuels Handbook*. Argonne National Laboratory, 2003.

- [138] P. COTTERILL e P. R. MOULD, *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, 1.a ed. Surrey University Press, 1976, . Capítulo: The Structure of Deformed Metals, p. 5–29.
- [139] B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc., 1956, . Capítulo: APPENDIXES.
- [140] A. SINGH e R. SCHWARZER, “Texture and anisotropy of mechanical properties in titanium and its alloys,” *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 91, no. 9, p. 702–716, 2000, cited By (since 1996)40. [Online]. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034272543&partnerID=40&md5=c2987b4ecef4e47c65019a276f0ca898>

ANEXO 1

Este anexo exhibe duas tabelas. Ambas apresentam as medidas e cálculos realizados nas laminações realizadas em zircônio puro neste trabalho. A primeira tabela possui os resultados de zircônio laminado à temperatura ambiente no laminador do tipo FENN 042/4-046, que se encontra instalado na UEPG. Essa é apenas uma das dez tabelas produzidas (para cada material e temperatura) na etapa 7.2 (Laminação a diversas temperaturas) deste trabalho. A segunda tabela possui os resultados de zircônio laminado à temperatura ambiente no laminador do tipo da marca Massaro L.125 com o motor de maior potência (5 HP). Essa tabela foi produzida na etapa 7.5 deste trabalho (Laminação a frio).

A adição deste anexo tem o objetivo de explicitar os resultados mensurados por paquímetro e demonstrar como foram realizados os cálculos para obtenção do fator delta, principalmente. O fator delta é um fator geométrico, apenas dependente das espessuras de entrada e saída e do arco de contato. Passes realizados com um fator delta maior que 1 (um) causam deformação heterogênea e alta tensão residual. A deformação heterogênea, além de resultar em uma microestrutura de deformação diferente na superfície e no centro do laminado plano, pode também provocar uma fratura catastrófica do laminado.

Material	Rotação (n)	Raio do Cilindro (r)	Velocidade Tangencial (V_t)	Temperatura		
Zircônio	10 rpm	54 mm	56,54 mm/s	20 °C		
Espessura Inicial (e_i) (mm)	Espessura Final (e_f) (mm)	Deformação Real (ε) $\ln\left(\frac{e_f}{e_i}\right)$	Deformação Acumulada $\sum \varepsilon$	Arco de Contato (a_c) $\sqrt{r(e_i - e_f)}$	Fator Delta $\frac{e_i - e_f}{\frac{2}{a_c}}$	Taxa de Deformação $\left(\frac{V_t}{a_c}\right) \varepsilon$
5,45	4,97	0,09	0,09	5,09	1,02	1,02
4,97	4,54	0,09	0,18	4,82	0,99	1,06
4,54	4,13	0,09	0,28	4,71	0,92	1,14
4,13	3,73	0,10	0,38	4,65	0,85	1,24
3,73	3,43	0,08	0,46	4,02	0,89	1,18
3,43	3,15	0,09	0,55	3,89	0,85	1,24
3,15	2,88	0,09	0,64	3,82	0,79	1,33
2,88	2,62	0,09	0,73	3,75	0,73	1,43
2,62	2,42	0,08	0,81	3,29	0,77	1,37
2,42	2,20	0,10	0,91	3,45	0,67	1,56
2,20	2,00	0,10	1,00	3,29	0,64	1,64
2,00	1,82	0,09	1,10	3,12	0,61	1,71
1,82	1,64	0,10	1,20	3,12	0,55	1,89
1,64	1,44	0,13	1,33	3,29	0,47	2,24
1,44	1,22	0,17	1,50	3,45	0,39	2,72
1,22	1,04	0,16	1,66	3,12	0,36	2,90
1,04	0,95	0,09	1,75	2,20	0,45	2,32
0,95	0,84	0,12	1,87	2,44	0,37	2,86
0,84	0,71	0,17	2,04	2,65	0,29	3,59
0,71	0,58	0,20	2,24	2,65	0,24	4,32

Material	Rotação (n)	Raio do Cilindro (r)	Velocidade Tangencial (V_t)	Temperatura		
Zircônio	20 rpm	45 mm	94,25 mm/s	20 °C		
Espessura Inicial (e_i) (mm)	Espessura Final (e_f) (mm)	Deformação Real (ε) $\ln\left(\frac{e_f}{e_i}\right)$	Deformação Acumulada $\sum \varepsilon$	Arco de Contato (a_c) $\sqrt{r(e_i - e_f)}$	Fator Delta $\frac{e_i - e_f}{\frac{2}{a_c}}$	Taxa de Deformação $\left(\frac{V_t}{a_c}\right) \varepsilon$
1,55	1,30	0,18	0,18	3,35	0,42	4,94
1,30	1,12	0,15	0,33	2,85	0,43	4,94
1,12	0,89	0,23	0,56	3,22	0,31	6,73
0,89	0,71	0,23	0,78	2,85	0,28	7,48

ANEXO 2

Este anexo apresenta todas as figuras de pólo geradas nos experimentos das tiras de zircônio puro e Zircaloy-4 laminadas a variadas reduções e temperaturas. O objetivo principal destas laminações prévias foi a geração das curvas de endurecimento e das curvas de limite de redução sem trincas. Contudo, com um razoável número de amostras, foi possível verificar a evolução da textura para diferentes reduções em zircônio puro, e para diferentes temperaturas em ambos os materiais.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (0002) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO LAMINADAS A 20 °C SOB DIVERSOS GRAUS DE REDUÇÃO.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (10 $\bar{1}$ 0) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO LAMINADAS A 20 °C SOB DIVERSOS GRAUS DE REDUÇÃO.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS $(10\bar{1}1)$ DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO LAMINADAS A 20 °C SOB DIVERSOS GRAUS DE REDUÇÃO.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (0002) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO LAMINADAS COM 85% DE REDUÇÃO SOB DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (10 $\bar{1}$ 0) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO LAMINADAS COM 85% DE REDUÇÃO SOB DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS ($10\bar{1}1$) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO LAMINADAS COM 85% DE REDUÇÃO SOB DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (0002) DE TIRAS DE ZIRCALLOY-4 LAMINADAS COM $\approx 40\%$ DE REDUÇÃO SOB DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS $(10\bar{1}0)$ DE TIRAS DE ZIRCALOY-4
LAMINADAS COM $\approx 40\%$ DE REDUÇÃO SOB DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS $(10\bar{1}1)$ DE TIRAS DE ZIRCALOY-4
LAMINADAS COM $\approx 40\%$ DE REDUÇÃO SOB DIVERSAS TEMPERATURAS.

ANEXO 3

As amostras de zircônio puro e Zircaloy-4 no estado como inicial (1,55 mm de espessura), como deformado (0,70 mm de espessura) e recozidas a 450, 500, 525, 550, 575 e 600 °C foram selecionadas para a análise de microtextura através de difração de raios X. Este anexo apresenta todas as 48 figuras de pólo geradas nestes experimentos. Com este procedimento, observou-se o efeito dos grãos recristalizados na microtextura cristalográfica de ambos os materiais.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (0002) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO NO ESTADO COMO INICIAL, ENCRUADO E RECOZIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS ($10\bar{1}0$) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO NO ESTADO COMO INICIAL, ENCRUADO E RECOZIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS ($10\bar{1}1$) DE TIRAS DE ZIRCÔNIO PURO NO ESTADO COMO INICIAL, ENCRUADO E RECOZIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (0002) DE TIRAS DE ZIRCALLOY-4
NO ESTADO COMO INICIAL, ENCRUADO E RECOZIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS (10 $\bar{1}$ 0) DE TIRAS DE ZIRCALLOY-4
NO ESTADO COMO INICIAL, ENCRUADO E RECOZIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS.

FIGURAS DE PÓLO DA FAMÍLIA DE PLANOS $(10\bar{1}1)$ DE TIRAS DE ZIRCALOY-4 NO ESTADO COMO INICIAL, ENCRUADO E RECOZIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS.