

DENISE ADORNO LOPES

Interação entre precipitação e recristalização em liga de urânio contendo  
nióbio e zircônio (Mulberry alloy)

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

Orientador:

Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo

2014

DENISE ADORNO LOPES

Interação entre precipitação e recristalização em liga de urânio contendo  
nióbio e zircônio (Mulberry alloy)

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:  
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo

2014

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

**São Paulo, de janeiro de 2014.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Lopes, Denise Adorno**

**Interação entre precipitação e recristalização em liga de urânio contendo nióbio e zircônio (Mulberry alloy) / D.A. Lopes.**

**-- versão corr. -- São Paulo, 2014.**

**176 p.**

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

**1.Engenharia metalúrgica 2.Engenharia nuclear 3.Materiais nucleares 4.Combustível nuclear 5.Urânio metálico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.**

## RESUMO

No presente trabalho foram estudados os fenômenos de encruamento e, principalmente, transformação de fases, recuperação e recristalização, presentes na liga U-7,5Nb-2,5Zr (*Mulberry alloy*) e no urânio não ligado. Realizou-se a fusão da liga por dois métodos: plasma (menor massa) e indução (maior massa). A caracterização microestrutural das ligas resultantes nos estados bruto de fundição e homogeneizado (tratado termicamente na região da fase  $\gamma$  seguido de resfriamento rápido em água), assim como do urânio em seu estado inicial, foi realizada com auxílio de várias técnicas complementares de análise microestrutural.

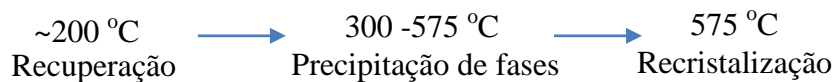
No estado gama estabilizado, a liga U-7,5Nb-2,5Zr foi deformada na temperatura ambiente por dois métodos: laminação a frio, dividida em vários estágios (20%, 50%, 60% e 80%), e limagem, sendo o pó resultante de alto grau de deformação. As amostras deformadas foram posteriormente recozidas em tratamentos isócronos (1 hora) e isotérmicos (200 °C, 450 °C e 700 °C). O urânio não ligado foi deformado em aproximadamente 60% e 80% de redução em espessura, e em seguida submetido a tratamentos isócronos (1 hora) e isotérmicos (400 °C e 650 °C).

Os fenômenos de encruamento, recuperação, recristalização e transformação de fases foram estudados predominantemente por microscopia óptica, dureza e difração de raios X, com auxílio do método de Rietveld. Adicionalmente, técnicas de análise térmica (dilatometria e calorimetria diferencial) foram utilizadas para acompanhamento da cinética de transformação de fase e energia armazenada na deformação.

Com relação à deformação, a liga U-7,5Nb-2,5Zr mostrou ser capaz de sofrer reduções da ordem de 70% na temperatura ambiente, sem necessidade de recozimentos intermediários e com um baixo grau de encruamento. Similarmente, o urânio não ligado mostrou ser capaz de sofrer graus de deformação mais altos na temperatura ambiente, entretanto, este material apresentou alto grau de encruamento e, mesmo após considerável grau de deformação, ainda apresentava muitas heterogeneidades de deformação, como bandas de deformação e maclas.

Foi observado que a recristalização do urânio não ligado teve início a aproximadamente 454 °C. Para a liga no estado deformado e supersaturado, a precipitação de fases tende a ocorrer antes da recristalização. Assim, o comportamento desta liga sob aquecimento pós-deformação pode ser resumido da seguinte forma:





O rápido aquecimento para temperaturas acima de 650 °C, ou a manutenção desta temperatura por longos tempos, gera uma estrutura  $\gamma$  recristalizada com grãos equiaxiais. Uma estrutura de grãos finos ( $\sim 8,3\text{ }\mu\text{m}$ ) foi obtida no recozimento a 700 °C/1h tanto para baixo como para alto grau de deformação. Uma taxa de aquecimento lenta, ou recozimento na faixa de 300-575 °C, gera precipitação da fase antes da recristalização. Consequentemente, a transformação eutetóide  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_3$  ocorre de modo a herdar a orientação do grão  $\gamma$  deformado, o que pode gerar uma textura de transformação. Na faixa de temperaturas de 575-650 °C ocorre a interação entre os fenômenos de precipitação de fase e recristalização. Em recozimentos a 200 °C foi possível observar a predominância da recuperação para graus de deformação intermediários (60%) e altos (80%), mas para grau de deformação baixo (20%) prevaleceu endurecimento por precipitação da fase  $\alpha$ ”.

Com auxílio da análise em um calorímetro diferencial (DSC) foi observado que a energia armazenada na deformação e liberada durante o processo de recristalização da liga U-7,5Nb-2,5Zr foi de 6,5 J/g. Tal valor é relativamente alto se comparado aos metais comuns, o que leva à suposição de que uma linha de discordância no urânio representa uma maior energia. Este fato tem influência direta no processo recristalização. Este experimento demonstrou também que os fenômenos de precipitação de fase e recristalização interagem entre si, com relação à energia disponível para o processo.

A textura da liga U-7,5Nb-2,5Zr foi estudada por difração de raios X (DRX) nas condições com fase  $\gamma$  estabilizada (obtida através de fusão, coquilhamento e homogeneização seguida de têmpera) e no estado deformado (laminado a temperatura ambiente). A liga na condição com  $\gamma$  estabilizado apresentou textura moderada com apenas as componentes (023)<100> e (032)<100>. Após a deformação de 80%, o material apresentou uma textura de fibra (001)<uvw>, pouco comum nos metais CCC, além da fibra  $\gamma$  (111)<uvw>, com intensidade intermediária.

## ABSTRACT

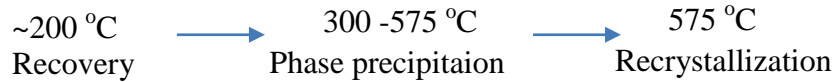
In this work it was studied the phenomena of work hardening, mainly phase transformation, recovery and recrystallization in the U-7.5Nb-2.5Zr alloy (Mulberry alloy) and unalloyed uranium. The alloy was melted by two methods: plasma (smaller mass) and induction (larger mass). Microstructural characterization of the samples in the as-cast and homogenized states (the last one was heat treated in the  $\gamma$  phase region and then quenched in water), as well as uranium in its initial state, was performed using several complementary techniques for microstructural analysis.

In the gamma stabilized state, the U-7.5Nb2.5Zr alloy was deformed at room temperature by two methods: cold rolling in several stages (20%, 50%, 60% and 80%), and then filed, resulting in a powder with high degree of deformation. Deformed samples were subsequently annealed by isochronal (1 hour) and isothermal (200 °C, 450 °C, 700 °C) treatments. Unalloyed uranium was deformed by approximately 60% and 80% reduction in thickness, and then subjected to isochronous (1 hour) and isothermal (400 °C and 650 °C) treatments.

The phenomena of work hardening, recovery, recrystallization and phase transformation were studied by optical microscopy, hardness testing and X-ray diffraction, using the Rietveld method. Additionally, thermal analysis techniques (differential calorimetry and dilatometry) were used to measure the kinetics of phase transformation and energy stored during deformation.

With regard to deformation, the U-7.5Nb-2.5Zr alloy was reduced of approximately 70% at room temperature without intermediate annealing and with a low degree of work hardening. Similarly, unalloyed uranium was reduced of high degrees of deformation at room temperature. However, this sample showed a higher degree of work hardening, and even after significant deformation still showed lots of inhomogeneities of deformation, such as deformation bands and twins.

It was observed that recrystallization of unalloyed uranium started at about 454 °C. For the alloy in the supersaturated and deformed states, the phase precipitation tends to occur before recrystallization. Thus, the behavior of this alloy under heat treatments after deformation can be summarized as follows:



Rapid heating to temperatures above 650 °C, or maintain this temperature for a long time, generates a  $\gamma$  recrystallized structure with equiaxed grains. Fine grain structure ( $\sim 8.3\text{ }\mu\text{m}$ ) was obtained for annealing at 700 °C/1 h for both lower and higher deformation degrees. Slow heating rate or annealing treatment in the range of 300 to 575 °C, causes precipitation before recrystallization. Consequently, the eutectoid transformation  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_3$  occurs in order to inherit orientation from the  $\gamma$  deformed grain, which may generate a transformation texture. The interaction between the phenomena of phase precipitation and recrystallization was observed in the temperature range of 575-650 °C. At the annealing temperature of 200 °C it was possible to observe the predominance of recovery at intermediate (60%) and higher (80%) degrees of deformation, while at lower deformation degree (20%)  $\alpha''$  phase precipitation hardening has predominated.

The results obtained using a differential calorimeter (DSC) showed that the energy stored during deformation and released during the recrystallization of the U-7.5Nb-2.5Zr alloy was 6.5 J/g. That value is relatively high compared to common metals, which leads to the conclusion that dislocation lines in uranium alloys possess higher energy. This fact has a direct influence in the recrystallization process. This experiment also demonstrated that the phenomena of phase precipitation and recrystallization interact with each other with regard to energy available for the process.

The texture of the U-7.5Nb-2.5Zr alloy was studied by X-ray diffraction (XRD) in the  $\gamma$ -phase stabilized condition (obtained by melting, casting, homogenization and then quenching) and in deformed state (rolled at room temperature). The first condition generated moderate texture with the components (023) $\langle 100 \rangle$  e (032) $\langle 100 \rangle$ . After 80% of deformation, the samples showed a fiber texture (001)  $\langle uvw \rangle$ , uncommon in the BCC metals, as well the  $\gamma$  fiber (111)  $\langle uvw \rangle$  with intermediate intensity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variação da condutividade térmica com a temperatura para o urânio metálico, carboneto de urânio e dióxido de urânio [16].....	25
Figura 2: Vareta componente e elemento combustível de reator PWR. ....	26
Figura 3: Ilustração da disposição do material físsil em um elemento combustível tipo placa dispersão [19]. ....	27
Figura 4: Esquema das partes que constituem uma placa de combustível antes da laminação [24].....	28
Figura 5: Ilustração da disposição do material físsil em um elemento combustível tipo placa monolítica [19]. ....	29
Figura 6: Metalografia do combustível pós-irradiado experimento RERTR-4 mostrando interação entre o combustível e a matriz (a). Falha da placa combustível por inchamento experimento IRIS 2 (França) (b) [25, 26].....	30
Figura 7: Desenho esquemático da montagem de um combustível monolítico [16].....	31
Figura 8: Micrografia de placa combustível monolítica com cerne U-7Mo e revestimento <i>Zircaloy-4</i> pós-irradiada teste RERTR-7A [25, 29].....	32
Figura 9: Reticulado cristalino e parâmetros de rede arredondados da fase ortorrômbica (fase $\alpha$ ) do urânio [16]. ....	33
Figura 10: Estrutura cristalina das fases (a) $\alpha$ , (b) $\beta$ , e (c) $\gamma$ do urânio. As esferas representam átomos de U e algumas direções são indicadas com os respectivos índices de Miller. ....	34
Figura 11: Coeficiente de dilatação térmica nas três direções da fase ortorrômbica (fase $\alpha$ ) do urânio [16]. ....	35
Figura 12: Efeito da ciclagem térmica (850 ciclos) entre 50 °C e 600 °C no urânio $\alpha$ . Barras de diâmetro de 25 mm e comprimentos iniciais iguais [39].....	35
Figura 13: Dureza do urânio em função da temperatura [41].....	36
Figura 14: Diagrama binário U-Nb [55].....	42
Figura 15: Diagrama binário U-Zr [56].....	43
Figura 16: Diagrama binário Nb-Zr [57].....	44
Figura 17: Cortes isotérmicos do diagrama ternário U-Nb-Zr (% atômica): (a) 500 °C; (b) 630 °C [58].....	45

Figura 18: Corte isotérmico a 950 °C estimado do diagrama ternário U-Nb-Zr. Os círculos preenchidos representam fronteiras de equilíbrio dos diagramas binários e o círculo aberto identifica a composição U-10Nb-4Zr [59].	45
Figura 19: Vista isométrica do sistema U-Nb-Zr [53].	46
Figura 20: Estrutura cristalina célula unitária $\gamma^s$ obtida por têmpera de $\gamma$ na liga U-7,5%Nb-2,5%Zr. Átomos centrais levemente deslocados na direção [100].	49
Figura 21: Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para a liga U-7,5Nb-2,5Zr (em ordem cronológica) determinados com auxílio das de diferentes técnicas.	50
Figura 22: Mudança da concentração próximo à interface de um par de difusão U-Zr na temperatura de 1000 °C por 48 horas.	55
Figura 23: Dependência com a concentração dos parâmetros de (a) Q energia de ativação; (b) $D_0$ constante de difusão; (c) D coeficiente de difusão.	56
Figura 24: Autodifusão no urânio. Gráfico logarítmico do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura para as três formas alotrópicas de U, equações 3, 5 e 6.	58
Figura 25: Gráfico $\ln D$ em função de $1/T$ na estrutura $\gamma$ -U, para os elementos Zr, Nb, e U.	60
Figura 26: Empilhamento de planos de ligação covalente da estrutura $\alpha$ -U.	61
Figura 27: Equivalência entre as estruturas cristalinas ortorrômbica de base centrada e hexagonal compacta (a) [94]; Principais sistemas de deslizamento do urânio alfa (b) [95].	62
Figura 28: Variação da tensão de escoamento do urânio alfa com a temperatura [95, 96]. Para possibilitar a comparação entre monocristal e policristal foi escolhido arbitrariamente um fator de Taylor igual a 3.	63
Figura 29: Principais planos de macla ocorrentes na estrutura $\alpha$ do urânio [98].	64
Figura 30: Variação das propriedades mecânicas do urânio metálico em função da temperatura de ensaio [44].	64
Figura 31: Sistemas de escorregamento estrutura CCC [99].	65
Figura 32: Temperatura de recristalização como função do grau de redução para laminação a temperatura ambiente. Recozimento isócrono 1,5 horas [104].	67
Figura 33: Variação da microdureza em função da temperatura de recozimento para os graus de redução de 10 e 40% [105].	67
Figura 34: Diagramas de recristalização para recozimento de 10 horas do urânio laminado na fase $\gamma$ (a), temperado da fase $\beta$ (b) e com adição de uma pequena porcentagem de elemento de liga (U-0,1Mo) (c) [105].	68
Figura 35: Variação da microdureza Vickers (carga de 90 gramas) em função da temperatura de recozimento [108].	69

Figura 36: Variação da dureza Rockwell na liga U-7,5Nb-2,5Zr em função da temperatura de recozimento [63], para recozimentos isócronos com duração de 1 hora.....	70
Figura 37: Ilustração esquemática da <i>textura de fibra</i> em um arame (a) e da <i>textura de chapa</i> em uma chapa (b). As posições das diferentes células unitárias no arame e na chapa representam as orientações dos diferentes grãos [118].....	72
Figura 38: Textura de um aço de baixo carbono, laminado 90%: (a) figura de pólo 110; (b) seção $\phi_2 = 45^\circ$ FDOC [127]. .....	74
Figura 39: Secção da FDOC para $\phi_2 = 45^\circ$ com a real posição da célula unitária em a relação à superfície da chapa para as principais componentes de textura ocorrente nos materiais cúbicos [128].....	75
Figura 40: Fluxograma das etapas envolvendo as atividades experimentais neste trabalho. ...	76
Figura 41: Forno de fusão a plasma utilizado para síntese de liga. Detalhes da câmara de fusão e fundição. ....	79
Figura 42: Forno indução. Detalhes câmara de fusão, arranjo do cadinho (grafite) sobre a coquilha de cobre e lança para sistema de fundição. ....	80
Figura 43: Placa obtida por lingotamento após fusão no forno a indução. ....	81
Figura 44: Esquema de montagem do equipamento para realização dos tratamentos térmicos. ....	82
Figura 45: Micrografia ótica de luz polarizada do urânio puro no estado bruto de fundição. Ampliação 100x.....	90
Figura 46: Micrografia eletrônica do urânio no estado bruto de fundição. 800x. Amostras analisadas após polimento mecânico. ....	91
Figura 47: Difratoograma do urânio puro no estado bruto de fundição. Radiação $\text{CuK}\alpha$ .....	91
Figura 48: Dilatometria do urânio puro no estado inicial. Taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ....	92
Figura 49: Micrografia ótica da liga no estado bruto de fundição: fusão a plasma (esquerda) e fusão indução (direita). Ampliação 500x.....	93
Figura 50: Micrografia com elétrons retroespalhados e microanálise química da liga U-7,5Nb-2,5Zr obtida por fusão via indução no estado bruto de fundição. ....	94
Figura 51: Esquema ilustrativo do modo de solidificação para a fusão no forno indução.....	95
Figura 52: Micrografias eletrônica com elétrons retroespalhados da liga U-7,5Nb-2,5Zr obtida por fusão a plasma. 100x e 500x de aumento. Amostras analisada após polimento mecânico.	96
Figura 53: Mapeamento por fluorescência raio X da liga U-7,5Nb-2,5Zr no estado bruto de fundição, fusão a plasma. Elemento analisado U, Nb, Zr e O. ....	97

Figura 54: Difratoograma da liga U-7,5Nb-2,5Zr no estado bruto de fundição fundido a plasma e indução. Radiação CuK $\alpha$ . .....	98
Figura 55: Difratoogramas das ligas U-7,5Nb-2,5Zr obtidas por fusão a plasma e indução no estado homogeneizado. Radiação CuK $\alpha$ . .....	99
Figura 56: Ajuste Rietveld da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via plasma) no estado solubilizado. Destaque para o deslocamento do pico de difração experimental, referente ao plano (200), com o teórico de uma estrutura CCC ideal. Radiação CuK $\alpha$ . .....	100
Figura 57: Dureza Vickers e microestrutura (ampliação 500x) da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via plasma) antes e depois do tratamento térmico de homogeneização. ....	101
Figura 58: Micrografia com elétrons retroespalhados e microanálise química da liga U-7,5Nb-2,5Zr obtida por fusão via indução no estado homogeneizado. ....	102
Figura 59: Distância de difusão dos elementos de liga Nb e Zr na fase $\gamma$ do urânio na temperatura de 1000 °C. ....	103
Figura 60: Amostras da liga U-7,5Nb-2,5Zr recozida (a) a 300 °C e (b) 500 °C por 6 horas. ....	104
Figura 61: Resultados dos experimento com o calorímetro DROP (sentido endotérmico para baixo); tempos apontados são possíveis transformação de fase no estado sólido para a liga U-7,5Nb-2,5Zr (S significa “drop” da safira e U o “drop” da liga de urânio). ....	105
Figura 62: Entalpia de aquecimento determinada por calorimetria tipo DROP versus temperatura. ....	106
Figura 63: Análise de calorimetria DSC, resfriamento após recozimento no campo $\gamma$ (700 °C por 4 horas). ....	107
Figura 64: Análise de dilatométrica da liga U-7,5Nb-2,5Zr: curva $\Delta L/L$ (esquerda) e sua respectiva derivada no tempo $dL/dt$ (direita); os pontos de transformações foram numerados de 1 a 4. O ponto indicado como I mostra o início da isoterma. ....	107
Figura 65: Diagrama de transformação obtido por calorimetria (símbolos vazios) e dilatométrica (símbolos preenchidos); os pontos x são referentes à calorimetria tipo DSC. ....	110
Figura 66: Variação da dureza Vickers em função do grau de deformação aplicado para o urânio puro laminado a temperatura ambiente. ....	111
Figura 67: Curva de amolecimento para urânio puro com aproximadamente 60% de redução para recozimentos isócronos de 1 hora (a). Derivada do fit sigmoideal da variação da dureza com a temperatura de recozimento (b). ....	112
Figura 68: Microestrutura do urânio puro laminado a temperatura ambiente (a) e (b); e após 1 hora de recozimento a 650 °C (c). ....	113

Figura 69: Difratoograma do urânio puro deformado (~10, 40 e 60%) e recristalizado a 650 °C/1h. ....	114
Figura 70: Microdeformação residual do urânio nas diferentes condições; inicial, deformado a 10%, 40% e 60% e recristalizado a 650 °C/1h. ....	115
Figura 71: Micrografias do urânio puro laminado (~60%) a temperatura ambiente submetido a recozimento nas temperaturas de 400 e 600 °C por tempos de 2,5 e 4 h.....	116
Figura 72: Variação da dureza (Vickers) do urânio puro, laminado a temperatura ambiente, para recozimentos nas temperaturas de 400 e 650° em função do tempo. ....	116
Figura 73: Comprimento da placa das ligas U-7,5Nb-2,5Zr obtidas por fusão a plasma (acima) e fusão a indução (abaixo) antes (esquerda) e após laminação (direita) a temperatura ambiente.....	119
Figura 74: Dureza Vickers da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via indução) em função do grau de redução aplicado em comparação com o urânio puro. ....	120
Figura 75: Diagrama esquemático de tempo, temperatura e transformação (TTT) de uma liga supersaturada [141].....	121
Figura 76: Curva Dureza x Temperatura para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com 60% de redução. Recozimentos isócronos (1 hora). ....	121
Figura 77: Representação esquemática de uma discordância deslocando-se sobre um plano de deslizamento comum à matriz e ao precipita condição ocorrente em precipitação coerente (a). Ilustração da tensão inserida na rede pela formação do precipitado (b).....	123
Figura 78: Difratoogramas liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida a plasma) laminada a frio e recozida tratamentos isócronos (1 hora). Radiação CuK $\alpha$ . ....	124
Figura 79: Sobreposição difratograma obtido após tratamento isócrono a 400 °C/1h com fase $\gamma$ (refinamento Rietvel da liga como temperada) e $\alpha''$ (ficha calculada).....	125
Figura 80: Evolução do parâmetro de rede da fase cúbica com a temperatura. Observa-se uma expansão da célula unitária para temperatura de 700 °C. ....	127
Figura 81: Dureza versus tempo; recozimento isotérmico a 700 °C para amostra da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida a plasma) submetida a redução de 60% (a). Microscopia óptica da amostra recozida por 2,5 horas a 700 °C (tamanho médio de grão 8,3 $\mu$ m ) (b). Difração de raios X da amostra recozida por 2,5 horas a 700 °C (c). ....	127
Figura 82: Diagrama TTT da liga U-7,5Nb-2,5Zr sobreposto com algumas taxas de aquecimento.....	128



Figura 83: Sequência de eventos durante recozimento pós-deformação para a liga U-7,5Nb-2,5Zr. Precipitação de fases (a), Crescimento da fase precipitada e início recristalização fase $\gamma$ (b) e solubilização fase e recristalização total da fase $\gamma$ (c) [144].	129
Figura 84: Delineamento experimental composto central para 3 fatores (deformação, temperatura e tempo).	130
Figura 85: Micrográfias da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminadas a frio (20 e 80% redução) e recozidas a 200 °C (tempos de 1 e 4 horas).	131
Figura 86: Dureza em função do tempo de recozimento para tratamento isotérmico a 200 °C para os graus de redução de 20 e 80% nas direções normal (esquerda) e paralela (direita) a direção de laminação.	132
Figura 87: Micrográfias da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminadas a frio (20 e 80% redução) e recozidas a 700 °C (tempos de 1 e 4 horas).	133
Figura 88: Dureza Vickers (a) e tamanho de grão (b) em função do tempo de recozimento para tratamento isotérmico a 700 °C para os graus de redução de 20 e 80%.	134
Figura 89: Difratomogramas da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminada a frio (graus de redução 20 e 80%) submetida a recozimento isotérmico a 700 °C por tempos de 1 e 4 horas em comparação ao estado encruado (80%).	135
Figura 90: Micrografias da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminada a frio grau de redução 20% (a) e 80% (b) recozidas a 700 °C por tempo de 4 horas mostrando evidências de início de crescimento exagerado de grãos.	135
Figura 91: Micrografia eletrônica com elétrons secundários da liga U-7,5Nb-2,5Zr deformada 50% e recozida a 450 °C por 2,5 horas. Precipitação $\alpha+\gamma_3$ .	136
Figura 92: Difratometria da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminada a frio (50% redução) e recozida a 450 °C por tempo de 2,5 horas, mostrando decomposição da fase $\gamma$ em $\alpha+\gamma_3$ .	137
Figura 93: Gráfico de superfície. Variável tempo fixa em 1 hora.	137
Figura 94: Gráfico de contorno. Variável tempo fixa em 1 hora.	138
Figura 95: <i>Normal Plot of Residuals</i> para modelo quadrático.	139
Figura 96: Difrátograma de raios X do pó produzido por limagem da liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase $\gamma$ estabilizada a temperatura ambiente.	141
Figura 97: Fluxo de calor versus temperatura para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com alto grau de deformação a temperatura ambiente (limalha).	142
Figura 98: Diagrama esquemático das transições de fases observadas internamente ao calorímetro diferencial para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com alto grau de deformação durante aquecimento e resfriamento, e energias obtidas para cada transição.	143

Figura 99: Figuras de pólo (110), (200), (211) e (310) da amostra com fase $\gamma$ estabilizada a temperatura ambiente. ....	147
Figura 100: FDOC da amostra com fase $\gamma$ estabilizada a temperatura ambiente. ....	147
Figura 101: Figuras de pólo (110), (200), (211) e (310) da amostra fase $\gamma$ estabilizada laminada a frio (80% redução em área). ....	148
Figura 102: FDOC da amostra fase $\gamma$ estabilizada laminada a frio (80% redução em área). .	149
Figura 103: Fibra (001) ( $\Phi = 0^\circ$ , $\varphi_2 = 45^\circ$ ) na liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase $\gamma$ retida laminada a frio com redução de 80%. ....	149
Figura 104: Fibra $\gamma$ (111) $\langle uvw \rangle$ ( $\Phi = 55^\circ$ , $\varphi_2 = 45^\circ$ ) na liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase $\gamma$ retida laminada a frio com redução de 80%. ....	150
Figura 105: Representação esquemática das componentes de textura de superfície na placa laminada. ....	150
Figura 106: Curva tensão deformação obtida para liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase $\gamma$ estabilizada. ....	155
Figura 107: Diagrama comparativo de alongamento total e limite de resistência de vários materiais a temperatura ambiente. ....	156
Figura 108: Ponte de Wheatstone ligando os “ <i>strain gages</i> ” e modo de disposição dos sensores com relação à força (a) e o posicionamento real dos strain gages em ambos os quadros no laminador de ourives utilizado (b). ....	157
Figura 109: Força de laminação obtida experimentalmente para o urânio puro laminado a temperatura ambiente (redução 10%) em função do tempo. ....	158
Figura 110: Máxima força de laminação do urânio puro (redução 10%) calculada com a equação de Ekelund comparada com o valor medido. ....	159
Figura 111: Detalhe da geometria utilizada para simulação, utilizando um quarto do cilindro de laminação, e do <i>mesh</i> limitado a mil nós. ....	160
Figura 112: Gráfico da curva de pressão gerada no arco de contato para um coeficiente de atrito $\mu=0,25$ obtida por simulação. ....	161
Figura 113: Pressão de laminação obtida para redução 10% a temperatura ambiente da liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase $\gamma$ estabilizada. ....	162

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Densidade metálica e porcentagem de metal de diversos compostos de urânio utilizados como combustíveis em reatores nucleares [16]. .....	24
Tabela 2: Fases e transformações alotrópicas do urânio metálico [33, 34]. .....	33
Tabela 3: Coeficientes de expansão térmica entre 25-125 °C da fase alfa [3]. .....	34
Tabela 4: Impurezas típicas permissíveis em urânio metálico destinado à fabricação de combustíveis nucleares [3]. .....	37
Tabela 5: Principais características, propriedades e comportamento do urânio metálico [16].	38
Tabela 6: Propriedades de ligas de urânio tratadas termicamente [44]. .....	40
Tabela 7: Secção de choque (em barns) de diversos elementos, para nêutrons térmicos. ....	41
Tabela 8: Nomenclaturas da fase $\gamma$ nos sistema U-Nb, U-Zr e U-Nb-Zr. ....	47
Tabela 9: Nomenclaturas das fases no sistema U-Nb-Zr. ....	48
Tabela 10: Constantes do coeficiente de difusão do Zr em $\gamma$ -U obtidas com técnica de contagem de atividade radioativa. ....	54
Tabela 11: Constantes do coeficiente de difusão do Zr em $\gamma$ -U obtidas com a técnica de medição do crescimento de fases intermetálica. ....	54
Tabela 12: Coeficiente de difusão e energia de ativação de impurezas em $\gamma$ -U [70]. ....	60
Tabela 13: Sistemas de deslizamento propostos para o urânio alfa [94]. ....	62
Tabela 14: Principais texturas cristalográficas encontradas no urânio alfa [118, 122]. ....	73
Tabela 15: Componentes de texturas de metais CCC, laminados [127]. ....	74
Tabela 16: Composição química (ppm) do urânio metálico utilizado na preparação das ligas. ....	77
Tabela 17: Composição química (ppm) do nióbio utilizado na preparação das ligas. ....	78
Tabela 18: Composição química (% massa) do zircônio utilizado na preparação das ligas. ....	78
Tabela 19: Composição química (% massa) das ligas obtidas via fusão a plasma e a indução. ....	89
Tabela 20: Pontos de transformações identificados por dilatométrica. ....	108
Tabela 21: Pontos coletados através dos métodos analíticos. ....	109
Tabela 22: Informações sobre os ensaios de laminação realizados na temperatura ambiente da liga U-7,5Nb-2,5Zr fundida via plasma. ....	118
Tabela 23: Informações sobre os ensaios de laminação realizados na temperatura ambiente da liga U-7,5Nb-2,5Zr fundida via indução. ....	118

Tabela 24: Parâmetros para validação dos modelos de superfície de resposta.....	138
Tabela 25: Módulo de cisalhamento do urânio e de alguns metais comercialmente comuns [153].....	145
Tabela 26: Cálculo força de laminação método iterativo .....	159
Tabela 27: Máximo valor da pressão de laminação (MPa): Experimental, teórico (Ekelund) e simulado (FEM).....	162

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1 COMBUSTÍVEIS NUCLEARES .....	23
2.1.1 Combustível tipo varetas cilíndricas.....	25
2.1.2 Combustível tipo placa com dispersão .....	26
2.1.3 Combustível tipo placa monolítico.....	28
2.2 URÂNIO METÁLICO .....	32
2.3 LIGAS DE URÂNIO.....	38
2.3.2 Sistemas binários U-Nb, U-Zr e Nb-Zr .....	41
2.3.3 Sistema ternário urânio-nióbio-zircônio .....	44
2.3.4 Composição ternária U-7,5Nb-2,5Zr.....	48
2.4 DIFUSÃO NO SISTEMA U-Nb-Zr .....	52
2.4.1 Difusão em sistemas com urânio .....	52
2.4.2 Sistema urânio-zircônio .....	54
2.4.3 Sistema urânio-nióbio.....	57
2.4.4 Autodifusão.....	57
2.5 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA .....	61
2.6 RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO EM URÂNIO .....	66
2.7 TEXTURAS CRISTALOGRÁFICAS DO URÂNIO .....	71
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	76
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS, PROCEDIMENTOS DE FUSÃO E TRATAMENTO TÉRMICO .....	77
3.1.1 Composição química dos materiais utilizados.....	77
3.1.2 Preparo da liga U-7,5Nb-2,5Zr - fusão a plasma.....	78

3.1.3 Preparo da liga U-7,5Nb-2,5Zr - fusão via indução ( <i>Vacuum Induction Melting -VIM</i> ) .....	80
3.1.4 Tratamentos térmicos.....	81
3.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	83
3.2.1 Deformação pelo método de laminação .....	83
3.2.2 A deformação pelo método de limagem .....	83
3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL .....	83
3.3.1 Difração de raios X.....	83
3.3.2 Preparação metalográfica e microscopia óptica .....	84
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise química.....	85
3.3.4 Dureza Vickers.....	85
3.3.5 Análise térmica: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Dilatometria .....	86
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	88
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS .....	88
4.2 MICROESTRUTURA DO URÂNIO NO ESTADO INICIAL .....	90
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NO ESTADO BRUTO DE FUNDIÇÃO .....	92
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NO ESTADO HOMOGENEIZADO .....	99
4.5 TRANSFORMAÇÕES DE FASE LIGA U-7,5Nb-2,5Zr .....	103
4.6 LAMINAÇÃO, ENCRUAMENTO, RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO	111
4.6.1 Urânio puro: deformação, recuperação e recristalização.....	111
4.6.2 Liga U-7,5Nb-2,5Zr: deformação.....	117
4.6.3 Liga U-7,5Nb-2,5Zr: recuperação, recristalização e precipitação de fase.....	120
4.7 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA INTERAÇÃO RECUPERAÇÃO/RECRISTALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE FASE.....	129
.....	138
4.8 ENERGIA ARMAZENADA NA DEFORMAÇÃO A FRIO DA LIGA U-7,5Nb-2,5Zr COM FASE $\gamma$ RETIDA .....	140

4.9 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DA LIGA U-7,5Nb-2,5Zr NOS ESTADOS COM FASE $\gamma$ ESTABILIZADA E DEFORMADO .....	146
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	152
ANEXO 1 – FATOR DELTA ( $\Delta$ ) .....	154
ANEXO 2 - ENSAIO DE TRAÇÃO.....	155
ANEXO 3 - ESFORÇOS DE LAMINAÇÃO A FRIO .....	157
ANEXO 4 – PARÂMETROS DE RETICULADO DAS FASES $\gamma^0$ e $\alpha''$ .....	164
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	165

## 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de reatores nucleares desempenha um papel de grande importância na política energética com relação à preservação do meio ambiente, sustentabilidade e desenvolvimento tecnológico, pois ela tem a capacidade de gerar energia praticamente ilimitada sem emissão de gases que agravam o efeito estufa. Hoje há aproximadamente 440 plantas nucleares em operação em 30 países, incluindo vários países em desenvolvimento [1]. Reatores nucleares fornecem aproximadamente 13% da energia elétrica do mundo. O melhor desempenho desses reatores, no âmbito de segurança e viabilidade econômica, em relação à queima de carvão e óleo foi demonstrado em muitos países. Novas gerações de reatores, mais seguros que os antigos, estão em processo de desenvolvimento e construção. Assim, pesquisas sobre a aplicação da tecnologia nuclear em diversas áreas como química, física, biologia e engenharias (incluindo a metalúrgica e de materiais) são necessárias para o aperfeiçoamento da tecnologia nuclear.

O início do estudo da metalurgia do urânio não é algo recente. Com a descoberta do processo de fissão do isótopo de urânio U-235 em 1939 e o eventual desenvolvimento de uma reação em cadeia controlada em dezembro de 1942, a era atômica nascia [2]. A importância militar do urânio metálico para a construção de artefatos nucleares e seu uso como combustível nuclear em reatores impulsionaram pesquisas metalúrgicas em torno deste metal. Verificou-se que algumas propriedades restringiam seu uso no estado puro, sendo algumas delas: baixa resistência à corrosão, alto grau de anisotropia de propriedades físicas, baixas propriedades mecânicas e alta instabilidade dimensional [3]. Adicionar elementos de liga ao urânio então se tornou a única forma eficaz de melhorar suas propriedades.

Entretanto, acontecimentos políticos e estratégicos internacionais promoveram um recesso no desenvolvimento tecnológico de combustíveis nucleares metálicos no final dos anos 60 [4], quando o foco para combustível nuclear passou a ser então o óxido de urânio (UO<sub>2</sub>). Assim, existem poucos estudos sistemáticos recentes sobre temas clássicos como recuperação, recristalização e crescimento de grão em ligas de urânio. Em uma recente pesquisa realizada no âmbito desta tese no *web of science*, constatou-se que não há trabalhos registrados no tópico *U-Nb-Zr recrystallization*, e poucos são os observados para o tema *uranium alloys recrystallization*. Adicionalmente, o tema interação entre precipitação e recristalização em ligas metálicas foi abordado já no início da década de 1970 [5, 6] sendo revisado em 1978 [7]. Apesar da grande importância prática, foram realizados poucos



trabalhos sistemáticos neste tema, até investigações recentes no sistema de precipitação relativamente simples Al-Mn [8,9]. Como esse assunto foi desenvolvido em um período em que pesquisas com ligas de urânio estavam em declínio, tal assunto nunca foi tratado para sistemas de ligas de urânio. Há uma lacuna de conhecimento a respeito de tal tema.

Com a criação do programa *Reduced Enrichment for Research and Test Reactor* (RERTR), cujo objetivo é baixar os níveis de enriquecimento isotópico utilizado nos reatores de pesquisa, o foco da comunidade nuclear retornou para os combustíveis metálicos, devido à sua alta densidade [10]. A capacidade de fabricar um combustível que atenda as especificações nucleares passa pelo desenvolvimento de processos termomecânicos. O conhecimento dos mecanismos de encruamento, recuperação e recristalização compõe parte fundamental desse desenvolvimento.

A importância do estudo de ligas ternárias do sistema U-Nb-Zr é devida a sua capacidade para o uso como combustível nuclear, não apenas para reatores de pesquisa e teste, mas também para reatores avançados de alto fluxo, reatores de potência e reatores rápidos [11], o que alimenta toda uma nova linha de pesquisa em reatores.

Dentro do tópico reatores de potência situa-se um tema de grande importância estratégica nacional, o submarino nuclear. Um submarino deve por definição ser capaz de realizar manobras evasivas em grande velocidade. Em um submarino convencional, o qual é equipado com motores elétricos que recebem energia de baterias carregadas por dínamos movidos a motores diesel, tal capacidade pode ser mantida apenas por um curto período de tempo. Isso se deve à grande demanda energética requerida por tais manobras que rapidamente descarregam as baterias. Devido a esta condição um submarino convencional é obrigado a emergir a superfície para recarga das baterias tornando-se altamente vulnerável à detecção visual e por radares, e a ataques na superfície por aviões e outros submarinos.

Em contraste, um submarino nuclear é capaz de manter-se em alta velocidade por longos períodos de tempo sem necessidade de emergir a superfície. O período de imersão de um submarino nuclear está limitado apenas ao estado moral da tripulação e enquanto durarem os mantimentos a bordo. Assim, o submarino nuclear pode percorrer grandes distâncias sem ser detectado, transitando de um ponto a outro. Como consequência, o submarino nuclear passa a ser um equipamento de grande importância estratégica, pois é um veículo que apresenta grande flexibilidade de operações. A presença provável de um submarino compromete importantes recursos do oponente, que passa a utilizar recursos, como navios e horas de voo, em busca de uma posição precisa da ameaça. O submarino nuclear tem a capacidade de impedir que um inimigo, mesmo que mais poderoso, utilize zonas e vias marítimas

impunemente. O submarino nuclear dará ao Brasil a capacidade de atuação global, aumentando sensivelmente o poder de dissuasão do nosso país, fazendo ver a um eventual agressor, que haverá um custo elevado à sua opção militar, incentivando a solução pacífica das controvérsias.

Os combustíveis nucleares metálicos tipo placa são o “*coração*” do submarino nuclear. Devido a grande importância estratégica deste veículo não é de se esperar transferência da tecnologia de obtenção desses elementos combustíveis pelos países que a detêm. O desenvolvimento de tecnologia própria é indiscutivelmente necessário.

Por tudo isso que foi exposto, o objetivo geral desta tese é contribuir para o entendimento do comportamento da liga U-7,5Nb-2,5Zr (*Mulberry alloy*) com relação ao fenômeno de encruamento e aos processos de recuperação, recristalização e precipitação de fase. O objetivo específico desse trabalho é definir como ocorre a interação entre os fenômenos de precipitação de fases e a recristalização, durante recozimentos posteriores ao processo de conformação. Pretende-se com isso preencher parte da lacuna existente na literatura disponível para este sistema.

A presente tese está subdividida em cinco partes, sendo a primeira delas esta introdução, na qual apresentamos a importância atual de pesquisas em ligas de urânio. A segunda parte desse trabalho (capítulo 2) apresenta uma sucinta revisão bibliográfica acerca de tópicos importantes para o desenvolvimento das discussões e hipóteses. O capítulo 3 é destinado a detalhar os procedimentos experimentais, abordando os materiais e métodos utilizados. Os resultados e discussões encontram-se no capítulo 4. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões e observações finais sobre o trabalho. Adicionalmente, é apresentado em forma de anexo, material complementar ao trabalho desenvolvido na tese, cujo conteúdo adiciona dados importantes para a literatura da liga em estudo e foi de grande importância no desenvolvimento do trabalho, ainda que não seja adequado ao bojo do texto.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma revisão de temas importantes para o desenvolvimento do trabalho. São apresentados conceitos sobre combustível nuclear, introdução às características do urânio metálico, desenvolvimento de ligas de urânio com enfoque no sistema ternário U-Nb-Zr, mecanismos de difusão, mecanismos de deformação plástica, recristalização e textura cristalográfica no urânio.

### 2.1 COMBUSTÍVEIS NUCLEARES

Os reatores nucleares usam como princípio básico a fissão do núcleo de determinado isótopo do urânio através de nêutrons com energias bem determinadas, gerando a cada fissão uma grande quantidade de energia ( $\approx 200$  Mev), produtos de fissão radioativos e nêutrons de alta energia. A reação de fissão controlada pode ser utilizada para várias finalidades como, por exemplo, fonte de nêutrons para irradiação e ativação de materiais (produção de radiofármacos), gerar potência para diversas utilizações (energia elétrica, propulsão naval e aeroespacial) e produzir materiais transurânicos.

Cada tipo de reator possui um tipo apropriado de material combustível e uma forma apropriada de elemento combustível que contém este material físsil. Os elementos combustíveis para reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) podem ser classificados em três tipos (ou gerações) principais [12]:

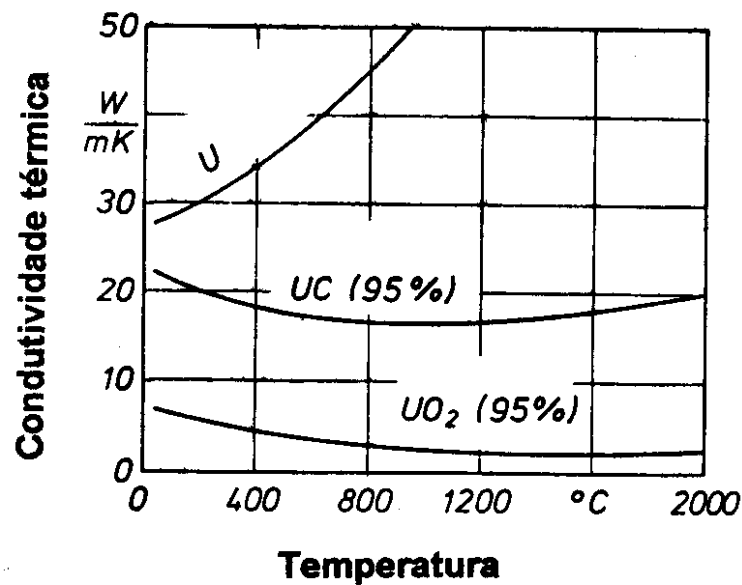
- i) Elementos combustíveis do tipo varetas. Usa combustível na forma de pastilhas cerâmicas de  $UO_2$ , acondicionadas dentro de tubo metálico de liga de zircônio ou de aço inoxidável austenítico.
- ii) Elementos combustíveis do tipo placas utilizando dispersão. Em geral, usa combustível metálico (constituído de liga ou composto de urânio) ou cerâmico, disperso em liga de zircônio ou alumínio.
- iii) Elementos combustíveis monolíticos do tipo placas. Usa combustível metálico constituído de liga de urânio, envolvido por liga de zircônio.

Os elementos combustíveis do tipo i) são baseados em tecnologia de fabricação já consagrada pelo uso, mas apresentam como limitação a pobre transmissão de calor causada pelo espaço vazio (*gap*) entre a pastilha e o tubo metálico. Esses elementos são utilizados atualmente na maioria absoluta dos reatores PWR para produção de energia e foram utilizados nos primeiros PWR para propulsão [13,14]. É previsto que o primeiro submarino nuclear brasileiro utilizará este tipo de elemento combustível, provavelmente com vareta combustível constituída de tubo de aço inoxidável austenítico [15].

Os combustíveis metálicos dos tipos ii) e iii) oferecem como principais vantagens, em comparação com combustíveis do tipo i), maior porcentagem de urânio contido por unidade de volume (vide Tabela 1) e melhor condutividade térmica (vide Figura 1). Resumindo, pode-se dizer que a diferença básica entre esses tipos de combustíveis reside na relação de transferência de calor, processo de fabricação e autonomia/desempenho em irradiação.

**Tabela 1:** Densidade metálica e porcentagem de metal de diversos compostos de urânio utilizados como combustíveis em reatores nucleares [16].

<b>Composto</b>	<b>Elemento Combustível</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>% em massa de urânio</b>
U	Monolítico	19,04	100
UO <sub>2</sub>	Vareta	9,66	88,2
UC	Dispersão	12,97	95,2
UN	Dispersão	13,51	94,4



**Figura 1:** Variação da condutividade térmica com a temperatura para o urânio metálico, carboneto de urânio e dióxido de urânio [16].

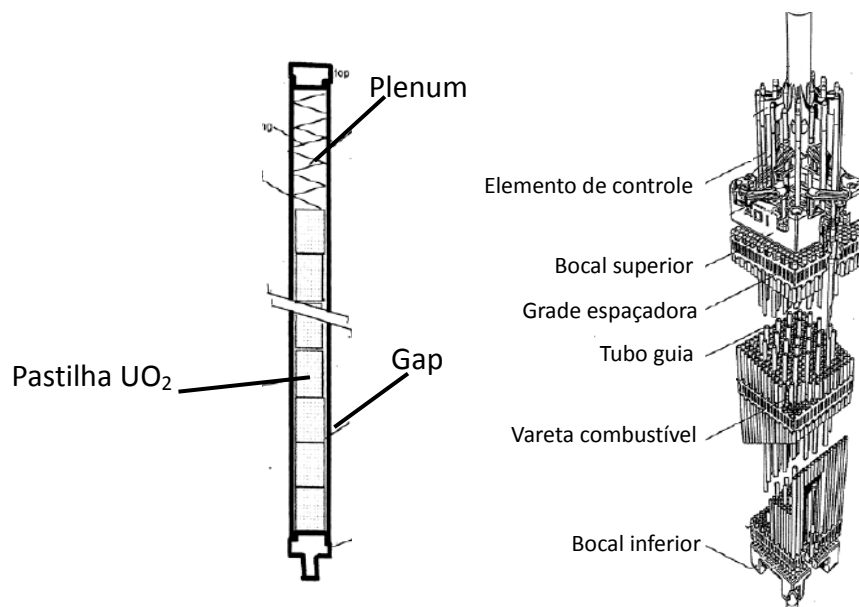
A seguir, é realizada uma descrição mais abrangente dos elementos combustíveis de vareta, tipo placa dispersão, que podem compor-se das formas metálica, cerâmica ou metálico-cerâmica (CERMET), e placa monolítica.

### 2.1.1 Combustível tipo varetas cilíndricas

O combustível nuclear mais conhecido é o de pastilha de UO<sub>2</sub> em varetas de *Zircaloy* utilizados em reatores de potência da linha PWR para a produção de energia elétrica. O UO<sub>2</sub> é usado principalmente em sua forma densa, sinterizada na forma de pastilhas cilíndricas.

O Brasil possui neste elemento combustível uma experiência importante e uma infraestrutura industrial para a sua fabricação [15]. Os compostos combustíveis de natureza cerâmica (sólidos inorgânicos formados preponderantemente por ligações iônicas ou covalentes) possuem como vantagem o seu alto ponto de fusão, o que permite operar a planta em faixas de temperatura superiores as dos combustíveis metálicos, aumentando a sua eficiência térmica global. Outro aspecto positivo com relação aos compostos combustíveis cerâmicos diz respeito à baixa secção de choque de absorção do elemento não físsil do composto [17].

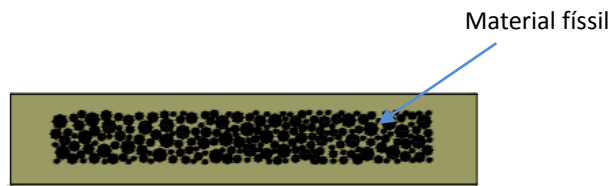
Entretanto, uma importante característica a ser citada do composto  $\text{UO}_2$ , do ponto de vista do projeto de elemento combustível, é sua condutividade térmica, que é baixa e varia com a temperatura e sob irradiação [18]. Operando-se dentro das máximas faixas de potência permitidas, começam a surgir fraturas nos compostos, fruto das tensões térmicas associadas ao gradiente de temperatura formado no combustível. Esse efeito é extremamente crítico para reatores de propulsão, que por definição devem atender solicitação de potência, isto é, operar sob uma condição de alta ciclagem térmica. A Figura 2 apresentada a seguir exemplifica detalhes deste tipo de elemento combustível.



**Figura 2:** Vareta componente e elemento combustível de reator PWR.

### 2.1.2 Combustível tipo placa com dispersão

Nessa configuração o combustível nuclear é composto por duas fases nas quais a físsil é dispersa como pequenas ilhas sob uma fase não físsil. A Figura 3 a seguir ilustra a estrutura do combustível placa dispersão.



**Figura 3:** Ilustração da disposição do material físsil em um elemento combustível tipo placa dispersão [19].

Neste combustível os efeitos de fissão são localizados, e problemas como interação entre os materiais (acelerada pela irradiação) são minimizados. O objetivo dos elementos combustíveis em dispersão é concentrar o dano na fase dispersa na região imediatamente ao redor da parte físsil, deixando a matriz livre de produtos de fissão. A possibilidade de minimizar os danos causados na matriz pelos fragmentos de fissão, mantendo a integridade do elemento, é a vantagem mais significativa dos combustíveis metálicos em dispersão [20].

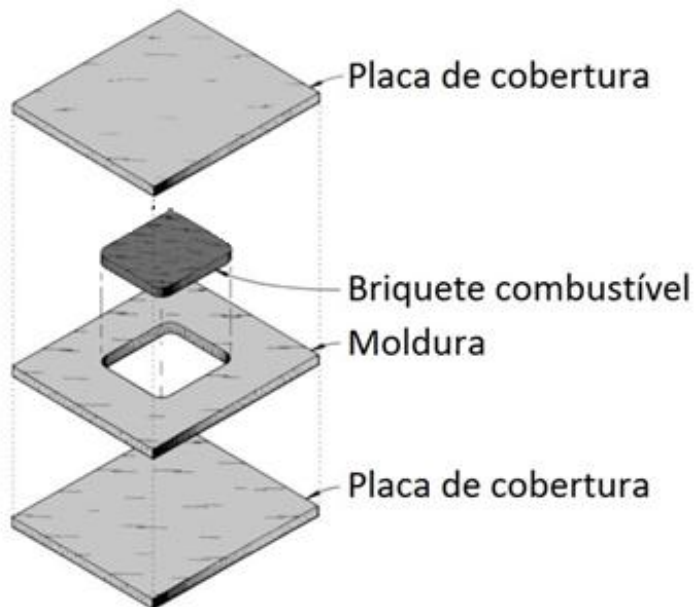
As dispersões podem ser de compostos combustíveis cerâmicos em matrizes metálicas (CERMET), como, por exemplo,  $U_3Si$  matriz de Al, ou de compostos combustíveis metálicos em matrizes metálicas, como uma liga U-Mo e matriz de Al.

Elementos combustíveis em dispersão oferecem algumas vantagens em relação a elementos contendo um núcleo homogêneo físsil, dentre elas [21]:

- (i) Aumento da vida operacional por localizar os danos devido aos produtos de fissão nas regiões imediatamente adjacentes à fase dispersa;
- (ii) Em um sistema em dispersão, os danos gerados pelos produtos de fissão podem ser minimizados pela seleção e uso da fase físsil mais resistente aos danos e compatível com o material usado na matriz;
- (iii) Independentemente dos danos dos produtos de fissão, mais combinações de materiais estão disponíveis para se obter propriedades físicas, químicas e metalúrgicas superiores requeridas no projeto de um reator nuclear.

O caminho mais utilizado para se produzir placas de combustível em dispersão é por intermédio do processo de laminação [22]. O primeiro passo é a obtenção de briquetes de combustível em dispersão, feitas por meio de etapas de metalurgia do pó. Estes briquetes são obtidos por intermédio da mistura de partículas de combustível dispersas em uma matriz metálica, seguido de prensagem em alta pressão. Estes briquetes, denominados briquetes a verde, são então sinterizados. A partir do briquete sinterizado, monta-se um conjunto constituído de uma moldura para alojar a pastilha, que constituirá assim o núcleo ou o cerne

da placa. Este conjunto então é recoberto por duas chapas de revestimento, as quais são seladas por meio de soldagem TIG (*Tungsten Inert Gas*) por intermédio da técnica denominada *Picture-Frame* [23]. A Figura 4 mostra as partes que constituem uma placa antes da laminação. As dimensões variam com as características do elemento combustível [20-22].



**Figura 4:** Esquema das partes que constituem uma placa de combustível antes da laminação [24].

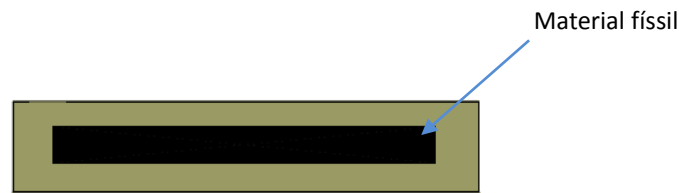
Uma desvantagem desta configuração de fase físsil dispersa é sua limitação quanto à densidade máxima de urânio ( $8,5 \text{ g U/cm}^3$ ). Essa característica é uma limitante se considerarmos a configuração de reator de propulsão, pois esses reatores têm como característica intrínseca um tamanho reduzido (devido à indisponibilidade de espaço útil interno em navios, submarinos e naves aeroespaciais) [17]. Assim, uma característica desejável em um combustível para reator tipo propulsão é a maior massa de elemento físsil em um espaço reduzido, o que é equivalente a um combustível de alta densidade.

### 2.1.3 Combustível tipo placa monolítico

Em um combustível tipo placa monolítica adota-se uma distribuição do material físsil (cerne) totalmente sólido, composto de urânio metálico ligado. Tais elementos permitem



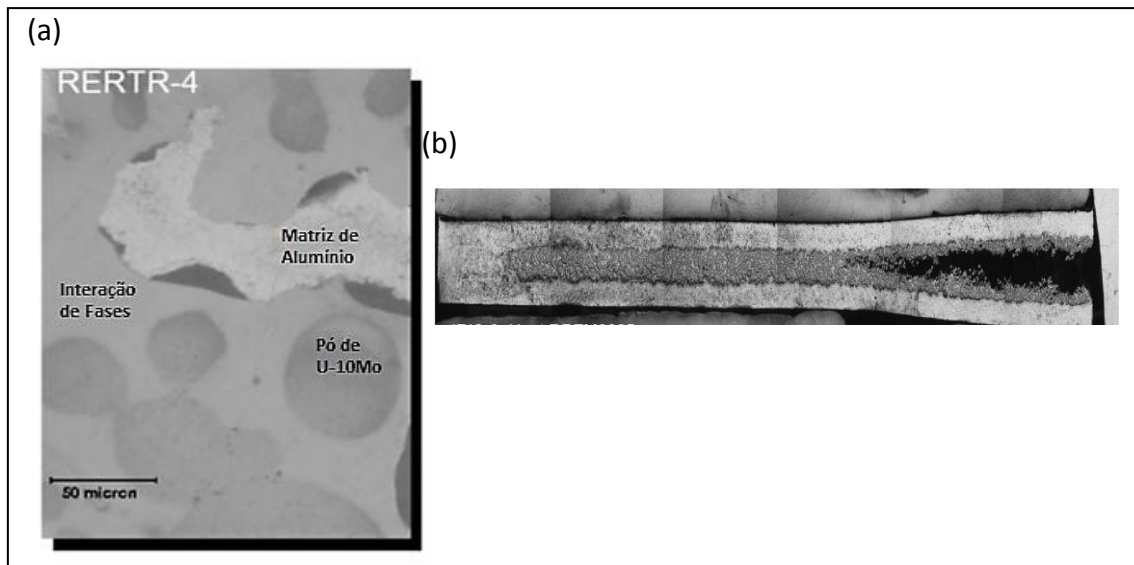
atingir uma alta densidade de urânio no núcleo (até  $17,5 \text{ g U/cm}^3$ ), viabilizando a utilização de teores reduzidos de enriquecimento isotópico. A Figura 5 a seguir ilustra tal arranjo.



**Figura 5:** Ilustração da disposição do material físsil em um elemento combustível tipo placa monolítica [19].

No desenvolvimento do programa RERTR foi iniciado um esforço internacional para desenvolver e qualificar combustíveis de alta densidade com colaborações de laboratórios como CNEA da Argentina, AECL no Canadá, CEA, na França, TUM, na Alemanha, em KAERI Coreia, VNIIM, RDIPE, IPPE, PNAC e RIARR na Rússia, INL, ANL e Y-12 nos EUA [25]. Nessa colaboração internacional testes de irradiação foram iniciados a partir de 1997.

Os ensaios americanos, numerados de RERTR-1 a RERTR-5 [25,26], testaram combustíveis tipo placa dispersão. Nestes ensaios falhas graves ocorreram no combustível devido ao inchamento com conseqüente ruptura do revestimento. Notou-se que a principal causa do inchamento dessas placas devia-se a formação de fases de interação entre o composto combustível e a matriz, devido à interdifusão atômica incrementada pela irradiação. A Figura 6 a seguir apresenta uma micrografia realizada pós-irradiação para um combustível U-10Mo disperso em alumínio. Nessa imagem é possível observar a interação entre a matriz e o combustível assim como o efeito que isso causou na placa combustível.



**Figura 6:** Metalografia do combustível pós-irradiado experimento RERTR-4 mostrando interação entre o combustível e a matriz (a). Falha da placa combustível por inchamento experimento IRIS 2 (França) (b) [25, 26].

Esse tipo de falha foi primeiramente observado no experimento francês FUTURE e confirmado nos testes RERTR-4 (Estados Unidos), IRIS-2 (França) e IVV-2M (Rússia) [25].

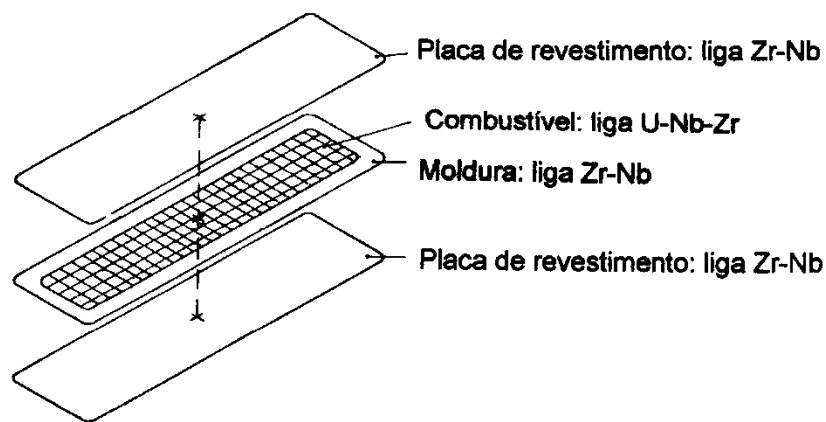
Em face à extensão deste tipo de dano, Hofman [27, 28] propôs a adoção de cerne monolíticos buscando, desta forma, diminuir a superfície total de contato entre os compostos do combustível e da matriz e reduzir o volume total danificado na parte estrutural do elemento combustível. Além disso, buscava-se trabalhar com a densidade máxima de U no cerne combustível.

Entretanto, a adoção de um cerne sólido retira algumas vantagens intrínsecas das dispersões como, por exemplo, a retenção dos produtos de fissão na própria matriz metálica. A questão de como o combustível monolítico irá reter os produtos de fissão e como isso afetará sua integridade física, compõe um dos desafios tecnológicos no desenvolvimento deste tipo de combustível.

A alta concentração da fase físsil nesta forma tecnológica de combustível torna necessário uma redução da espessura nominal do cerne, em comparação com a espessura para a forma dispersiva. Tem-se, portanto, uma redução de mesma magnitude da espessura nominal do cerne para a configuração monolítica, mantendo constante o volume de composto combustível, o que gera uma placa combustível extremamente fina (da ordem de 1 mm) [29].

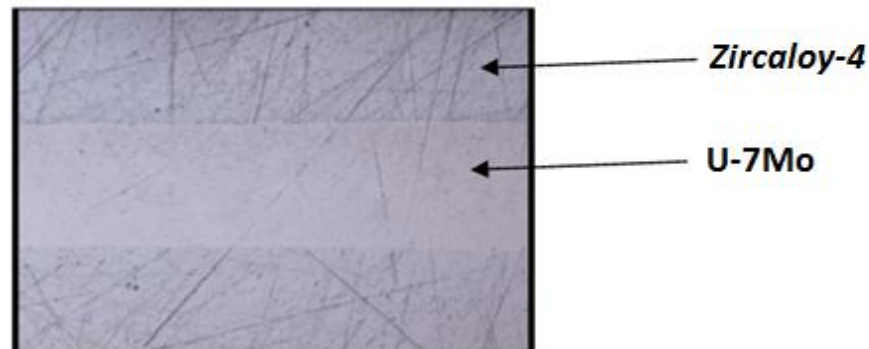
Assim, os combustíveis monolíticos requerem ainda desenvolvimento significativo para estabelecer técnicas para a fabricação de placas. Várias alternativas de produção foram testadas recentemente [25]. Por exemplo, duas técnicas para a síntese de placas foram desenvolvida nos Estados Unidos, incluindo i) imersão do conjunto em banho de sal, laminação a quente até espessuras intermediárias e laminação a frio para a espessura final [30] e ii) por revestimento (*canning*) do conjunto com folha de aço inoxidável, seguido de aquecimento em forno e laminação a quente até espessura final e posterior remoção da folha de revestimento [31]. Outro processo de fabricação é proposto e utilizado pelos argentinos na CNEA. A liga de urânio é inserida em uma moldura de *Zircaloy -4* e colaminada a quente a aproximadamente 650 °C até a espessura final, método muito similar à produção de combustível dispersivo [32].

Tal questão é um dos desafios tecnológicos a serem superados para a qualificação deste combustível. A Figura 7, apresentada a seguir, exemplifica detalhes deste tipo de combustível.



**Figura 7:** Desenho esquemático da montagem de um combustível monolítico [16]

A configuração de combustível monolítico foi testada pela primeira vez nos ensaios *RERTR-6* e *RERTR-7A* [25]. Esses testes mostraram que o combustível ficou estável, apresentando uma baixa interação entre o revestimento e o combustível para temperatura e queima moderada. Na Figura 8, apresentada a seguir, é possível visualizar um combustível monolítico liga U-7Mo e revestimento de *Zircaloy -4* pós-irradiação, obtido no teste *RERTR-7A*. Essa placa foi produzida na CNEA com auxílio do método de colaminação [29].



**Figura 8:** Micrografia de placa combustível monolítica com cerne U-7Mo e revestimento *Zircaloy-4* pós-irradiada teste RERTR-7A [25, 29].

Ensaio posteriores como *RERTR-8*, *RERTR-9A*, *RERTR-9B* e *RERTR-10* também foram destinados a testar combustíveis monolíticos com alteração na composição da liga e no método de fabricação [25].

É importante destacar que os ensaios realizados dentro do programa RERTR testam combustíveis nucleares para reatores de pesquisa. Esses reatores têm como características uma estrutura de reator aberto e baixa temperatura de operação, não excedendo o ponto de ebulição da água. Do ponto de vista do desenvolvimento de combustível para reatores de propulsão, há ainda muitos pontos a se verificar, já que o meio nesses reatores é extremamente agressivo (maior pressão e temperatura) e todas as interações entre materiais serão mais intensas.

As principais limitações do combustível monolítico estão relacionadas com características do urânio metálico, tais como alta reatividade química (baixa resistência à oxidação e alta piroforicidade), anisotropia de propriedades, baixa ductilidade e inchamento por irradiação, por isso a seção a seguir é destinada a revisão dessas propriedades.

Pelo exposto acima, fica clara a importância de pesquisas em ligas de urânio para o desenvolvimento dessa linha de combustíveis nucleares avançados.

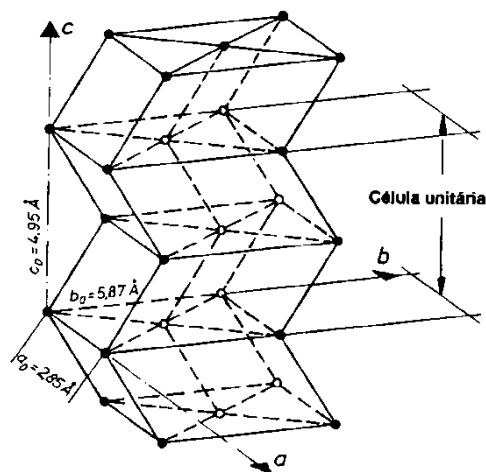
## 2.2 URÂNIO METÁLICO

O urânio metálico apresenta-se em três formas alotrópicas até seu ponto de fusão (1130 °C) como mostra a Tabela 2. Durante a solidificação, apresenta retração de 2,2% em volume. No resfriamento a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  acarreta uma retração de 1%, enquanto a transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  causa 0,6% de contração.

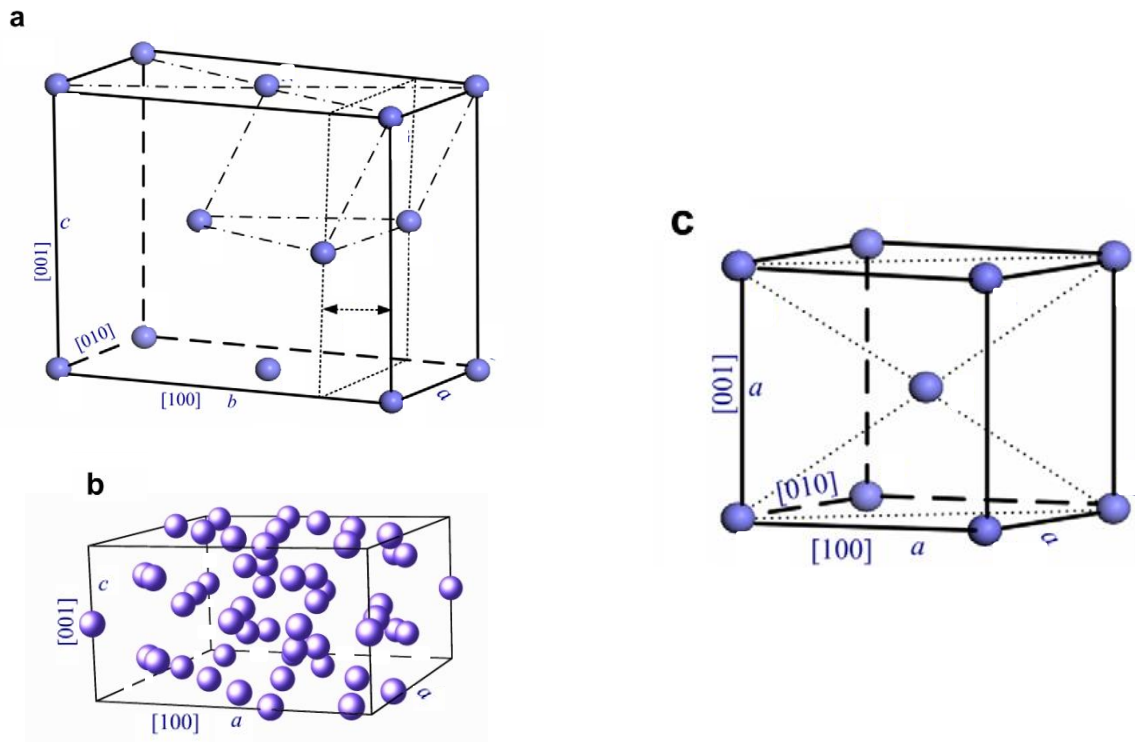
**Tabela 2:** Fases e transformações alotrópicas do urânio metálico [33, 34].

Fase	Estrutura cristalina	Faixa de estabilidade (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	N° átomos por célula unitária
$\alpha$	Ortorrômbica a = 0,2854 nm b = 0,5869 nm c = 0,4856 nm	T ≤ 661	19,04 (25 °C)	4
$\beta$	Tetragonal a = 1,0748 nm c = 0,5652	661 ≤ T ≤ 769	18,11 (720 °C)	30
$\gamma$	Cúbica (CCC) a=0,3535 nm	769 ≤ T ≤ 1130 (PF)	18,06 (805 °C)	2

A estrutura cristalina da fase  $\alpha$ , ortorrômbica, é extremamente anisotrópica, conforme ilustra a Figura 9, apresentada em seguida. Esta estrutura ocasiona uma forte anisotropia das propriedades do urânio nas três direções cristalográficas [16].

**Figura 9:** Reticulado cristalino e parâmetros de rede arredondados da fase ortorrômbica (fase  $\alpha$ ) do urânio [16].

A Figura 10, apresentada a seguir, mostra as três formas alotrópicas do urânio e seus arranjos atômicos.

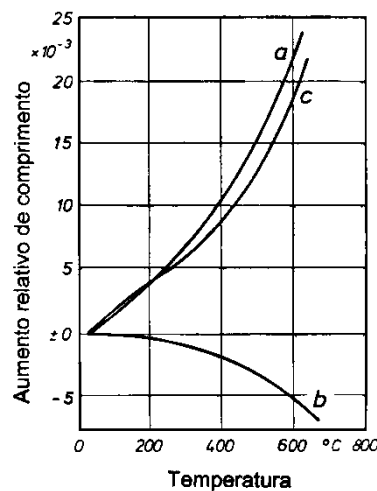


**Figura 10:** Estrutura cristalina das fases (a)  $\alpha$ , (b)  $\beta$ , e (c)  $\gamma$  do urânio. As esferas representam átomos de U e algumas direções são indicadas com os respectivos índices de Miller.

Uma das propriedades físicas da fase alfa que apresenta forte anisotropia é sua expansão térmica [35], como pode ser observado na Tabela 3. Verifica-se que o eixo  $b$  mostra um coeficiente de expansão térmica negativo. Na Figura 11 pode-se observar que enquanto o urânio aumenta de dimensões nas direções  $a$  e  $c$ , ele se contrai na direção  $b$ . Tal fato acarreta em uma instabilidade dimensional muito pronunciada para ciclagens térmicas [36, 37].

**Tabela 3:** Coeficientes de expansão térmica entre 25-125 °C da fase alfa [3].

Eixo	Direção	Coefficiente de expansão térmica ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$a$	[100]	$21,17 \times 10^{-6}$
$b$	[010]	$-1,50 \times 10^{-6}$
$c$	[001]	$23,20 \times 10^{-6}$



**Figura 11:** Coeficiente de dilatação térmica nas três direções da fase ortorrômbica (fase  $\alpha$ ) do urânio [16].

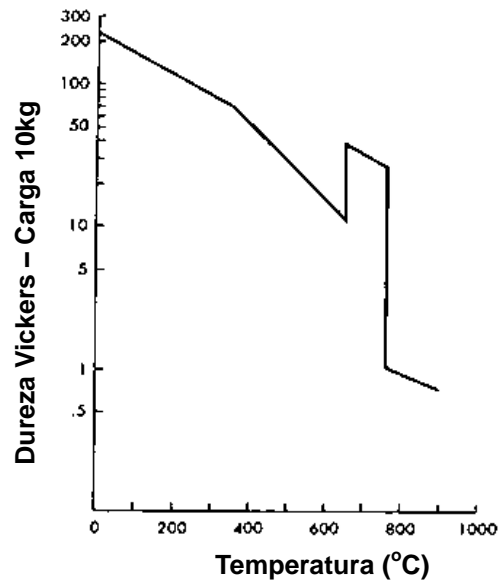
Pesquisas em literaturas [12, 38] dão conta de inchamento superior a 60% para urânio ciclado termicamente, dependendo do histórico de processamento do material (vide Figura 12).



**Figura 12:** Efeito da ciclagem térmica (850 ciclos) entre 50 °C e 600 °C no urânio  $\alpha$ . Barras de diâmetro de 25 mm e comprimentos iniciais iguais [39].

A fase alfa apresenta ductilidade suficiente e o urânio metálico é frequentemente deformado (a quente e a frio) no intervalo de temperaturas em que ela é estável.

A estrutura beta do urânio foi especificada primeiramente por Turker [40], que obteve uma indexação para grupo espacial de  $P4_2mm$  (baixa simetria). Com trinta átomos por célula unitária, a fase beta é frágil e, em geral, o urânio não é conformado plasticamente na faixa de temperaturas em que ela é estável. A Figura 13 a seguir mostra a grande variação na dureza ocasionada quando há a transição para a fase  $\beta$ .



**Figura 13:** Dureza do urânio em função da temperatura [41].

A estrutura gama do urânio foi detalhadamente estudada por Wilson e Rundle [42], utilizando câmaras de difração a quente. Esses autores também estudaram a estrutura cúbica obtida à temperatura ambiente em ligas de U-Mo e determinaram o parâmetro de rede para a estrutura cúbica pura, extrapolando a composição de Mo para zero, como sendo 0,347 nm. Com estrutura mais comum aos metais (2 átomos por célula unitária), essa fase apresenta alto grau de isotropia, daí surge sua importância tecnológica. A fase gama apresenta excelente ductilidade, mas infelizmente o metal se oxida rapidamente nas temperaturas em que ela é estável [41].

Do ponto de vista nuclear [34], o urânio deve ter baixos teores de contaminante de alta seção de choque para nêutrons térmicos, como B, Cd, Gd, Hf e Sm, não excedendo algumas dezenas de ppm. Já com relação à qualidade e fabricabilidade, existem limites para outros elementos, sendo os mais críticos Fe, Si, Al, Cu, C, N e O [3], seja pela formação de eutéticos de baixos pontos de fusão, pela fragilidade causada ou formação de inclusões. Urânio comercial tem em geral pureza de 99,9%, no qual 0,1% são impurezas distribuídas conforme a Tabela 4.



**Tabela 4:** Impurezas típicas permissíveis em urânio metálico destinado à fabricação de combustíveis nucleares [3].

CONTAMINANTE TÍPICO	TEORES TÍPICOS (ppm)
Carbono	400
Hidrogênio	1
Cloretos	5
Sílica	50
Nitrogênio	50
Ferro	50
Manganês	13
Boro	0,2 (máximo)
Cádmio	0,2 (máximo)
Cromo	20
Magnésio	5
Prata	1 (máximo)
Níquel	40

Atingir a exigência química também compõe um desafio na fabricação de combustível nuclear avançado. Dentro do país, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) possui experiência digna de menção com a rota tecnológica de obtenção de urânio via redução de  $UF_4$  com Mg, seguida de refino em forno à vácuo [43].

Na Tabela 5 procura-se sintetizar de maneira qualitativa as principais características, comportamentos e propriedades do urânio metálico. Esta tabela mostra que o processamento e a utilização do urânio metálico exigem alguns cuidados.

**Tabela 5:** Principais características, propriedades e comportamento do urânio metálico [16].

<b>Característica ou propriedade</b>	<b>Comportamento</b>
Estrutura cristalina	Complexa
Dilatação térmica	Varia conforme a direção cristalográfica
Transformações de fases	Causam variações bruscas de volume
Ciclagem térmica	Causa variação anisotrópica de dimensões, trincas e enrugamento da superfície
Oxidação e corrosão	Pouco resistente ao ar e água
Danos de radiação	Variação de dimensões, inchamento e queda de condutividade térmica
Processamento	Textura cristalográfica e fragilização

### 2.3 LIGAS DE URÂNIO

O urânio é um metal necessário para muitas aplicações de engenharia, principalmente devido às suas propriedades nucleares únicas. Algumas propriedades que restringem seu uso no estado puro foram mencionadas na seção anterior.

Adicionar elementos de liga ao urânio é a única forma eficaz de melhorar suas propriedades. Uma desejável solução aos problemas mencionados é desenvolver uma liga que: (1) seja rica em urânio para preservar suas propriedades nucleares, (2) resistente à corrosão, (3) capaz de ter suas propriedades alteradas via tratamento térmico e (4) possua estabilidade dimensional. A obtenção destas características depende em grande parte da estabilização da fase  $\gamma$  (estrutura cúbica de corpo centrado) em baixas temperaturas.

Há na literatura uma quantidade considerável de trabalhos sobre o desenvolvimento de ligas de urânio [44]. Os métodos de obtenção mais comuns relatados na literatura são: fusão via indução a vácuo e fusão a arco [34, 44]. A escolha da técnica é dependente do tipo de liga (ponto de fusão) e tendência de oxidação e segregação do elemento de adição. Essa etapa de fusão para produção em escala terá ainda de ser desenvolvida no Brasil. Existe alguma experiência nesta área na Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) [45].

O urânio obedece à maioria das regras que regem o comportamento de ligas seguidas pelos outros metais. As ligas de urânio podem ser categorizadas em quatro tipos de sistemas: (1) sistemas livres de componentes, (2) sistemas de alta miscibilidade com a fase  $\gamma$ , (3)

sistemas com baixa miscibilidade com a fase  $\gamma$  e formação de componente intermetálico, (4) e sistemas com não metais [46].

O sistema livre de componentes incluem sistemas com baixa miscibilidade. Elementos como o magnésio, cálcio, prata, tungstênio, cério, vanádio e cromo, integram esse grupo. A categoria de alta miscibilidade com a fase  $\gamma$  inclui elementos solúveis nesta fase em uma quantidade maior que 10% atômica. São incluídos aqui os elementos nióbio, háfnio, zircônio, molibdênio e titânio. Esses sistemas tendem a formar fases intermediárias que são metálicas e dúcteis o suficiente, não podendo, assim, serem consideradas como componentes intermetálicos. O sistema de baixa miscibilidade é caracterizado por baixa solubilidade em cada fase terminal. Esse grupo inclui alumínio, silício, ferro, manganês, e outros. Os sistemas não metálicos são compostos por algum componente não metálico como o carbono, hidrogênio, nitrogênio. Em concentrações residuais esses elementos tendem a permanecer em solução sólida na forma de intersticial, mas em alta concentração há a formação de precipitados com estrutura cristalina bem definida [47].

As primeiras ligas consideradas para desenvolvimento foram de sistemas binários que exibiam alto grau de solubilidade com a fase  $\gamma$ . Urânio-molibdênio, urânio-nióbio e urânio-zircônio foram os sistemas mais amplamente estudados, devido a suas possíveis aplicações como elementos combustíveis [44]. Entretanto, cada uma dessas ligas binárias possui alguma propriedade não desejável com respeito à aplicação de engenharia. Ligas do sistema U-Nb com fase  $\gamma$  retida, por exemplo, possuem baixo limite de escoamento [44, 48] e estão sujeitas à ruptura em aplicações sob alto carregamento; as ligas U-Mo com fase  $\gamma$  retida sofrem fratura frágil quando expostas a atmosferas com oxigênio [49]; e as ligas do sistema U-Zr sofre uma rápida taxa de decomposição da fase  $\gamma$  exigindo altos teores de elemento de liga, mas mesmo nestas composições é baixa a ductilidade destas ligas na temperatura ambiente. Todavia, foi relatado em muitos trabalhos que a adição do nióbio ao urânio além de estabilizar a fase  $\gamma$  melhora consideravelmente sua resistência à corrosão [50] e que o zircônio confere ao urânio boa estabilidade dimensional sob irradiação [51].

Devido aos fatos mencionados acima, ligas ternárias que podem possuir características combinadas dos sistemas binários passaram a ser objeto de estudo. Os sistemas ternários mais amplamente estudados foram os urânio-molibdênio-titânio, urânio-molibdênio-zircônio, urânio-molibdênio-nióbio e urânio-nióbio-zircônio [46].

A Tabela 6 a seguir apresenta algumas propriedades do urânio e ligas (binárias e ternárias) com a aplicação de diferentes tratamentos térmicos.

**Tabela 6:** Propriedades de ligas de urânio tratadas termicamente [44].

Liga / processo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Redução em área (%)	Resistência à corrosão	utilizada para aplicações que requerem
U puro (β temperado)	19,1	93 HRB	295	700	22	-	fraco	formas complexas, baixa resistência mecânica
U puro (α laminado)	19,1	94 HRB	270	720	31	-	fraco	folhas, tarugos, baixa resistência mecânica
U-0,75Ti (γ temperado)	18,6	36 HRC	650	1310	31	52	razoável	resistência mecânica moderada, alta ductilidade
U-0,75Ti (γ temperado envelhecido 380°C/6h)	18,6	42 HRC	965	1565	19	29	razoável	resistência mecânica alta, moderada ductilidade
U-0,75Ti (γ temperado envelhecido 480°C/6h)	18,6	52 HRC	1215	1660	<2	<2	razoável	máxima dureza, baixa ductilidade
U-2,0Mo (γ temperado envelhecido 550°C/5h)	18,5	34 HRC	675	1100	23	25	fraco	resistência mecânica moderada, baixa tensão residual
U-2,3Nb (γ temperado envelhecido 600°C/5h)	18,5	32 HRC	545	1060	28	33	razoável	resistência mecânica moderada, baixa tensão residual
U-4,5Nb (γ temperado envelhecido 260°C/16h)	17,9	42 HRC	900	1190	10	8	bom	resistência mecânica alta, moderada resistência à corrosão
U-6,0Nb (γ temperado)	17,3	82 HRB	160	825	31	34	excelente	resistência mecânica alta, elevada resistência à corrosão
U-10Mo (γ temperado)	16,3	28 HRC	900	930	9	30	excelente	resistência mecânica alta, elevada resistência à corrosão
U-7,5Nb-2,5Zr (γ temperado)	16,4	20 HRC	540	850	23	50	excelente	resistência mecânica alta, elevada resistência à corrosão e alta ductilidade

Observa-se que uma larga faixa de propriedades pode ser atingida por meio da adição de elementos de liga ao urânio e aplicação de tratamentos térmicos.

A Tabela 7 a seguir apresenta valores aproximados da secção microscópica de choque de absorção de diversos metais para nêutrons térmicos. Os elementos de liga que absorvem menos nêutrons térmicos são o zircônio e o nióbio. O molibdênio, que também é frequentemente utilizado como elemento de liga nas ligas de urânio, tem secção de choque maior que o dobro da secção de choque do nióbio.

**Tabela 7:** Secção de choque (em barns) de diversos elementos, para nêutrons térmicos.

<i>Elemento</i>	<i>Número atômico</i>	<i>Secção de choque</i>
Zr	40	0,184
Nb	41	1,15
Mo	42	2,6
Hf	72	104
Ta	73	20,6
W	74	18,3

Assim, considerando as ligas U-10Mo e U-7,5Nb-2,5Zr, apresentadas na Tabela 6 observamos que, para uma mesma quantidade de átomos de urânio, a liga composta pelos elementos Nb e Zr resulta em uma menor secção de choque total dos elementos de adição em relação ao Mo. Isto conseqüentemente propicia um combustível mais eficiente.

Do exposto acima, parece razoável que a liga de urânio selecionada para o elemento combustível monolítico seja do sistema U-Nb-Zr.

### 2.3.2 Sistemas binários U-Nb, U-Zr e Nb-Zr

A composição exata da liga selecionada para combustível nuclear depende principalmente do nível de enriquecimento isotópico utilizado e do projeto do reator. Uma faixa provável de composição (em % em massa) é U-5 a 9 %Nb- 3% Zr [52]. Por outro lado, além da absorção de nêutrons, as características (estrutura cristalina, estabilidade de fases, microestrutura, textura cristalográfica, comportamento mecânico e resistência à oxidação) da liga selecionada de urânio também tem grande importância.

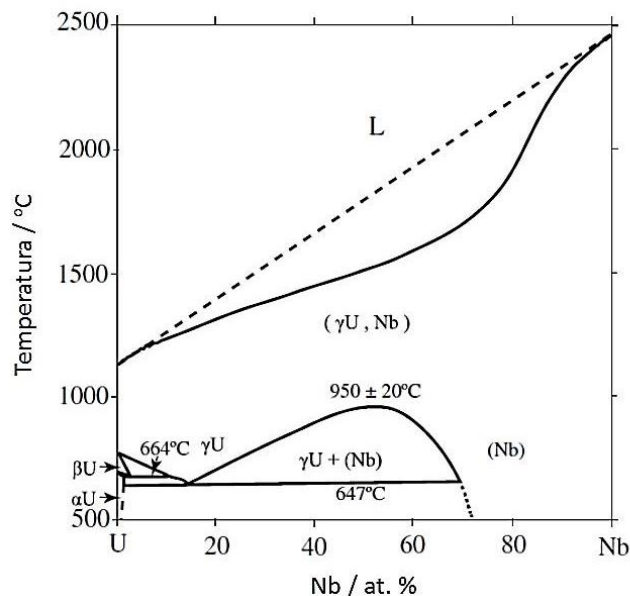
Neste ponto devem ser mencionados problemas de falta de informação publicada, principalmente de trabalhos recentes (publicados nos últimos 30 anos). A seleção da liga a ser utilizada seria enormemente facilitada, se um diagrama de equilíbrio ternário U-Nb-Zr confiável estivesse disponível na literatura. Os diagramas mais recentes e confiáveis encontrados na literatura são os binários U-Nb, U-Zr e Nb-Zr, e por tal motivo é apresentada aqui uma breve revisão destes diagramas.

O diagrama U-Nb, que é mostrado na Figura 14, exhibe total solubilidade acima 1050 °C. Em temperaturas mais baixas existe um domo de imiscibilidade, contendo as fases cúbicas

de corpo centrado rica em urânio ( $\gamma_1$ ) e ricas em nióbio ( $\gamma_3$ ). Uma decomposição monotetóide ocorre a 647 °C. A fase  $\beta$  do urânio é restrita a composições abaixo de 4% (em massa). Abaixo de 647 °C, as fases  $\alpha$  e  $\gamma_3$  coexistem.

A quantidade mínima de nióbio presente na fase de estrutura cúbica de corpo centrado varia de acordo com a taxa de resfriamento. Para taxas de resfriamento de 18 °C/s, o valor mínimo é de 4,9% e para taxas de resfriamento rápido é 4% [53]. Para taxas de resfriamento lento, em condições de equilíbrio, há decomposição da fase  $\gamma$  em  $\alpha$  e  $\gamma_3$ . Os limites do domo de imiscibilidade (10 a 50% em massa de nióbio) não são afetados para concentrações de oxigênio de até 1000 ppm.

Para reter a fase  $\gamma$  em temperaturas mais baixas, pode ser aplicado um tratamento térmico de homogeneização na região de  $\gamma$ , seguido de têmpera na temperatura ambiente, gerando assim uma solução sólida supersaturada [54]. O aumento na porcentagem de nióbio inserido na estrutura do urânio gera um aumento na proporção de fase  $\gamma$  retida durante a têmpera, já que a adição de nióbio no urânio estabiliza a fase gama em concentrações acima de 10% em massa de nióbio, além de propiciar melhora na resistência à corrosão do urânio metálico. Posteriormente ao tratamento térmico para retenção de fase  $\gamma$ , é possível fazer um tratamento térmico de envelhecimento de maneira a adequar as propriedades mecânicas a uma aplicação particular.

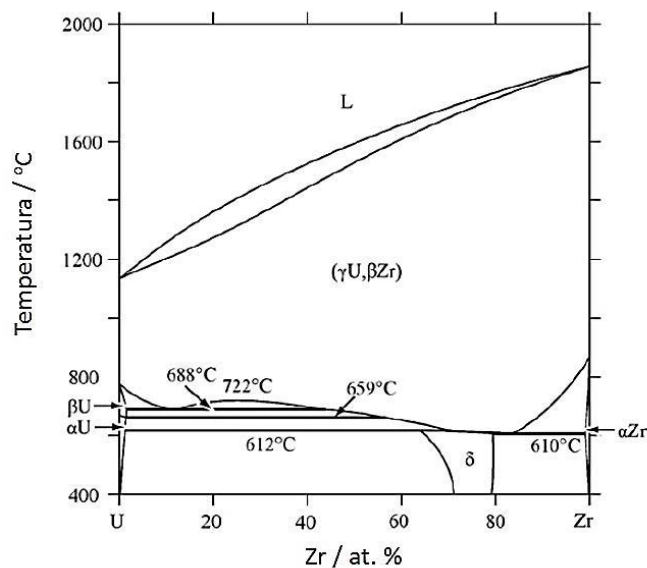


**Figura 14:** Diagrama binário U-Nb [55].

O diagrama binário U-Zr é mostrado na Figura 15. O diagrama revela que, com a adição de zircônio ao urânio, a fase cúbica de corpo centrado ( $\gamma$ ) fica estável em temperaturas mais baixas. Esse sistema também exibe total solubilidade em alta temperatura.

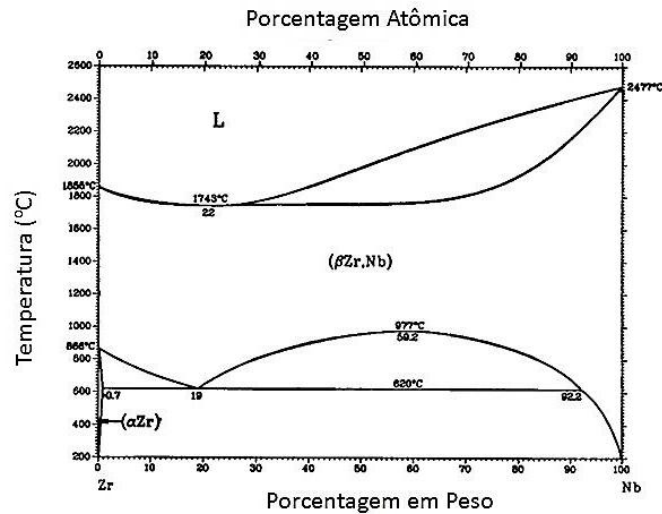
No diagrama, é possível observar que no sistema U-Zr  $\gamma_1$  sofre uma decomposição monotetóide a 688 °C e há uma decomposição eutetóide da fase  $\beta$  a 659 °C. A solubilidade do zircônio nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  do urânio são de, respectivamente, 0,2% a 662 °C e 0,41% a 693 °C. A solubilidade máxima do urânio na estrutura hexagonal do zircônio é de aproximadamente 0,8% em massa [46].

Existe somente uma fase intermetálica  $\delta$  formada para temperaturas abaixo de 612 °C por uma reação peritetóide  $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \delta$  de composição nominal  $UZr_2$ . A fase  $\delta$  possui estrutura hexagonal de grupo espacial  $P6/mmm$ , sua composição varia na faixa de 42,5% - 57,5% Zr para temperaturas de 400 °C, como pode ser visto no diagrama de fases.



**Figura 15:** Diagrama binário U-Zr [56].

O terceiro diagrama binário de interesse para este trabalho é o Nb-Zr, que é mostrado na Figura 16 abaixo. Como pode ser visto na Figura 16, o sistema Nb-Zr apresenta temperaturas de fusão elevadas e uma vasta região de solução sólida do nióbio na fase  $\beta Zr$  (cúbica de corpo centrado). Em baixas temperaturas há um domo de imiscibilidade localizado na faixa de 19% a 92,2% em massa de nióbio, onde a fase cúbica decompõe-se em duas outras fases de mesma estrutura.



**Figura 16:** Diagrama binário Nb-Zr [57].

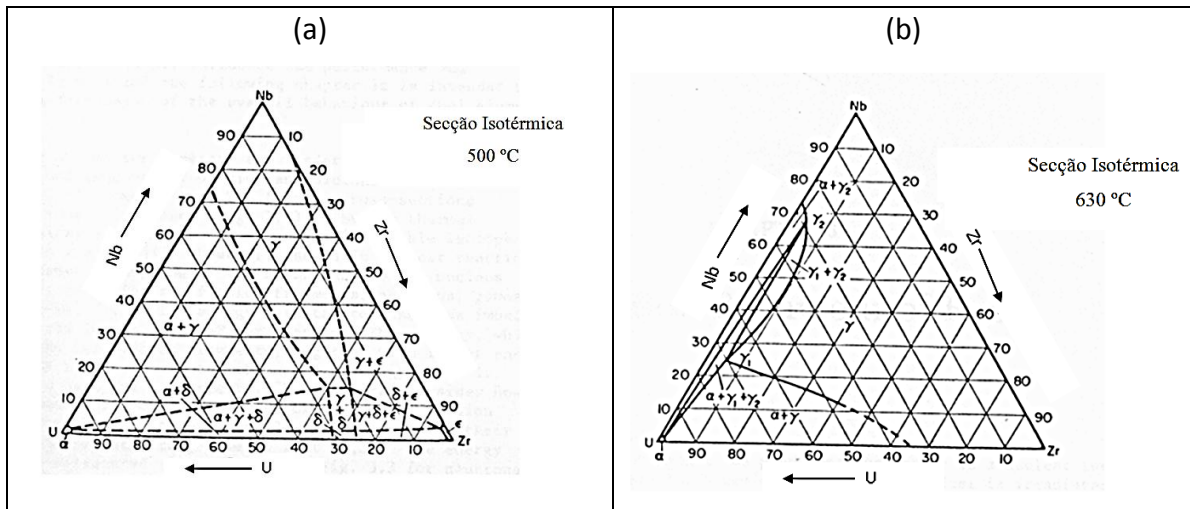
Nota-se que os três sistemas binários que limitam o prisma do diagrama ternário U-Nb-Zr exibem completa solubilidade em altas temperaturas. Além disto, em todos os três sistemas há várias transformações de fase que resultam na decomposição da fase  $\gamma$  do urânio em temperaturas mais baixas. Esses diagramas mostram, por exemplo, que ligas do sistema U-Nb-Zr contendo cerca de 90% de urânio, embora apresentem a fase  $\gamma$  do urânio estável acima de 700 °C, irão sofrer várias transformações de fases de decomposição da fase  $\gamma$  em temperaturas mais baixas.

### 2.3.3 Sistema ternário urânio-nióbio-zircônio

O sistema ternário U-Nb-Zr exibe completa solubilidade da fase gama em alta temperatura [53]. A adição de ambos os elementos nióbio e zircônio estabiliza a fase  $\gamma$  em baixas temperaturas. De fato, quando a porcentagem atômica de zircônio mais nióbio está na faixa de 50 a 80%, a fase  $\gamma$  é muito estável para temperaturas abaixo de 500 °C.

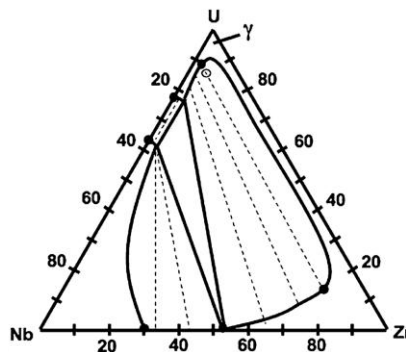
A sequência de transformações de fase em um sistema ternário pode ser melhor demonstrada através de uma série cortes isotérmicos. Os cortes isotérmicos a 630 °C e 500 °C são apresentados a seguir.





**Figura 17:** Cortes isotérmicos do diagrama ternário U-Nb-Zr (% atômica): (a) 500 °C; (b) 630 °C [58].

Os cortes isotérmicos do diagrama ternário U-Nb-Zr disponíveis na literatura são bastante antigos. Um corte isotérmico a 950 °C foi estimado recentemente [59] e é apresentado na Figura 18 a seguir.



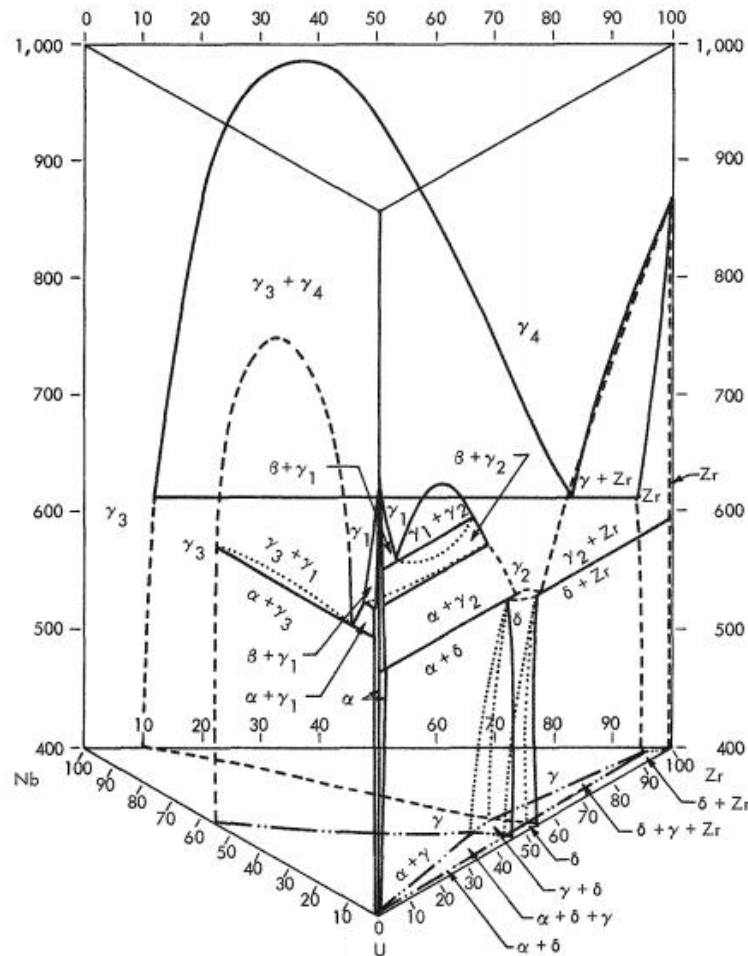
**Figura 18:** Corte isotérmico a 950 °C estimado do diagrama ternário U-Nb-Zr. Os círculos preenchidos representam fronteiras de equilíbrio dos diagramas binários e o círculo aberto identifica a composição U-10Nb-4Zr [59].

Entretanto, esse corte apresenta muitas divergências com a literatura [53]. Podemos citar como exemplo o fato de ele não exibir um campo monofásico da fase  $\gamma$  e ainda prever um campo de estabilidade de três fases.

Uma característica desses sistemas de alta miscibilidade com a fase  $\gamma$  do urânio é a existência de domos de imiscibilidade contendo duas diferentes composições da fase  $\gamma$  ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$

ou  $\gamma_3$ ). A partir das seções isotérmicas mencionadas acima, podemos ver que uma pequena quantidade de um terceiro elemento de liga faz com que o gap se feche convergindo as duas fases em simples  $\gamma$ .

Uma vista isométrica da junção dos três diagramas binários limites é apresentada na Figura 19.



**Figura 19:** Vista isométrica do sistema U-Nb-Zr [53].

Muitas fases observadas no sistema U-Nb-Zr são fases metaestáveis ou de transição. Fases metaestáveis são definidas como fases que mantêm temporariamente sua existência embora elas possuam uma alta energia livre de Gibbs comparada à fase de equilíbrio. As fases de transição possuem uma energia mais baixa que a inicial, porém maior que a da forma estável [60]. Assim, além das três formas alotrópicas do urânio, as ligas do sistema U-Nb-Zr, quando submetidas à temperatura a partir do campo de estabilidade  $\gamma$  ou subsequente

envelhecimento, apresentam transição de  $\gamma$  para uma variedade de fases metaestáveis provenientes de mecanismos martensíticos ou difusionais [46].

Dentre as fases metaestáveis podem ser mencionadas as seguintes:  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\gamma^o$  e  $\gamma^s$ . As duas primeiras têm estrutura ortorrômbica e monoclinica, respectivamente, como consequência de transformações martensíticas da fase  $\gamma$  de equilíbrio, através de mecanismo de cisalhamento no plano  $\{112\}$  na direção  $\langle 111 \rangle$  [61]. As duas últimas,  $\gamma^o$  e  $\gamma^s$ , são descritas como estruturas modificadas de  $\gamma$ , geradas a partir de pequenos deslocamentos atômicos [62]. A fase de transição  $\gamma^o$  é descrita como estrutura tetragonal de base centrada, pertencente ao grupo espacial P4/nmm, com um parâmetro de rede  $a_{\gamma^o} \approx 2a_\gamma$  e uma relação de  $(c/a)_{\gamma^o}$  ligeiramente menor que  $\frac{1}{2}$ . Já a estrutura de transição  $\gamma^s$ , formada na têmpera de  $\gamma$ , apresenta uma estrutura cúbica, de grupo espacial I-43m, com um parâmetro de rede aproximado de  $a_{\gamma^s} \approx 2a_\gamma$ . Esta estrutura pode ser descrita como uma supercélula com oito células unitárias da fase  $\gamma$ , na qual os átomos no centro de cada célula possuem deslocamento na direção  $\langle 100 \rangle$ . A similaridade desta fase metaestável com a estrutura  $\gamma$  de equilíbrio a torna de especial interesse tecnológico.

As Tabela 8 e 9 a seguir apresentam respectivamente as nomenclaturas da fase  $\gamma$  e fases metaestáveis do sistema ternário U-Nb-Zr.

**Tabela 8:** Nomenclaturas da fase  $\gamma$  nos sistema U-Nb, U-Zr e U-Nb-Zr.

Sistema	$\gamma$ rico em U	$\gamma$ rico em Nb	$\gamma$ rico em Zr
U-Nb	$\gamma_1$	$\gamma_2$	-
U-Zr	$\gamma_1$	-	$\gamma_2$
U-Nb-Zr	$\gamma_1$	$\gamma_3$	$\gamma_2$

**Tabela 9:** Nomenclaturas das fases no sistema U-Nb-Zr.

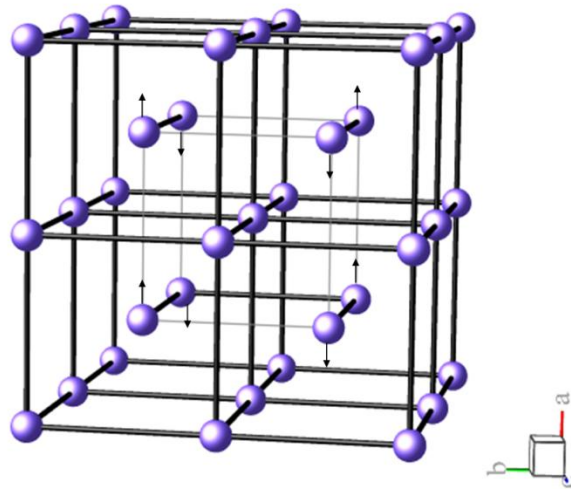
Nome da Fase	Estrutura Cristalina	Observações
$\alpha$	Ortorrômbica	Fase estável.
$\alpha'$	Tetragonal	Fase transição.
$\alpha''$	Monoclínica	Fase transição $\alpha$ precipitada pelo envelhecimento de $\gamma^0$ .
$\gamma^s$	Cúbica	Fase retida pela têmpera de $\gamma$ , possui estrutura cúbica de corpo de centrado com átomos levemente deslocados.
$\gamma^0$	Tetragonal	Fase transição $\gamma$ produzida pelo envelhecimento de $\gamma^s$ .

A partir do estudo desse sistema ternário, no canto rico em urânio, uma liga ternária de composição U-7,5Nb-2,5Zr (% em massa) foi desenvolvida. Esta liga parece fornecer um bom compromisso entre resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência à corrosão e ductilidade com a fase  $\gamma$  estabilizada na temperatura ambiente (vide Tabela 6).

#### 2.3.4 Composição ternária U-7,5Nb-2,5Zr

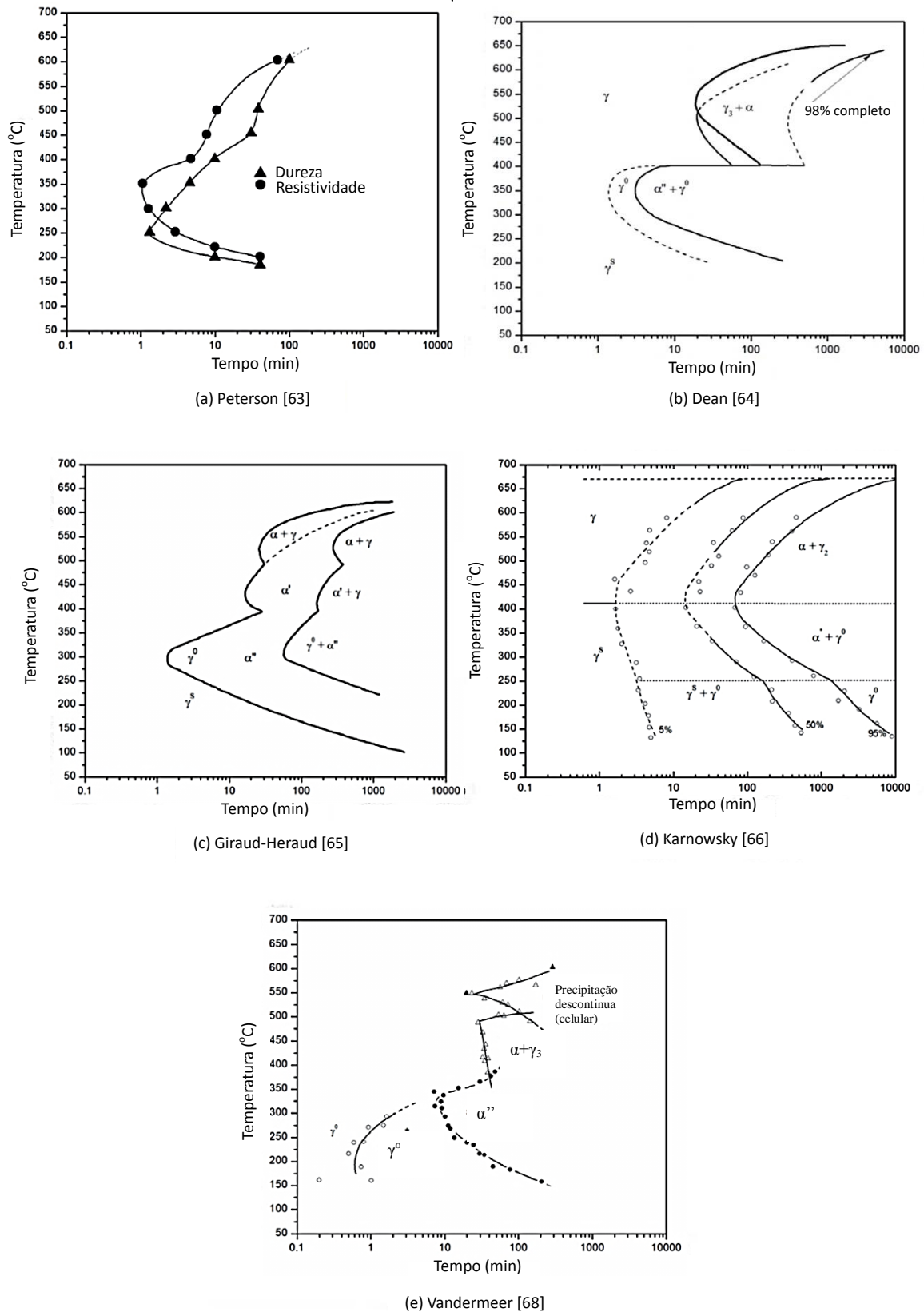
Para o sistema ternário U-Nb-Zr a composição U-7,5Nb-2,5Zr (*Mulberry alloy*) é a que recebeu o maior volume de estudos nas últimas décadas [11].

De acordo com Yakel [62], uma estrutura realmente cúbica de corpo centrado não pode ser retida via têmpera para a liga U-7,5%Nb-2,5%Zr (% em massa), mas uma estrutura de transição  $\gamma^s$  é formada. Essa estrutura é descrita como oito células unitárias de  $\gamma$  na qual os átomos do centro estão levemente deslocados na direção [100]. A Figura 20, apresentada a seguir, ilustra tal estrutura.



**Figura 20:** Estrutura cristalina célula unitária  $\gamma^s$  obtida por têmpera de  $\gamma$  na liga U-7,5%Nb-2,5%Zr. Átomos centrais levemente deslocados na direção [100].

Diferentes diagramas Tempo-Transformação-Temperatura foram determinados para essa composição (Figura 21), nos quais é possível visualizar as transformações que ocorrerão durante o processamento dessa liga.



**Figura 21:** Diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) para a liga U-7,5Nb-2,5Zr (em ordem cronológica) determinados com auxílio das de diferentes técnicas.

O primeiro estudo para determinar o diagrama TTT da liga U-7,5Nb-2,5Zr foi realizado por Peterson e co-autor em 1964 [63], como mostra a Figura 21a. Esses autores determinaram a curva utilizando duas técnicas principais; dureza rockell e resistividade elétrica.

Mais tarde, em 1969, Dean [64] fez alguns progressos na determinação do diagrama TTT usando técnicas metalográficas e teste de dureza Vickers para a quantificação de fases. Alguns anos mais tarde, de forma independente e simultânea Giraud-Heraud [65] e Karnouwsky [66] determinaram outros dois diagramas. A curva de Giraud-Heraud, diferentemente do diagrama de Karnouwsky, parece ser uma melhoria do diagrama obtido por Dean, como pode ser observado na Figura 21.

Além da determinação da curva TTT, Karnouwsky [66] estudou também a cinética de transformação de fase com auxílio da equação de Johnson-Mehl-Avrani-Kolmogorov (JMAK) [67] e determinou o coeficiente  $n$  da equação variando de 2 a  $2/3$  para temperaturas entre 260 a 410 °C, o que indica que a transformação nessa faixa de temperatura é controlada por mais de um mecanismo. Uma investigação da cinética de transformação de fase, com base na equação de JMAK, também foi realizada por Vandermeer [68] cujo diagrama TTT é apresentado na Figura 21e. Este autor introduziu uma inovação adicionando uma quarta etapa (alta temperatura) de transformação ao diagrama TTT.

O estado atual no desenvolvimento de diagramas TTT da liga U-7,5Nb-2,5Zr ainda tem muitas lacunas e, portanto, são necessários estudos paramétricos para melhorar a quantificação de diagramas cinéticos. Já existe um consenso razoável sobre a identificação das fases presentes na região superior da curva TTT, na faixa de temperatura de 400 °C a 650 °C. Mas, no intervalo de 100 a 400 °C, persistem divergências sobre a identificação e a caracterização metalográfica no que diz respeito à presença da fase  $\alpha''$ . Conforme relatado na literatura, essas divergências podem ser devidas a dificuldades experimentais para revelar a estrutura bainítica dessa fase.

Dos diagramas TTT relatados na literatura pode-se concluir que a liga U-7,5Nb-2,5Zr apresenta fase  $\gamma$  estável apenas acima de 650 °C. Quando resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, a fase  $\gamma$  se transforma na fase metaestável  $\gamma^s$ , que se decompõe em  $\gamma^o$  e mais tarde em  $\alpha''$ , com o nariz das curvas em C situado por volta de 350 °C. Em temperaturas mais elevadas há outro conjunto de curvas em C de decomposição da fase  $\gamma$  ou fase  $\gamma^s$ , com nariz entre 490 e 540 °C, nas fases  $\gamma_3$  (rica em Nb) e  $\alpha$ .

Conclui-se assim que a liga de urânio utilizada para preparação de combustível nuclear tipo placa monolítico fatalmente apresentará alguma instabilidade microestrutural durante o seu processamento termomecânico.

## **2.4 DIFUSÃO NO SISTEMA U-Nb-Zr**

Na presente tese de doutorado, como visto nas seções anteriores, os estados de equilíbrio e não-equilíbrio, assim como a cinética de transformação de fases desempenham um papel de grande importância. O quão rápido o equilíbrio será atingido por um sistema pode ser avaliado pelos parâmetros de difusão. Desta forma julgou-se necessário realizar uma revisão sobre os dados de difusão disponíveis na literatura, referentes aos principais elementos de liga (Nb e Zr) no urânio. Neste item serão apresentados sucintamente os dados encontrados na literatura, sem entrar em detalhes sobre a teoria de difusão no estado sólido.

### **2.4.1 Difusão em sistemas com urânio**

A difusão no estado sólido é importante em muitos aspectos do projeto do combustível nuclear e do desempenho de um reator. Por exemplo, na interação das partículas dispersas na matriz ou no caso do elemento monolítico com o revestimento (liga de zircônio - *Zircaloy*), a expectativa de vida do elemento combustível pode ser limitada pela velocidade de difusão. Produtos de fissão formados no combustível podem se difundir formando aglomerados ou até mesmo se difundir para fora do combustível contaminando o fluido refrigerante.

De um ponto de vista mais fundamental, a compreensão do sistema de liga que compõe o combustível nuclear é fortemente ligada aos parâmetros de difusão, pois fenômenos como a precipitação, ou outras transformações de fases como, por exemplo, a decomposição da fase  $\gamma$ , requerem a formação de um núcleo da fase de equilíbrio, tais como  $\alpha$ -U,  $\beta$ -U e  $\delta$  ( $UZr_2$ ). Os núcleos formam-se heterogeneamente em defeitos cristalinos, especialmente nos contornos de grão. A nucleação é um processo termicamente ativado e como tal é regido pelo mecanismo de difusão atômica.

Infelizmente, existem poucos estudos direcionados especificamente para a difusão em sistemas de urânio. Os trabalhos muitas vezes foram direcionados para a resolução de problemas práticos e em geral são relativamente antigos, grande parte deles publicada na



década de 60. Quando se busca dados com relação a um sistema tão específico como um ternário U-Nb-Zr, a literatura é ainda mais escassa [69]. Um fator que contribui para tal escassez é a dificuldade na preparação de amostras. A preparação de pares de difusão contendo urânio é dificultada pela alta reatividade deste metal, particularmente com oxigênio e nitrogênio. Urânio que tenha sido exposto ao ar tende a formar uma película de óxido em sua superfície, a qual deve ser cuidadosamente removida para que possa ocorrer a difusão. Além disso, os pares de difusão contendo urânio devem ser protegidos durante todo o recozimento, com auxílio de atmosfera inerte, envelopamento ou *getters*, o que dificulta ainda mais os procedimentos experimentais.

A maioria de sistemas à base de urânio estudada foi com metais com solubilidade limitada e sistemas que apresentam fases intermetálicas [41]. Como essas fases intermetálicas podem ser observadas metalograficamente, tornou-se comum na literatura medir a taxa de crescimento destas fases e apresentá-la como taxa de difusão. A terminologia é pouco precisa e para evitar que a leitura torne-se confusa será descrito claramente aqui o parâmetro medido para estabelecer a difusão em cada trabalho consultado. Medidas da velocidade de migração da interface das fases intermetálicas são chamadas na literatura de taxa de penetração da fase intermetálica, em vez de taxa de difusão. Tais dados têm um valor prático para estimar a difusão, desde que se recorde que alguns átomos difundem-se à frente da interface visível. A taxa de mudança na largura da fase visível é denominada taxa de crescimento.

Em muitos processos metalúrgicos que dependem da temperatura e cuja efetivação depende da superação de uma barreira energética o crescimento e penetração de uma fase intermetálica em sistemas de urânio em geral é descrito na literatura pela equação:

$$x^2/t = D_0 e^{(-Q/RT)} \quad (1)$$

Onde  $x$  é a distância de difusão;  $D_0$  é a constante de difusão;  $Q$  é a energia de ativação da reação;  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  é a temperatura absoluta; e  $t$  é o tempo.

Embora a equação acima tenha a mesma forma da equação clássica de Arrhenius, deve-se ter em mente que os parâmetros não têm necessariamente o mesmo significado físico, dependendo do que foi medido durante os experimentos de difusão.

As seções apresentadas a seguir dividem esta revisão da literatura nos subsistemas de interesse para esta tese de doutorado e são apresentados na seguinte sequência: sistema urânio-zircônio, sistema urânio-nióbio e valores de autodifusão do urânio.

### 2.4.2 Sistema urânio-zircônio

Devido à sua grande importância tecnológica, muitos estudos foram realizados sobre o sistema U-Zr [41, 70]. A interdifusão no sistema binário U-Zr foi estudada de duas formas. Na primeira, pares de difusão de ligas Zr-14%U (% em massa) e zircônio foram submetidos a ensaios na faixa de temperaturas de 593-1036 °C, sendo retiradas amostras a cada 0,002 polegadas (0,0508 mm) de espessura, paralelas à interface de difusão. Cada camada foi analisada para o urânio, por atividade radioativa [2]. Duas taxas distintas de difusão foram encontradas, dependendo se a temperatura de recozimento situava-se na fase beta ou alfa do zircônio, e puderam ser determinadas as constantes apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10:** Constantes do coeficiente de difusão do Zr em  $\gamma$ -U obtidas com técnica de contagem de atividade radioativa.

	> 864 °C	< 864 °C
Q (cal/mol)	47000	15000
$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	0,46	$3,75 \times 10^{-8}$

O segundo tipo de estudo da interdifusão no sistema U-Zr foi, como em muitos outros sistemas de urânio, em verdade um estudo do crescimento de uma fase intermetálica. Em 1954, Mashs e Disselhorst [71] obtiveram uma expressão para o crescimento da fase intermetálica  $\delta$  (UZr<sub>2</sub>) na interdifusão do urânio com um revestimento de zircônio na faixa de temperaturas de 300 °C a 1050 °C. Os resultados da análise metalográfica forneceram as constantes apresentadas na Tabela 11.

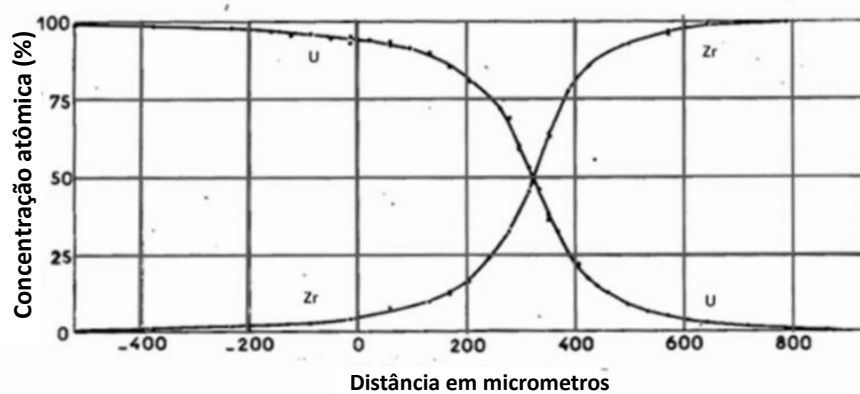
**Tabela 11:** Constantes do coeficiente de difusão do Zr em  $\gamma$ -U obtidas com a técnica de medição do crescimento de fases intermetálica.

	> 600 °C	< 600 °C
Q (cal/mol)	44325	8800
$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	0,53	$4,7 \times 10^{-12}$

A maioria dos experimentos realizados acima de 600 °C foi efetuada onde não há formação de fase intermetálica, através do uso de marcadores e concordam bem com os dados

verdadeiros de difusão obtidos pelo primeiro método. Abaixo de 600 °C, os dados distanciam-se dos obtidos por atividade radioativa, pois foram tomados com base apenas no crescimento de uma fase intermetálica. Essa é uma ressalva que deve ser feita neste trabalho. Ao consultar a literatura referente à difusão em sistemas de urânio deve-se atentar para o que realmente foi medido, pois há uma significativa diferença entre os valores obtidos por métodos diferentes.

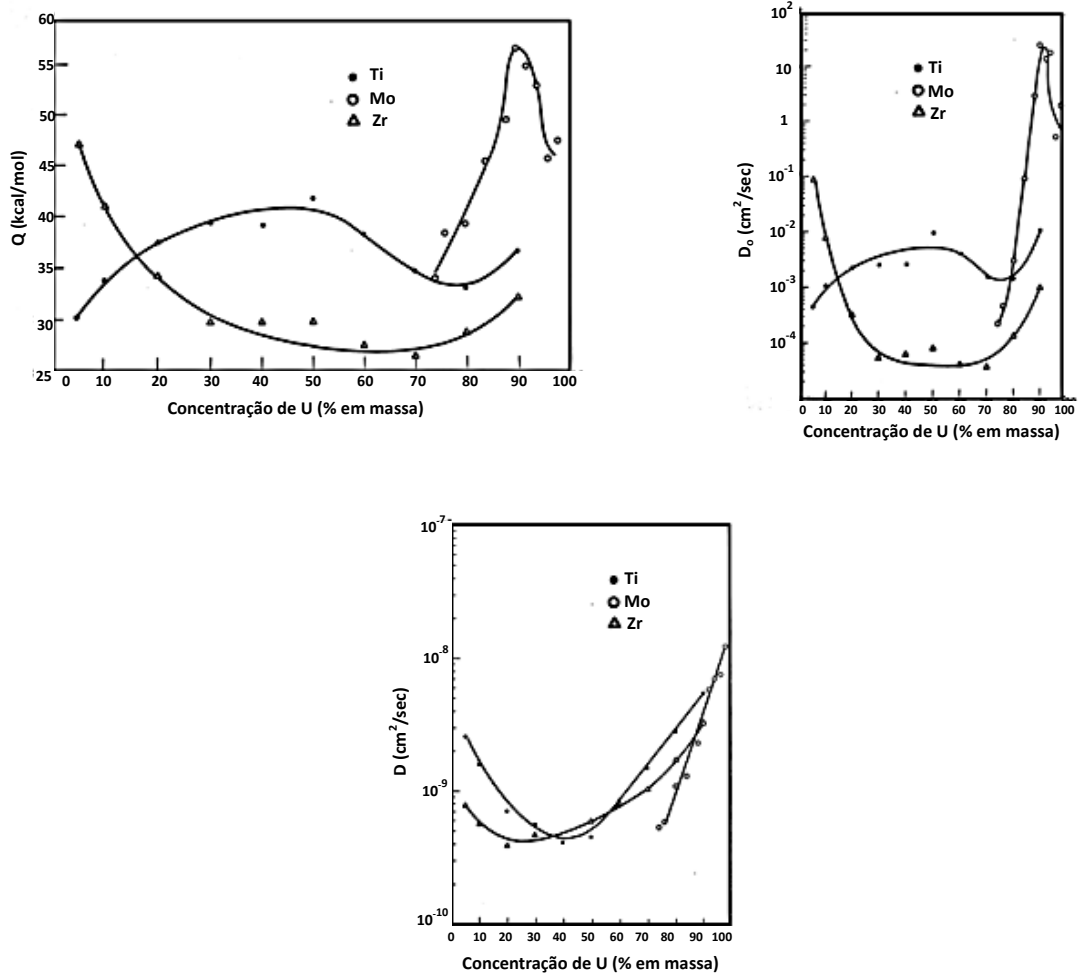
A variação da concentração com a distância da interface de difusão para a temperatura de 1000 °C e tempo de 48 horas obtida por Adda e Philibert [72] é mostrada na Figura 22 a abaixo.



**Figura 22:** Mudança da concentração próximo à interface de um par de difusão U-Zr na temperatura de 1000 °C por 48 horas.

O gráfico da Figura 22 auxilia na previsão de distâncias de difusão atingidas nessa temperatura, a qual é comumente usada em tratamento de homogeneização dessas ligas.

A energia de ativação, o coeficiente de difusão ( $D$ ) e a constante de difusão ( $D_0$ ) são fortemente dependentes da concentração para esse sistema de liga (vide Figura 23) [73-75].



**Figura 23:** Dependência com a concentração dos parâmetros de (a)  $Q$  energia de ativação; (b)  $D_0$  constante de difusão; (c)  $D$  coeficiente de difusão.

Pode-se observar na Figura 23 que  $D$  aumenta fortemente com a concentração de urânio para composições ricas nesse elemento. Também é observada a movimentação de marcadores (*efeito Kirkendall*) no sistema urânio-zircônio durante a difusão na fase  $\gamma$ -U, evidenciando que o mecanismo pelo qual ocorre a difusão nesse sistema é o de movimentação de lacunas [70]. Nesses experimentos, os marcadores moveram-se sempre na direção do urânio, indicando que o coeficiente de interdifusão do urânio é maior que o do zircônio. Mais tarde, Adda, Mairy e Andreu [76] descobriram que a direção do movimento do marcador sofre uma inversão para composições próximas a 5% U (% atômica).

### 2.4.3 Sistema urânio-nióbio

A ocorrência do *efeito Kirkendall* no sistema U-Nb [77] mostra que a difusão neste sistema ocorre também pelo mecanismo de movimentação de lacunas.

Poucas são as referências disponíveis para a difusão nesse sistema por não possuir uma importância tecnológica tão grande quanto o sistema U-Zr, muito associado ao comportamento combustível-revestimento. Todavia, os trabalhos disponíveis como o de Peterson e Rothman [78] e Peterson e Ogilvie [77] mostram uma concordância razoável. Os valores encontrados para o coeficiente de difusão do nióbio na fase  $\gamma$ -U com a variação da temperatura seguem a equação abaixo:

$$D_{\gamma}^{\text{Nb}} = 4,87 \times 10^{-2} \exp(-39650/RT) \quad (2)$$

Com Q em cal/mol e  $D_0$  em  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

A difusão do nióbio no urânio é caracterizada por relativa alta energia de ativação. Conforme relatado por Adda [79], a adição do nióbio desacelera a autodifusão do urânio contribuindo assim para que as transformações de fase ocorram mais lentamente, disto decorre parte de sua importância tecnológica como elemento de liga.

### 2.4.4 Autodifusão

O estudo da autodifusão do urânio foi iniciado para a fase gama [80-82] e posteriormente estendido para as fases beta e alfa [83, 84].

Os valores disponíveis na literatura para a autodifusão na fase gama mostram boa concordância entre si [80, 82, 85], como demonstra as equações apresentadas a seguir:

$$D_{\gamma} = 1,9 \times 10^{-3} \exp(-26700/RT) \quad (780-1080 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (3)$$

$$D_{\gamma} = 1,8 \times 10^{-3} \exp(-27500/RT) \quad (800-1050 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (4)$$

Com Q em cal/mol e  $D_0$  em  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Essa coerência entre os resultados indica que a difusão no volume predomina para a fase  $\gamma$ . A constante de difusão  $D_0$  e a energia de ativação de Q eram bastante diferentes do

esperado pela teoria de difusão por lacunas, o que indicava um mecanismo diferente para a autodifusão dessa fase. Foi sugerido [80] que a autodifusão na fase  $\gamma$  ocorresse pelo mecanismo de anéis [86] (mecanismo considerado para difusão até meados de 1950). Entretanto, a contradição dessa hipótese e o *efeito Kirkendall* (encontrado na difusão de sistemas de ligas de urânio) [73-75] era difícil de eliminar.

A autodifusão na fase  $\beta$  é bastante lenta [70], a faixa de valores do parâmetro D situa-se entre  $2 \times 10^{-12}$  e  $3 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [70]. Mesmo em altas temperaturas de fase  $\beta$ , o gráfico  $\log C$  versus  $X^2$  é curvo, indicando que autodifusão nesta fase não ocorre de forma isotrópica no volume [87].

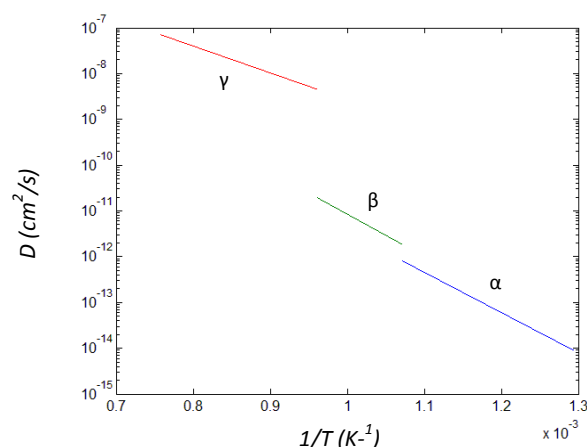
Os valores encontrados na literatura para o coeficiente de autodifusão das fases beta [88] e alfa [85], com a variação da temperatura, seguem as equações abaixo:

$$D_{\beta} = 1,35 \times 10^{-2} \exp(-42000/RT) \quad (5)$$

$$D_{\alpha} = 2 \times 10^{-3} \exp(-40000/RT) \quad (6)$$

Com Q em cal/mol e  $D_0$  em  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

O urânio apresenta uma grande descontinuidade nos valores do coeficiente de difusão (D) devido às suas transformações alotrópicas. O gráfico apresentado na Figura 24, a seguir, evidencia essa descontinuidade.



**Figura 24:** Autodifusão no urânio. Gráfico logarítmico do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura para as três formas alotrópicas de U, equações 3, 5 e 6.

A grande mudança do coeficiente de autodifusão existente para a transformação  $\beta \rightarrow \gamma$  é devida à presença de ligações covalentes na estrutura tetragonal complexa [89], as quais deixam de existir ou diminuem de intensidade na estrutura cúbica.

A estrutura alfa do urânio mostra uma marcante anisotropia nas propriedades físicas como visto na seção 2.2, o que é resultado de sua estrutura pouco simétrica que consiste em uma sobreposição de planos enrugados. É de se esperar que tal anisotropia marcante ocorra também para o processo de autodifusão. Entretanto, Renick e Seigle [90] verificaram (utilizando um monocristal alfa, técnica de contagem de atividade radioativa, e temperatura de 640°C) que essa anisotropia não ocorre de modo marcante como mostram os valores abaixo.

$$\begin{aligned} D_{[100]} &= 1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_{[010]} &= 0,72 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s} \\ D_{[001]} &= 0,66 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Uma vez que o erro experimental relatado no trabalho para essas medidas é de até um fator de dois, era difícil afirmar como a difusão poderia ser realmente anisotrópica na fase alfa do urânio, mas a ausência de anisotropia significativa foi confirmada posteriormente pelo trabalho de Adda [70]. Entretanto, a técnica de contagem de atividade radioativa não fornece nenhuma informação sobre a difusão ocorrer predominantemente no volume ou ao longo de defeito cristalinos, tais como contornos de grão e discordâncias. É possível que a difusão no volume seja altamente anisotrópica, mas tal fato seja completamente mascarado por difusão isotrópica ao longo de imperfeições. É desejável a obtenção de dados mais precisos sobre a autodifusão na fase alfa do urânio, entretanto, as dificuldades experimentais são grandes já que os valores do coeficiente de difusão dessa fase são muito pequenos (ordem de  $10^{-14}$ ).

De um ponto de vista de engenharia, pode-se dizer que a autodifusão no urânio alfa é bastante lenta. Outras referências [70] de difusão do ouro, por exemplo, na estrutura  $\alpha$ -U em temperaturas próximas a transição  $\alpha \rightarrow \beta$  obtiveram valores pequenos de D na faixa  $10^{-14}$  a  $10^{-12}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

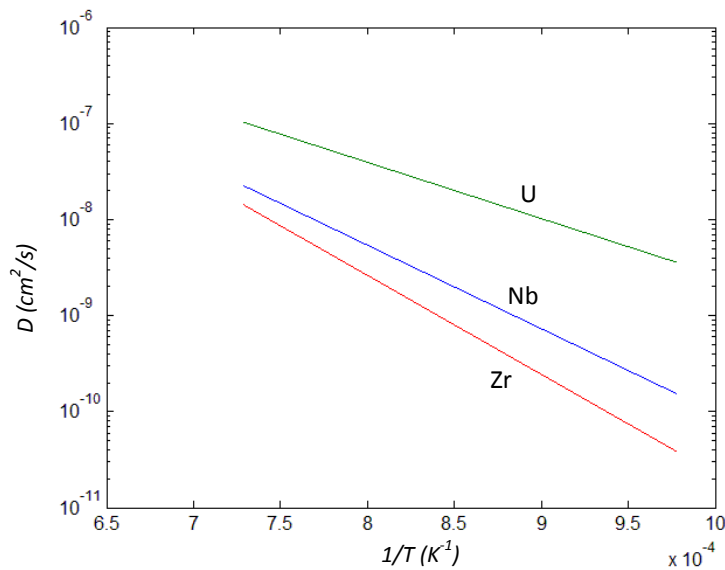
Dados da difusão de várias impurezas na fase  $\gamma$ -U são apresentados na Tabela 12. O conhecimento desses valores representa um importante dado para projeto de liga para combustíveis avançados.

**Tabela 12:** Coeficiente de difusão e energia de ativação de impurezas em  $\gamma$ -U [70].

Elemento	Fe	Cr	Si	Ni	Sr	La	Au
$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	1,3	0,7	20	$2,5 \times 10^2$	2,38	$1,17 \times 10^2$	$4,86 \times 10^{-3}$
Q (kcal/mol)	32	34	45	46	47	55,7	30,4
Método utilizado	Crescimento de fase intermetálica						Contagem atividade radioativa

Os valores dos coeficientes de inter-difusão dos elementos Fe, Cr, Si, Ni e La são maiores que o valor de autodifusão do urânio na fase  $\gamma$  em cerca de uma ordem de grandeza, por esta razão uma especial atenção deve ser dada a essas impurezas durante o projeto de ligas.

Finalmente, é apresentado na Figura 25 a seguir um gráfico tipo *Arrhenius* comparativo para o coeficiente de difusão na fase  $\gamma$  do urânio dos elementos Nb, Zr e U. Observa-se que o elemento Zr terá a menor mobilidade na fase  $\gamma$  do urânio.

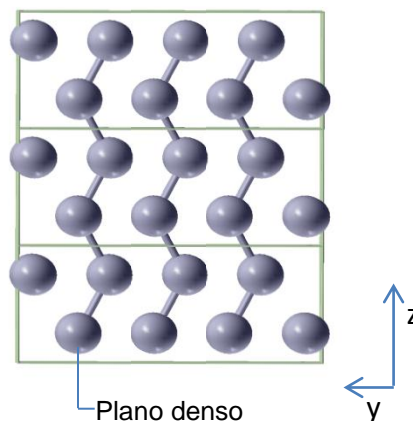
**Figura 25:** Gráfico  $\ln D$  em função de  $1/T$  na estrutura  $\gamma$ -U, para os elementos Zr, Nb, e U.



## 2.5 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

A deformação plástica do urânio alfa ocorre tanto por deslizamento de planos cristalinos (movimentação de discordâncias) como por maclação [91-95]. O mecanismo de maclação é predominante na temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, o escorregamento de planos atômico torna-se mais importante. A 350° C, a maclação passa a não ter importância significativa na deformação plástica do urânio metálico.

A estrutura alfa do urânio pode ser considerada como constituída por “moléculas gigantes”, ou seja, planos ondulados de átomos unidos por ligações covalentes [91]. Esses planos são mantidos empilhados por forças de ligações metálicas. A distância interatômica de átomos no mesmo plano é 15% menor do que aquela para o vizinhos mais próximos dos planos adjacentes. A Figura 26 apresentada a seguir ilustra tal arranjo atômico para a estrutura alfa do urânio.

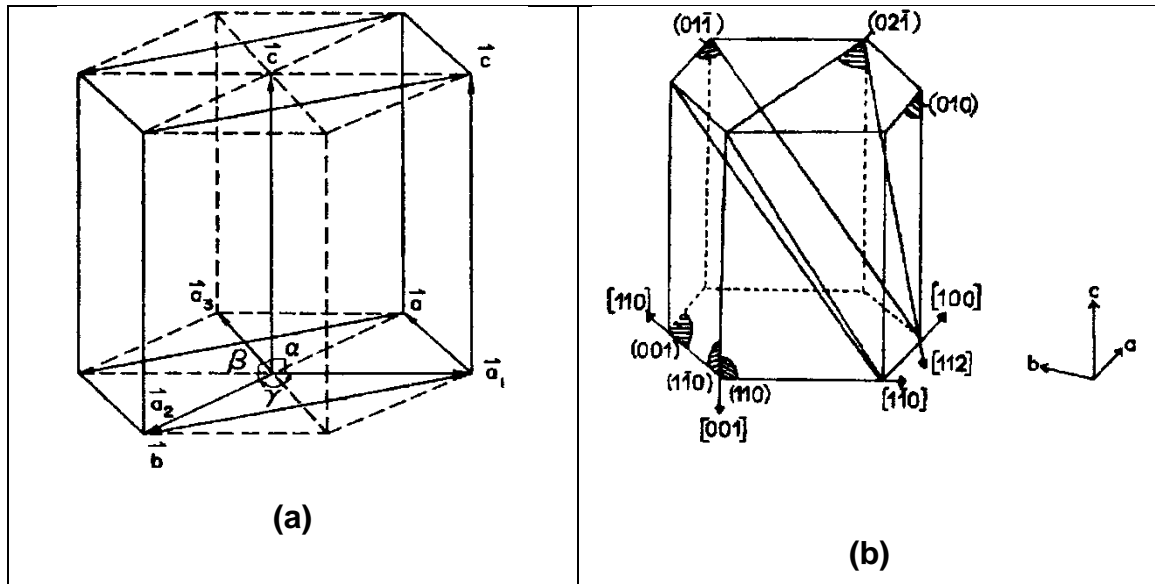


**Figura 26:** Empilhamento de planos de ligação covalente da estrutura  $\alpha$ -U.

O plano (010) é o mais denso para tal arranjo atômico. É razoável considerar a estrutura de “moléculas gigantes”, sob o aspecto da deformação, como uma unidade, uma vez que são mantidas juntas inteiramente por ligações covalentes. Assim, durante a deformação plástica, o principal sistema de deslizamento da fase  $\alpha$  na temperatura ambiente é (010) [100] e apresenta escorregamento com desvio (“cross-slip”) para o plano (001). Segundo Yoo [94], o sistema de deslizamento (001) [100] predomina sobre o sistema (010) [100] acima de 325-350 °C.

A estrutura cristalina ortorrômbica de base centrada do urânio alfa pode ser razoavelmente descrita pela estrutura cristalina hexagonal compacta [93, 94], conforme ilustra

a Figura 27a. Na Figura 27b são apresentados os principais sistemas de deslizamento do urânio alfa [95].



**Figura 27:** Equivalência entre as estruturas cristalinas ortorrômbica de base centrada e hexagonal compacta (a) [94]; Principais sistemas de deslizamento do urânio alfa (b) [95].

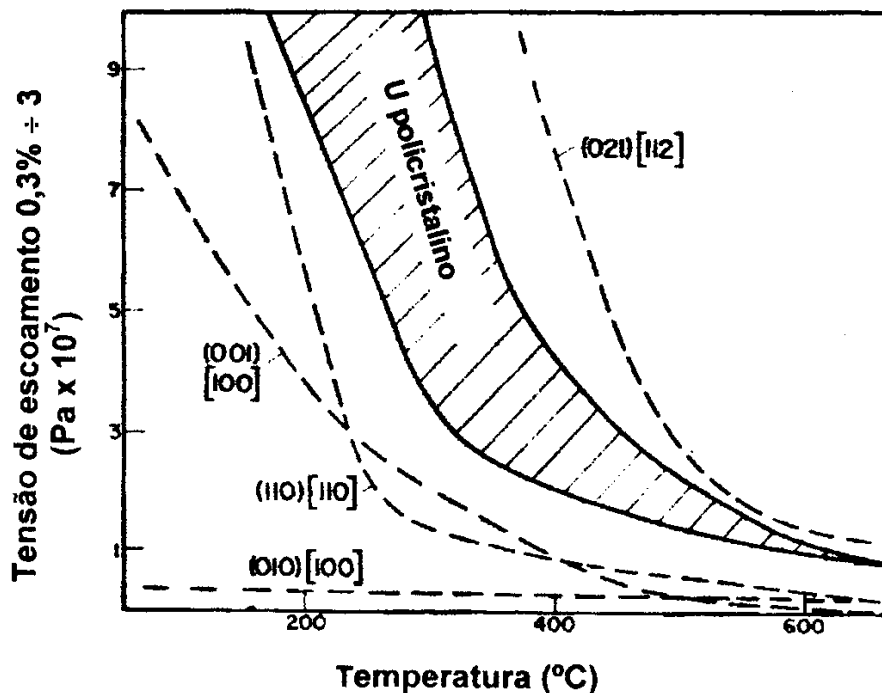
A Tabela 13 a seguir apresenta uma coletânea dos sistemas de deslizamento do urânio alfa, observados experimentalmente e/ou sugeridos [94].

**Tabela 13:** Sistemas de deslizamento propostos para o urânio alfa [94].

Estrutura hexagonal		Estrutura ortorrômbica	
Plano	Direção	Plano	Direção
$\{0001\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{001\}$ $\{001\}$	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ $[100]$
$\{1\bar{1}00\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{1\bar{1}0\}$ $\{010\}$	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ $[100]$
$\{1\bar{1}01\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{1\bar{1}1\}$ $\{021\}$	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ $[100]$
$\{11\bar{2}2\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{101\}$ $\{132\}$	$\langle 10\bar{1} \rangle$ $\frac{1}{2} \langle 11\bar{2} \rangle$
$\{10\bar{1}1\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{111\}$ $\{111\}$ $\{021\}$	$\langle 10\bar{1} \rangle$ $\frac{1}{2} \langle 11\bar{2} \rangle$ $\frac{1}{2} \langle 11\bar{2} \rangle$
$\{1\bar{1}00\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{1\bar{1}0\}$ $\{010\}$	$\frac{1}{2} \langle 11\bar{2} \rangle$ $\langle 10\bar{1} \rangle$

A tensão crítica de cisalhamento atuante no plano e na direção de deslizamento (*critical resolved shear stress*) para o urânio alfa monocristalino, assim como o limite de

escoamento para o urânio policristalino, dependem fortemente da temperatura conforme mostra a Figura 28.

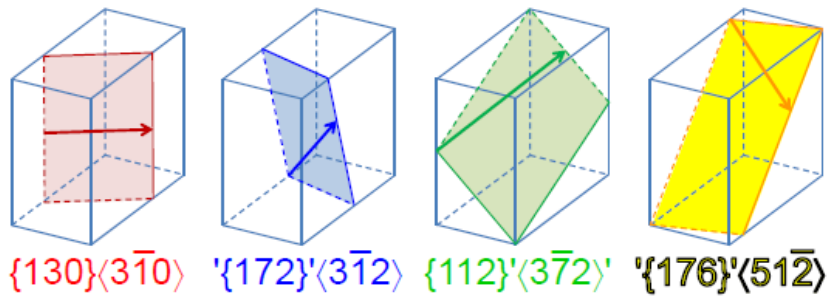


**Figura 28:** Variação da tensão de escoamento do urânio alfa com a temperatura [95, 96]. Para possibilitar a comparação entre monocristal e policristal foi escolhido arbitrariamente um fator de Taylor igual a 3.

A deformação plástica de policristais é muito mais complexa que a de monocristais e depende fortemente da orientação de cada grão. Ela não ocorre igualmente em todos os grãos e pode-se afirmar que cada grão endurece diferentemente durante a deformação. O fator de Taylor, mencionado na Figura 28, relaciona a deformação plástica com a orientação.

A maclação desempenha importante papel na deformação do urânio e suas ligas. Sua importância é tanto maior quanto mais baixa for a temperatura de deformação plástica. A maclação mecânica (maclas de deformação) é uma maneira alternativa de deformação plástica. Ela ocorre em situações em que a deformação plástica por deslizamento de planos se torna difícil, tais como em materiais com estrutura cristalina que apresenta poucos sistemas de escorregamento (como é caso da estrutura ortorrômbica do urânio alfa) ou durante a deformação plástica em baixas temperaturas ou em altas velocidades de deformação. A maclação mecânica exige pequenos movimentos atômicos, todavia estes movimentos devem ser coordenados como nas transformações martensíticas. As maclas de deformação são heterogeneidades que também desempenham um papel importante no início da recristalização

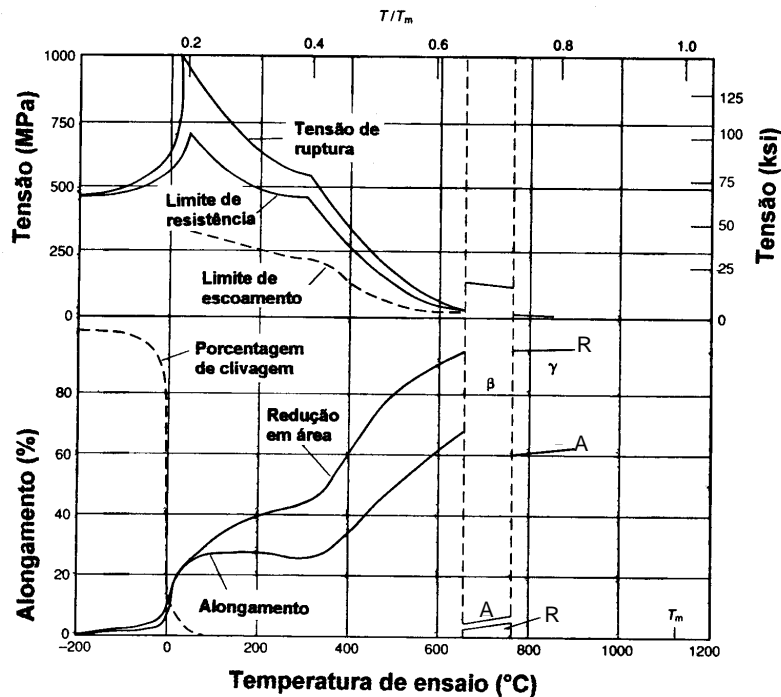
[97]. A fase  $\alpha$  do urânio apresenta frequentemente deformação plástica por maclação mecânica nos planos (130), (176), (197) e (172). A Figura 29 apresentada a seguir ilustra os principais planos de macla ocorrentes na estrutura ortorrômbica do urânio.



**Figura 29:** Principais planos de macla ocorrentes na estrutura  $\alpha$  do urânio [98].

A maclação desempenha um papel importante na deformação plástica do urânio, tanto mais importante quanto mais baixa for a temperatura de deformação plástica. Segundo Cahn [91], acima de 350 °C, a maclação passa a não ter importância significativa na deformação plástica do urânio metálico.

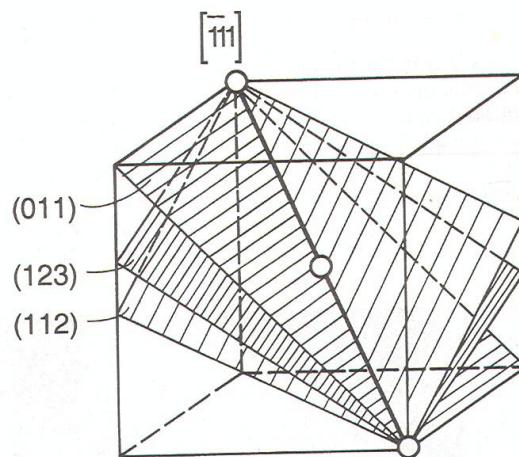
A Figura 30 a seguir apresenta a variação das propriedades mecânicas do urânio em função da temperatura [44].



**Figura 30:** Variação das propriedades mecânicas do urânio metálico em função da temperatura de ensaio [44].

À medida que a temperatura é aumentada o número de sistemas de deslizamento operativos aumenta, assim como a ocorrência de escorregamento com desvio. A faixa de temperaturas entre 550 e 640 °C apresenta uma combinação muito favorável de boa ductilidade, tensões menores de escoamento plástico (vide Figura 30), e ocorrência de recristalização dinâmica. Esta faixa de temperaturas é a mais utilizada para conformar plasticamente o urânio metálico por forjamento, laminação e extrusão [44].

O mecanismo predominante de deformação para a fase gama é o escorregamento com desvio, comum em reticulados CCC. A estrutura CCC não apresenta planos realmente compactos, com densidade atômica planar máxima, apresentando 48 sistemas cristalográficos onde pode ocorrer deformação por escorregamento (famílias {110}, {211} e {321}). A Figura 31, apresentada a seguir, ilustra esses sistemas de escorregamento que são ativados conforme aumenta-se a temperatura de deformação.



**Figura 31:** Sistemas de escorregamento estrutura CCC [99].

Um conceito importante com relação aos mecanismos de deformação é a energia de defeito de empilhamento (EDE) [100]. Em alguns casos a dissociação de uma discordância unitária é energeticamente favorável, isto é,  $b_1^2 > b_2^2 + b_3^2$  com  $b$  sendo o vetor de Burgers. O fato de discordâncias poderem estar dissociadas, afeta muito a deformação plástica dos metais. Quanto mais próximas estiverem as parciais, maior será a probabilidade de ocorrer escorregamento com desvio, e maior tende a ser a mobilidade das discordâncias no interior do cristal. A distância de equilíbrio entre as parciais é inversamente proporcional a EDE, assim, quanto maior a EDE, maior a mobilidade de uma discordância [100]. Supõe-se que a energia de defeito de empilhamento seja alta nos cristais CCC. Nesses cristais prevê-se [101] que é

raro uma discordância dissociar-se, e também seria difícil de observá-la dissociada, pois as parciais estariam muito próximas. Durante a realização desta revisão bibliográfica não foram identificados trabalhos que mencionassem valores de EDE para o urânio, mas supõe-se que a fase  $\gamma$  deste metal comporte-se de maneira similar aos demais cristais CCC, ou seja, tenha alta EDE.

## 2.6 RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO EM URÂNIO

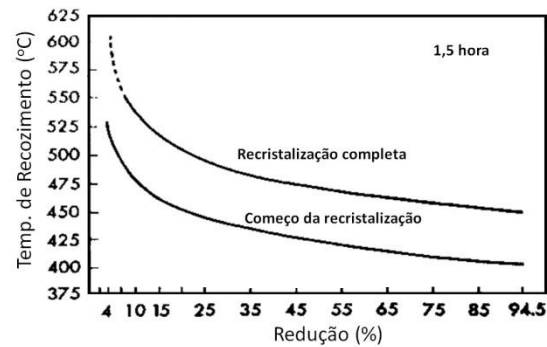
A recristalização pode ser tratada como uma transformação de fases que ocorre por nucleação e crescimento. O início ou nucleação da recristalização é significativamente heterogênea e ocorre em locais onde incidem maior concentração de defeitos cristalinos, denominados heterogeneidades de deformação[102].

Existem poucos estudos sistemáticos sobre recuperação, recristalização e crescimento de grão no urânio. A maior parte dos estudos sobre recristalização foi concentrada no tamanho de grãos de materiais de pureza comercial utilizando tratamentos mecanotérmicos específicos previamente para refino do tamanho de grão inicial. Similarmente, a maior parte do que é conhecido a respeito de crescimento de grão em urânio é decorrente de experimentos para a obtenção de monocristais [41]. Em geral, os trabalhos disponíveis na literatura são relativamente antigos com citações de muitas referências não disponíveis (“*Unpublished*”). A criação de um resumo histórico é ainda dificultada pela variação do histórico e pureza dos materiais utilizados nas referências.

A temperatura de recristalização estática depende principalmente do grau de deformação aplicado e do nível de pureza do metal. Sabato e Cahn [103], utilizando urânio metálico com baixo nível de inclusões, deformado 50% de redução por forjamento, detectaram frações volumétricas recristalizadas significativas depois de recozimento a 550 °C por apenas 1 minuto. Quando o material era forjado a 550 °C e resfriado rapidamente, também foi detectada recristalização parcial. A manutenção do material a 550 °C por 1 minuto, após o forjamento a quente, proporciona uma microestrutura recristalizada e com grãos bem maiores do que a amostra resfriada imediatamente após o forjamento [103].

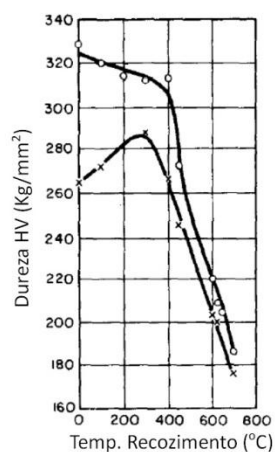
Um trabalho bastante completo foi realizado por Hayes [104] com urânio de pureza comercial (500 ppm carbono, 60 ppm ferro). Hayes preparou, após o processamento inicial específico para refino de grão, uma série de amostras por laminação na temperatura ambiente

com reduções variando de 2 a 94%. As amostras foram recozidas em cada uma das várias temperaturas para avaliação do início e fim da recristalização, para tempo fixo de 1,5 horas. O resultado desse estudo, mostrando a temperatura de recristalização como função da porcentagem de redução é mostrado na Figura 32 a seguir.



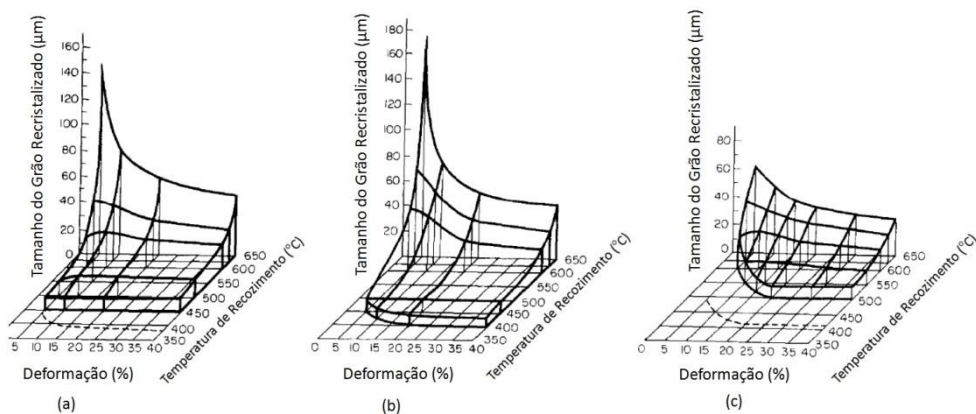
**Figura 32:** Temperatura de recristalização como função do grau de redução para laminação a temperatura ambiente. Recozimento isócrono 1,5 horas [104].

Tempos longos de recozimento irão deslocar a curva para a esquerda e para baixo. Os dados não são válidos para urânio em geral já que Hayes utilizou um material relativamente impuro, assim, seus dados mostram certa divergência com estudo posterior de Sergeev, Timova e Kolobneva [105], que obtiveram as curvas mostradas na Figura 33 a seguir para graus de redução de 10 e 40%.



**Figura 33:** Variação da microdureza em função da temperatura de recozimento para os graus de redução de 10 e 40% [105].

Adicionalmente, Sergeev, Timova e Kolobneva [105] também determinaram diagramas de recristalização para o urânio puro laminado na fase  $\gamma$ , temperado da fase  $\beta$  e com adição de uma pequena porcentagem de elemento de liga (U-0,1Mo). Os diagramas obtidos são apresentados a seguir.



**Figura 34:** Diagramas de recristalização para recozimento de 10 horas do urânio laminado na fase  $\gamma$  (a), temperado da fase  $\beta$  (b) e com adição de uma pequena porcentagem de elemento de liga (U-0,1Mo) (c) [105].

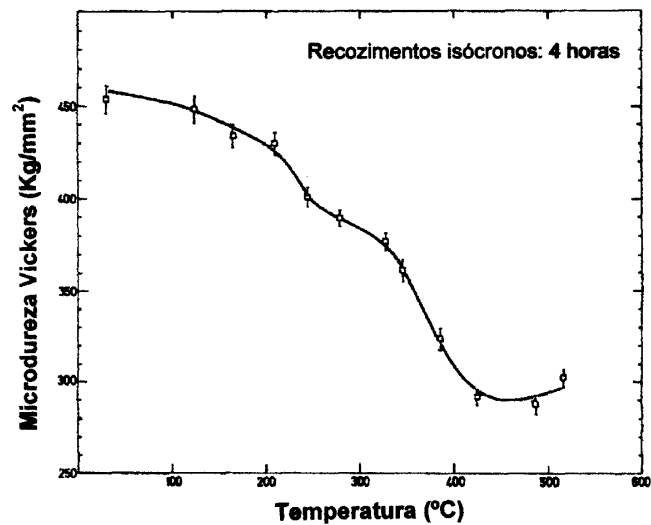
Esse resultado mostra que o urânio tem um tamanho de grão resultante maior para as menores deformações e que a adição de elemento de liga tem significativo efeito sobre a recristalização e o crescimento de grão (interação com discordâncias).

Dunn [106] menciona que a temperatura de recristalização estática do urânio metálico situa-se entre 377 e 477 °C, dependendo do grau de pureza e do histórico de processamento do material.

Taplin e Martin[107], trabalhando com urânio metálico com um nível de impurezas inferior a 500 ppm e deformado 28% por laminação a morno a 300 °C, constaram recristalização completa após recozimento a 500 °C por 24 horas.

Ferran, Cizeron e Lacombe [108] estudaram a recristalização de urânio metálico com um nível de impurezas inferior a 200 ppm e deformado 90% por laminação. A Figura 35 apresenta a variação de dureza em função da temperatura de recozimento, sugerindo a ocorrência de recristalização completa após recozimento a 410 °C por 4 horas.





**Figura 35:** Variação da microdureza Vickers (carga de 90 gramas) em função da temperatura de recozimento [108].

Uma característica marcante relatada basicamente por todos os autores consultados nesta revisão é a formação de grãos extremamente finos no início do processo de recristalização, mesmo para as temperaturas mais altas. Em uma fase posterior, para tempos mais longos, os grãos maiores crescem e absorvem os menores. Quando o material está perto de uma recristalização completa, a quantidade de grãos finos diminui, e a recristalização completa em alta temperatura resulta em tamanho de grão não uniforme. Há ainda evidência na literatura de recristalização secundária para recozimentos em temperatura acima de 600 °C [109].

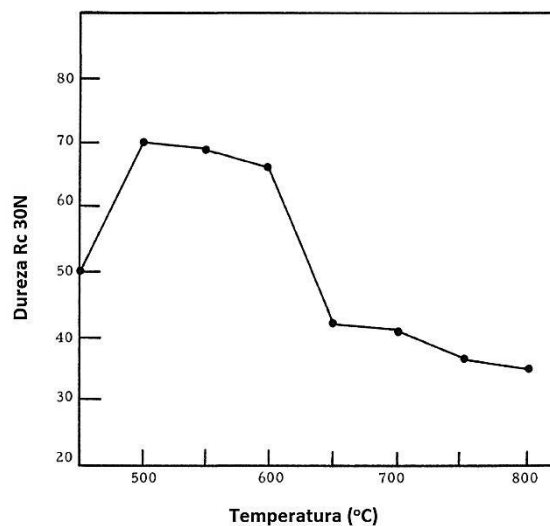
Recentemente, McCabe e Teter [110] utilizaram com sucesso a técnica de difração de elétrons retroespalhados (“electron backscatter diffraction”; EBSD) para estudar a recristalização de urânio metálico (contendo apenas 120 ppm de carbono e cerca de 500 ppm de átomos metálicos mais silício) deformado mudando-se a direção de laminação de 45° a cada passe (“*clock-rolling*”). A técnica de EBSD, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, permitiu não só acompanhar a evolução da recristalização, mas também determinar a orientação cristalográfica dos novos grãos (microtextura) e as diferenças de orientação com os grãos vizinhos (mesotextura).

Existem poucos estudos publicados sobre crescimento de grão em urânio alfa. Uma das razões para isto é que a temperatura superior máxima de existência do urânio alfa (661 °C) corresponde a uma temperatura homóloga de 0,66 e a difusividade insuficiente para a

ocorrência de acentuado crescimento anormal de grão (vide seção 2.4). A técnica de obtenção de grãos exageradamente grandes (e de monocristais) por meio de recozimento após pequenas deformações a frio (“*strain-anneal*”) não tem funcionado bem para urânio metálico devido à ocorrência de maclação mecânica e a nucleação de recristalização em maclas [111]. Nesta técnica procura-se nuclear poucos novos grãos recristalizados, que migram e consomem os grãos vizinhos, acarretando uma microestrutura de grãos exageradamente grandes. Não se deve esquecer, entretanto, que o urânio utilizado nas experiências mais antigas era frequentemente muito impuro e continha muitas inclusões que facilitavam a nucleação da recristalização ao seu redor (“*particle stimulated nucleation*”; PSN).

Finalmente, deve-se ressaltar que a microscopia óptica de luz polarizada é uma técnica muito utilizada e eficaz para acompanhar a recristalização e o crescimento de grão do urânio alfa. Trabalhos detalhados sobre a preparação metalográfica do urânio e suas ligas podem ser encontrados na literatura [112-116].

Com relação a dados disponíveis na literatura a respeito da recristalização na liga U-7,5Nb-2,5Zr, uma abordagem muito sucinta foi feita por Peterson e Vandervoot [63], na qual é apresentada a curva mostrada na Figura 36, obtida para recozimentos isócronos de 1 hora posteriores a deformação de 50% por laminação na temperatura ambiente. Observou-se uma temperatura de recristalização entre 600 e 650 °C.



**Figura 36:** Variação da dureza Rockwell na liga U-7,5Nb-2,5Zr em função da temperatura de recozimento [63], para recozimentos isócronos com duração de 1 hora

Nesse trabalho nenhuma discussão foi realizada a cerca do comportamento dessa curva, isto é, dos fenômenos atuantes de precipitação de fase e recristalização e interação entre eles. Assim, estudos complementares são necessários.

## 2.7 TEXTURAS CRISTALOGRÁFICAS DO URÂNIO

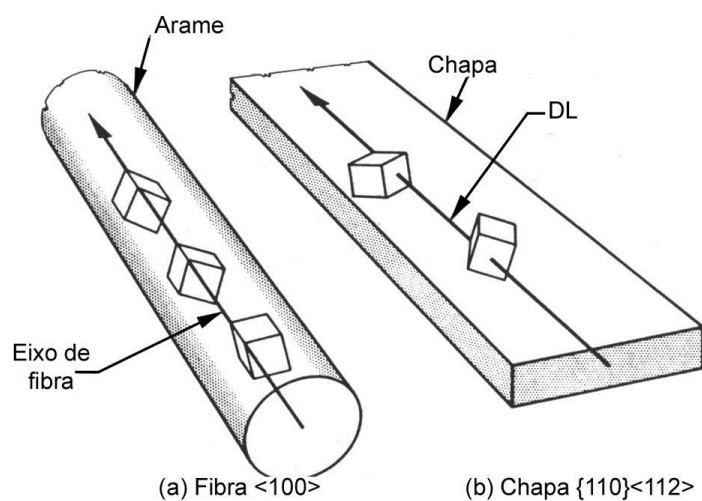
A textura cristalográfica é muito relevante tanto no processamento dos metais e ligas, como tem influência marcante nas suas propriedades, especialmente em um material com estrutura cristalina tão anisotrópica como o urânio alfa.

Em um agregado policristalino, cada grão tem orientação cristalográfica diferente dos seus vizinhos. As diferenças são habitualmente da ordem de dezenas de graus. Consideradas de modo global, as orientações de todos os grãos podem tanto estarem distribuídas aleatoriamente com relação à um sistema de referência como estarem concentradas, em maior ou menor grau, ao redor de alguma ou de algumas orientações particulares. Nesta última condição, o agregado policristalino apresenta *orientação preferencial* ou *textura cristalográfica*. Portanto, a textura pode ser genericamente definida como uma condição na qual a distribuição de orientações não é aleatória. Algumas vezes utiliza-se a expressão *textura aleatória* para ausência de orientação preferencial. É importante destacar que a textura não descreve a forma dos grãos. A presença ou ausência de textura também não pode ser inferida à partir da forma dos grãos. Por exemplo, grãos alongados (não equiaxiais) não significam necessariamente presença de textura cristalográfica. Um processo que introduz textura em um material pode ou não ocasionar a presença de grãos equiaxiais [97].

A textura pode se desenvolver em um metal ou liga durante uma ou mais operações de processamento, tais como fundição, conformação mecânica e recozimento. Em peças fundidas, os grãos alongados da zona colunar apresentam forte orientação preferencial. Já os grãos da zona equiaxial central apresentam distribuição aleatória de orientações.

Durante a conformação mecânica, a deformação plástica ocorre principalmente por deslizamentos de determinados planos cristalinos. Nesse processo, o reticulado cristalino sofre rotação, por deslizamento de planos ou por maclação, para orientações mais favoráveis, estabelecendo a chamada textura de deformação. A textura final de deformação de uma dada peça ou corpo de prova depende principalmente da orientação inicial dos grãos antes da deformação, da mudança de forma (% de deformação) imposta na conformação e da temperatura em que o material foi deformado [117].

Existem dois tipos principais de textura: a textura de fibra e a textura de chapa. A Figura 37 ilustra estes dois tipos de textura. Os grãos em um arame estão orientados de maneira tal que a mesma direção cristalográfica  $[uvw]$  na maioria dos grãos está paralela ou quase paralela ao eixo do arame. Devido ao fato deste tipo de orientação preferencial ocorrer tanto em fibras naturais como em fibras artificiais, ela é denominada *textura de fibra* e o eixo do arame é chamado de eixo da fibra. Materiais com textura de fibra apresentam simetria rotacional com relação a um eixo, de forma que todas as orientações cristalográficas com referência a este eixo são igualmente prováveis. A textura de fibra é esperada em materiais que foram conformados por processos em que as forças têm simetria rotacional com relação a um eixo, tais como fios ou barras conformados por trefilação, forjamento rotativo ("swaging") ou extrusão. As texturas de fibra variam em grau de perfeição, isto é, no desvio da direção  $[uvw]$  em relação ao eixo da fibra. Idealmente, a textura de chapa é tal que, a maioria dos grãos estão orientados com um determinado plano cristalográfico  $(hkl)$  aproximadamente paralelo ao plano da superfície da chapa e com uma determinada direção  $[uvw]$  do plano  $(hkl)$  aproximadamente paralela à direção de laminação. Ainda idealmente, a orientação dos grãos na chapa é fixada com relação aos eixos da chapa, isto é, não existe neste caso a liberdade rotacional de orientação como no caso da textura de fibra. A notação  $(hkl) [uvw]$  ou  $\{hkl\} \langle uvw \rangle$  é denominada orientação ideal. Por exemplo, a designação  $\{110\} \langle 112 \rangle$  para a textura de uma chapa laminada significa que os grãos tem um plano da família  $\{110\}$  paralelo à superfície da chapa e uma direção da família  $\langle 112 \rangle$ , contida no plano do tipo  $\{110\}$ , paralela à direção de laminação.



**Figura 37:** Ilustração esquemática da *textura de fibra* em um arame (a) e da *textura de chapa* em uma chapa (b). As posições das diferentes células unitárias no arame e na chapa representam as orientações dos diferentes grãos [118].

A textura pode ser medida com auxílio das chamadas figuras de pólos direta que são representadas por uma projeção estereográfica da distribuição espacial das normais à um certo plano (hkl), onde cada valor desta projeção representa a intensidade de planos (hkl), tomando-se como unidade de medidas a densidade de planos de uma amostra sem textura [119]. Uma descrição mais completa da textura pode ser obtida com auxílio da função de distribuição de orientações cristalinas (FDOC). Estas funções especificam a frequência de ocorrência de determinadas orientações {hkl}<uvw> em um espaço tridimensional. Este espaço tem suas coordenadas definidas por três ângulos de Euler ( $\phi_1$ ,  $\Phi$  e  $\phi_2$ ) os quais constituem um conjunto de três rotações consecutivas que precisam ser aplicadas a cada cristal para tornar os eixos, que definem sua célula cristalina, coincidentes com os eixos da amostra ou corpo de prova (direção de laminação - DL, direção transversal - DT e direção normal a laminação DN) [120].

Os primeiros estudos de textura cristalográfica de urânio alfa têm mais de meio século. Uma síntese dos resultados disponíveis sobre as texturas cristalográficas encontradas no urânio alfa é apresentada na Tabela 14.

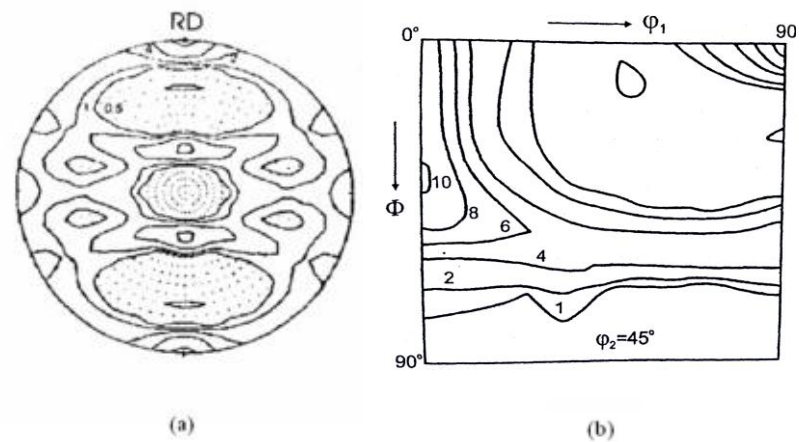
**Tabela 14:** Principais texturas cristalográficas encontradas no urânio alfa [118, 122].

Processo	Textura encontrada
Trefilação, forjamento rotativo, extrusão	<010> + <410>
Recristalização após trefilação	<431> + <100>
Laminação abaixo de 300-400 °C	{103} <010>
Laminação acima de 500 °C	{146} <410> + {103} <010>
Recristalização após laminação a frio	{103} <010>

Deve-se mencionar, entretanto, que a maioria dos estudos de textura cristalográfica do urânio alfa disponíveis utilizaram a técnica de difração de raios X, cuja penetração é de poucos micrometros, e estudos utilizando difração de nêutrons [123,124] são ainda escassos.

Com relação ao urânio gama, há poucos trabalhos relatando sua textura de deformação ou recristalização [125, 126]. Em parte, isto se deve à necessidade de adição de elemento de liga para estabilizar essa fase na temperatura ambiente devido a sua alta suscetibilidade à oxidação. É razoável supor que as texturas cristalográficas para esta estrutura sejam similares às relatada para metais CCC. Resultados de uma figura de pólo e FDOC típicos, obtidos em

um aço CCC, são mostrados na Figura 38 [127]. A Tabela 15 a seguir mostra as principais componentes de textura em metais CCC laminados.

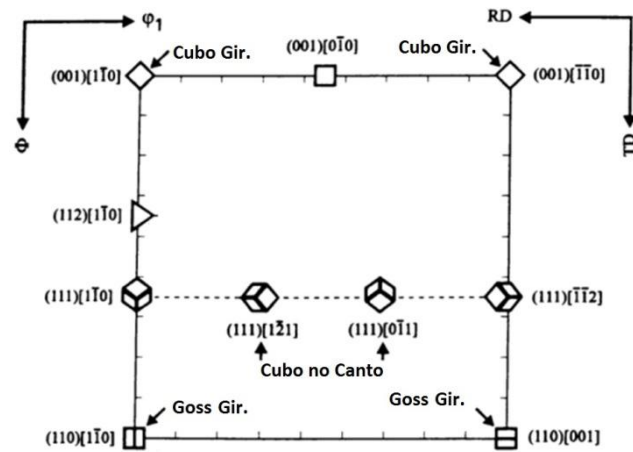


**Figura 38:** Textura de um aço de baixo carbono, laminado 90%: (a) figura de pólo 110; (b) seção  $\varphi_2 = 45^\circ$  FDOC [127].

**Tabela 15:** Componentes de texturas de metais CCC, laminados [127].

{hkl}	$\langle uvw \rangle$	$\varphi_1$	$\Phi$	$\varphi_2$
001	110	45	0	0
211	011	51	66	63
111	011	60	55	45
111	112	90	55	45
11 11 8	4 4 11	90	63	45
110	110	0	90	45

A Figura 39 a seguir apresenta uma seção da FDOC para  $\varphi_2 = 45^\circ$ . Nesta figura é possível observar a real posição da célula unitária com relação à superfície da chapa para as principais componentes de textura ocorrente nos materiais cúbicos.



**Figura 39:** Secção da FDOC para  $\phi_2 = 45^\circ$  com a real posição da célula unitária em relação à superfície da chapa para as principais componentes de textura ocorrente nos materiais cúbicos [128].

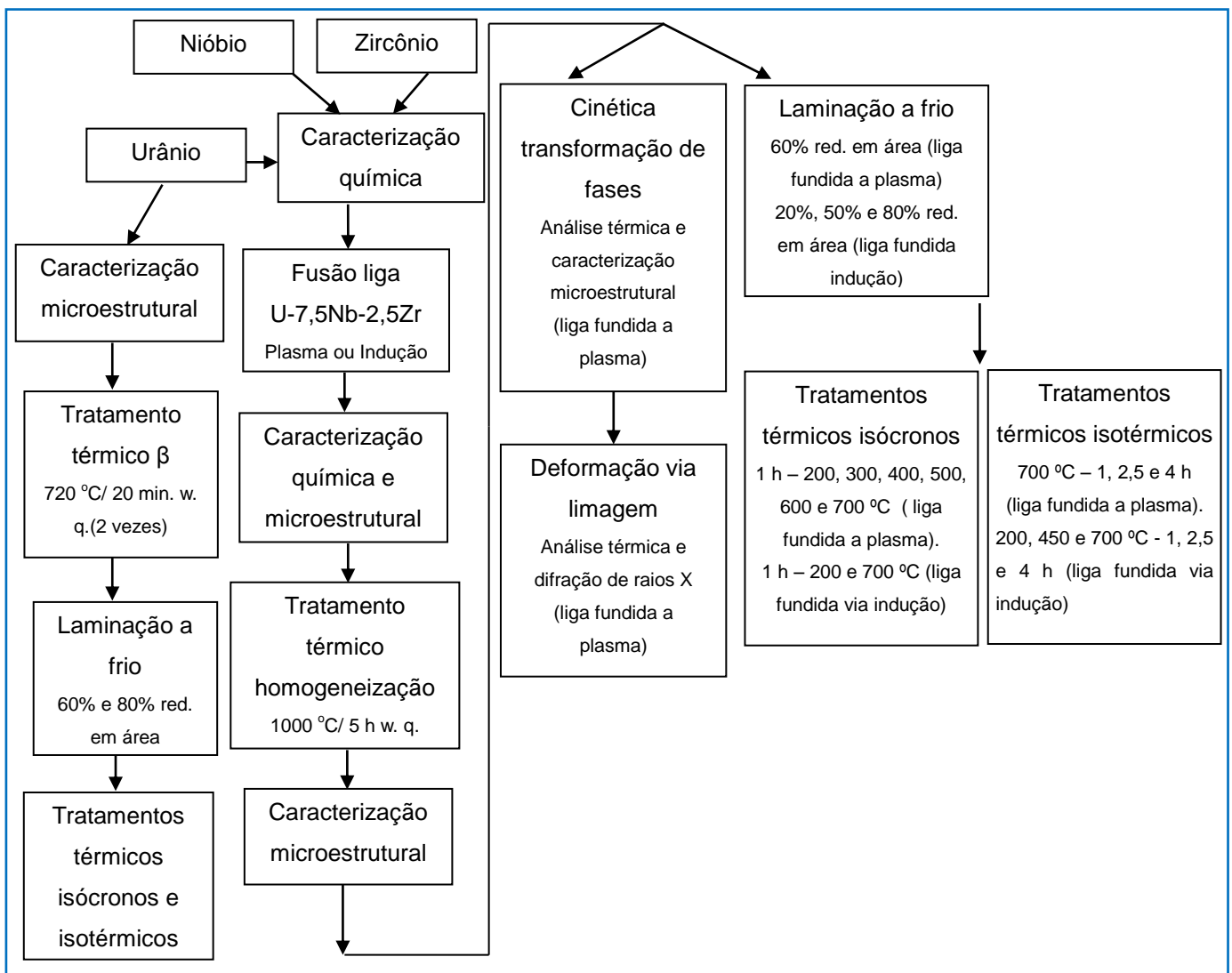
Finalmente, deve-se mencionar que as transformações de fase também desempenham um papel importante na formação da textura cristalográfica. Este fenômeno tem sido estudado nos metais e ligas que sofrem transformações de fase com mudança de estrutura cristalina, tais como ferro e aços [128] e também no urânio puro [129].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os materiais e técnicas utilizados para a fabricação da liga estudada neste trabalho, assim como dos métodos de análise.

Serão descritos os procedimentos de fusão via forno a plasma e indução, os tratamentos térmicos aplicados, e as técnicas de deformação e análise microestrutural empregados.

A Figura 40 abaixo apresenta o fluxograma das etapas experimentais do presente estudo.



**Figura 40:** Fluxograma das etapas envolvendo as atividades experimentais neste trabalho.



### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS, PROCEDIMENTOS DE FUSÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

#### 3.1.1 Composição química dos materiais utilizados

Para as fusões realizadas foram utilizados como carga pedaços de urânio metálico natural (99,275% do isótopo 238, 0,72% do isótopo 235 e 0,0058 do isótopo 234) proveniente do IPEN (pureza 99,7%), cortados em equipamento tipo “cut-off”, utilizando disco rotativo com material abrasivo para corte e resfriamento com água. Sua composição química é apresentada na Tabela 16. Utilizou-se a técnica de análise química por espectroscopia de emissão óptica ( em um espectrômetro da Marca Spectro, modelo Spectro Flame Modula), instalado na Divisão de Caracterização Química do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP).

**Tabela 16:** Composição química (ppm) do urânio metálico utilizado na preparação das ligas.

<b>B</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>
< 0,01	25,70 ± 0,2	< 0,03	< 0,02	146,79 ± 0,23
<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
19,05 ± 0,45	< 0,03	95,01 ± 1,05	47,57 ± 0,44	7,31 ± 0,53
<b>Ag</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Mo</b>
< 0,01	< 0,03	1,32 ± 0,10	< 0,01	< 0,06
<b>W</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>N</b>
< 0,33	1,42 ± 0,18	15 ± 1	260 ± 10	<0,0001

Após o corte, os pedaços de urânio metálico foram previamente decapados em solução de ácido nítrico (10%) para remoção da camada superficial de óxido.

As cargas de nióbio foram adicionadas na forma de pó, compactado em presa hidráulica sob a forma de pastilhas cilíndricas. O nióbio, de pureza 99,8% proveniente da ALDRICH também foi submetido à análise de composição química. O resultado segue na Tabela 17.

**Tabela 17:** Composição química (ppm) do nióbio utilizado na preparação das ligas.

<b>B</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>
< 0,01	34,70 ± 0,29	6,51 ± 0,11	< 0,02	1,84 ± 0,05
<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
183,3 ± 0,68	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01
<b>Ag</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Mo</b>
< 0,01	637,21 ± 0,92	8,80 ± 0,17	27,86 ± 0,87	< 0,03
<b>W</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>N</b>
< 0,03	16,0 ± 0,3	1760 ± 11	70 ± 10	< 0,01

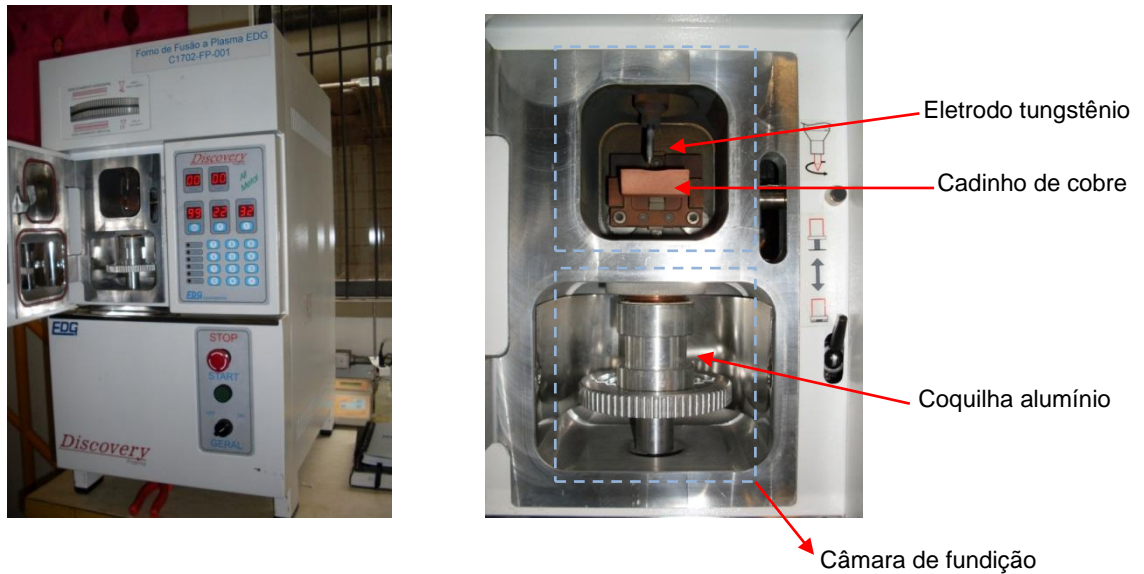
As cargas de Zr foram inseridas em porcentagem em peso na forma de zircônio esponja de pureza 99,6%, proveniente da Cézus, França. Sua análise química é apresentada na Tabela 18 a seguir.

**Tabela 18:** Composição química (% massa) do zircônio utilizado na preparação das ligas.

<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
0,053 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,166 ± 0,002
<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Hf</b>
0,024 ± 0,003	0,004 ± 0,001	< 0,001	99,6 ± 0,5	< 0,002

### 3.1.2 Preparo da liga U-7,5Nb-2,5Zr - fusão a plasma

A fusão a plasma foi realizada em um forno modelo Discovery (fabricado pela empresa EDG) que utiliza eletrodo de tungstênio não consumível. Este equipamento encontra-se instalado na Divisão de Combustíveis Nucleares Avançados do LABMAT. A Figura 41 apresentada a seguir mostra o forno a plasma utilizado e detalhes da câmara de fusão e fundição, com cadinho de cobre e coquilha de alumínio respectivamente.



**Figura 41:** Forno de fusão a plasma utilizado para síntese de liga. Detalhes da câmara de fusão e fundição.

Quando aplicado o arco sobre a amostra, inicialmente ocorre a fusão do urânio (elemento com menor temperatura de fusão) envolvendo os demais elementos. A utilização de pó de nióbio não permite que se observe seu comportamento durante a fusão, pois ao ser envolto pelo urânio líquido inicia-se sua dissolução. A grande dificuldade no trabalho com a configuração particulada reside no fato de que há sempre a tendência de que o arco de plasma, ao ser aplicado sobre a carga, espalhe as partículas de pó ocasionando afastamento da composição nominal. Após algum tempo de aplicação do arco de plasma é possível observar também a fusão do zircônio esponja. Limitou-se a aplicação do arco de plasma sobre a amostra a um tempo de 35 segundos para evitar dano ao cadinho de cobre e contaminações da amostra. Para garantia de homogeneidade da liga foram realizadas operações de refusão. No último processo de refusão foi realizada a fundição da liga em coquilha de alumínio para obtenção de uma geometria regular que viabilizasse a confecção de uma placa para ensaios de laminação.

Após a realização das fusões e para minimizar o risco oxidação da liga formada, o resfriamento foi feito no interior do forno mantendo-se a atmosfera de argônio.

A seguir relacionam-se os dados de produção da amostra preparada por arco a plasma, porcentagens nominais de nióbio e zircônio:

**U-7,5Nb-2,5Zr:** massa final de 56,58g, carga de urânio metálico em disco, pó de nióbio prensado e zircônio esponja. Massa inicial U ( $M_U$ ) = 50,93 g, massa inicial Nb ( $M_{Nb}$ ) = 4,24 g, massa inicial Zr ( $M_{Zr}$ ) = 1,41 g. Refusões: 4.

### 3.1.3 Preparo da liga U-7,5Nb-2,5Zr - fusão via indução (*Vacuum Induction Melting - VIM*)

Para a confecção de maior massa de liga foi utilizada fusão via indução a vácuo. Os constituintes urânio e elementos de liga utilizados foram fundidos em cadinho de grafite sob vácuo de  $4 \times 10^{-4}$  bar, a uma temperatura próxima de 1500 °C (medida com auxílio de pirômetro óptico). O tempo de exposição da carga foi controlado para minimizar a contaminação de carbono, mas também para permitir uma homogeneização. Após a homogeneização, a carga foi lingotada em coquilha de cobre de perfil retangular, através da utilização de sistema de lança (vide Figura 42) e resfriada até temperatura ambiente sob vácuo.

Na Figura 42 é mostrada uma visão externa do forno de indução utilizado que se encontra instalado na Divisão de Combustíveis Nucleares Avançados do LABMAT.



**Figura 42:** Forno indução. Detalhes câmara de fusão, arranjo do cadinho (grafite) sobre a coquilha de cobre e lança para sistema de fundição.

É interessante mencionar que o forno de indução utilizado era inicialmente um forno de solda indutiva e foi adaptado para utilização em fusão de ligas. A estruturação dessa mudança ocorreu durante os dois primeiros anos de desenvolvimento desta tese de doutorado. Assim, cronologicamente a fusão por indução foi realizada posteriormente a fusão por plasma.

A seguir relacionam-se os dados de produção da amostra preparada via indução, porcentagens nominais de nióbio e zircônio: **U-7,5Nb-2,5Zr**: massa final bruta 783,6 g, carga de urânio metálico em disco, pó de nióbio prensado e zircônio esponja. Massa inicial U ( $M_U$ )

= 705,2 g, massa inicial Nb ( $M_{Nb}$ ) = 58,8 g, massa inicial Zr ( $M_{Zr}$ ) = 19,6 g. Potência 35 KW, frequência 3,5 Hz. Tempo de fusão 9 minutos.

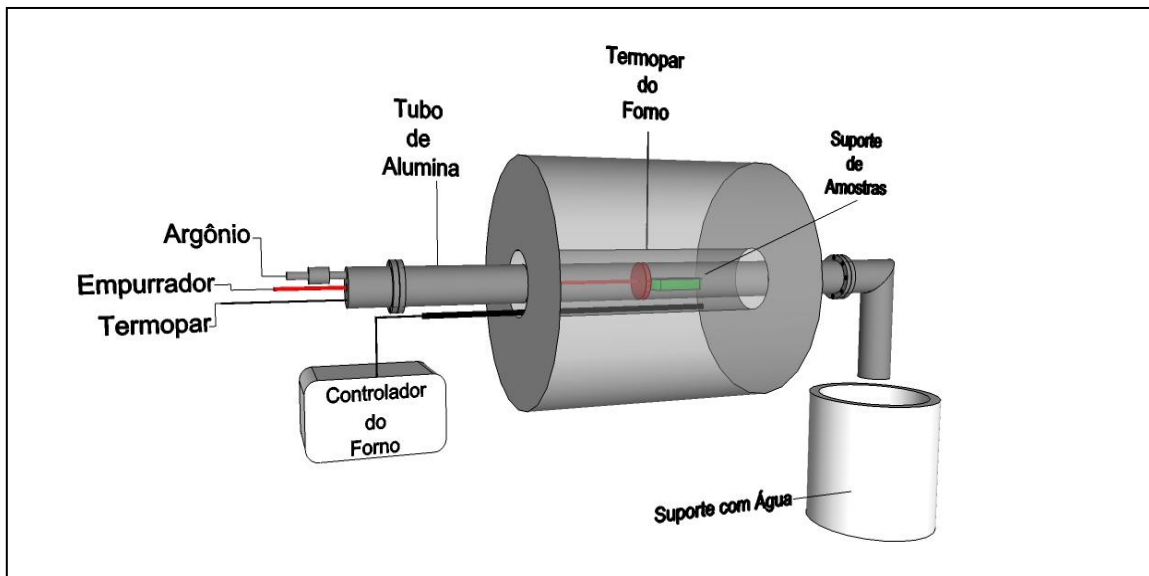
A peça lingotada obtida da fusão é mostrada na Figura 43. As placas para laminação foram retiradas de modo que a direção de laminação (DL) coincidisse com o sentido longitudinal do lingote, como ilustra a Figura 43.



**Figura 43:** Placa obtida por lingotamento após fusão no forno a indução.

### 3.1.4 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno resistivo, composto por um tubo de alumina isolado nas suas duas extremidades, com atmosfera de argônio UP passante, instalado na Divisão de Combustíveis Nucleares Avançados do LABMAT. A Figura 44 ilustra o sistema utilizado para realização dos tratamentos térmicos.



**Figura 44:** Esquema de montagem do equipamento para realização dos tratamentos térmicos.

Após a fusão, as ligas foram tratadas termicamente a 1000 °C por 5 horas seguidas de têmpera em água para obtenção de uma microestrutura homogênea da fase  $\gamma$  a temperatura ambiente. Ao urânio puro, antes da deformação por laminação, foi aplicado tratamento beta a temperatura de 720 °C por 20 minutos seguidos de têmpera em água. Tal procedimento foi aplicado por duas vezes para refino de tamanho de grão.

Recozimentos a 300 e 500 °C foram realizados por período de 6 horas para análise de microestrutura formada na decomposição da fase  $\gamma$  na liga U-7,5Nb-2,5Zr .

Subsequente à deformação por laminação, a liga U-7,5Nb-2,5Zr foi submetida a tratamentos isócronos por tempo de 1 hora nas seguintes temperaturas: 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C. O mesmo procedimento foi adotado para amostras laminadas de urânio puro, exceto que a temperatura máxima aplicada foi 650 °C (campo fase  $\alpha$ ). Essas amostras foram utilizadas em estudo inicial dos mecanismos de recuperação e recristalização.

Tratamentos isotérmicos foram realizados nas temperaturas de 200, 450 e 700 °C por tempos que variaram em 1, 2,5 e 4 horas para a liga, e nas temperaturas de 400 e 650 °C pelos mesmos tempos para o urânio puro.

## 3.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Deformação pelo método de laminação

As laminações foram todas realizadas a frio (temperatura ambiente) em um laminador de pequeno porte (para ourives), instalado na Divisão de Combustíveis Nucleares Avançados do LABMAT, com cilindros de 98 mm de diâmetro e uma rotação de 20 rpm. As espessuras foram determinadas por uma média de medidas com paquímetro digital.

Todos os passes foram realizados na mesma direção. As dimensões das chapas da liga U-7,5Nb-2,5Zr, no estado inicial, eram de 21,11x11,34x3,74 mm<sup>3</sup> para a liga fundida a plasma e 35x15x1,25 mm<sup>3</sup> para liga fundida a indução, respectivamente. As reduções totais estudadas foram de 20, 50, 60 e 80% para a liga. Para o urânio puro foram aplicadas deformações de 60 e 80% em placa de dimensão próxima a 30x10x5 mm<sup>3</sup>.

### 3.2.2 A deformação pelo método de limagem

Nesta etapa do trabalho, amostra da liga U-7,5Nb-2,5Zr no estado gama estabilizado foi limada para a obtenção de pó. A cominuição por limagem teve como objetivo a introdução de grandes quantidades de defeitos cristalinos. Alguns cuidados foram tomados para a realização desta operação, pois o fato do urânio ser altamente pirofórico fez necessária a utilização de uma instalação de *glove-box* preenchida com argônio UP. Tal instalação mostrou-se suficiente para inibir a geração de faíscas durante o processo e conseqüentemente a oxidação da limalha. A limalha obtida foi submetida a ensaio de difração de raios X e aquecimento interno em calorímetro diferencial (DSC) para avaliação da energia armazenada durante a deformação e das transformações de fase ocorrentes.

## 3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL

### 3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi empregada na determinação das fases presentes na liga nos estados bruto de fundição, solubilizada, após deformação e recozimentos isocronos e isotérmicos.

Após a coleta dos dados de difração, efetuou-se um refinamento matemático dos perfis de difração pelo método de Rietveld [130], com o auxílio do programa GSAS (“*General Structure Analysis System*”) [131]. Estas análises permitiram a determinação da quantidade de fases, das microdeformações residuais e dos parâmetros de rede.

Na metodologia para a análise de alargamento dos picos de difração foi utilizada a combinação das equações para microdeformação residual e a equação de Scherrer, contribuição referente ao tamanho de cristalito. Tal combinação resulta na seguinte equação:

$$\Delta(2\theta)\cos\theta = ((0,9\lambda)/D) + 2\varepsilon\sin\theta \quad (7)$$

Dessa relação linear pode-se obter a microdeformação ( $\varepsilon$ ) a partir do coeficiente angular e o tamanho do cristalito ( $D$ ) a partir do intercepto.

O equipamento utilizado nesse trabalho foi o difratômetro de raios X da marca Shimadzu, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), instalado na Divisão de Caracterização Física do LABMAT.

Para o estudo da microestrutura nas peças da liga U-7,5Nb-2,5Zr nos estados como gama estabilizado e deformado utilizou-se 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 IPEN. Utilizou-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , passo angular de  $5^\circ$  e tempo de contagem de 5 segundos.

Os planos cristalográficos escolhidos (típicos da estrutura CCC) para levantamento das figuras de pólo foram: (110), (200), (211) e (310). A partir dos dados gerados pelas figuras de pólos, foi determinada a função de distribuição de orientação (FDOC's), utilizando o programa PAT desenvolvido pelo Dr. Nelson Batista de Lima e Dr. Eguiberto Galego [132,133].

### 3.3.2 Preparação metalográfica e microscopia óptica

Para a análise microestrutural das amostras, a seguinte sequência foi adotada: corte, lixamento (granulometrias 600#, 1200# e 2400#) e polimento com pasta de diamante de  $3 \mu\text{m}$  (pano Texmet ®) e  $1 \mu\text{m}$  (pano Microcloth ®) [116]. A revelação das microestruturas é feita por ataque eletrolítico com os seguintes eletrólitos:



Eletro polimento

- 5% Ácido fosfórico

Ataque eletrolítico

- 10% Ácido oxálico.

Foram utilizados cátodo de aço inoxidável e uma diferença de potencial aplicada da ordem de 3 V e tempos de 10 segundos, variando de acordo com o tratamentos térmicos aplicado a liga [116]. Para a preparação metalográfica do urânio puro limitou-se apenas ao polimento eletrolítico.

A microscopia óptica, cujos elementos básicos são o sistema óptico e a iluminação, pode ser utilizada para observar alguns defeitos cristalinos, tais como contornos de grão e contornos de macla, e fases maiores que 0,5  $\mu\text{m}$ . Além disto, esta técnica possibilita a observação e análise de grandes áreas e propicia uma visão geral da microestrutura [134].

As amostras deste trabalho foram observadas no microscópio óptico, após preparação metalográfica. Especificamente para o urânio puro utilizou-se a técnica de luz polarizada. O microscópio óptico utilizado foi da marca Zeiss, com analisador de imagem acoplado, disponível na Divisão de Caracterização Física do LABMAT.

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise química**

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura para análise microestrutural das amostras de urânio puro e ligas U-7,5Nb-2,5Zr, em seus estados, bruto de fundição e solubilizada

O microscópio Philips, modelo PE1418, disponível na Divisão de Caracterização Física do LABMAT, é o MEV utilizado em todos os casos citados.

### **3.3.4 Dureza Vickers**

Devido à facilidade e rapidez de realização de medidas de dureza, a dureza Vickers é uma das medidas mais utilizadas em análise microestrutural, já que ela cobre toda a faixa de dureza dos metais [135].

A fim de estudar os fenômenos de encruamento, recuperação, recristalização e precipitação de fases, foi utilizada esta técnica. As durezas das amostras em seus diversos

estados (bruto de fundição, gama estabilizado, gama encruado e após recozimentos) foram obtidas através da média de dez medidas de dureza Vickers, obtidas em um durômetro da marca Leco, modelo LV-700AT, instalado na Divisão de Cerâmicas Especiais do LABMAT, com a carga de 0,5 Kg aplicada por 10 segundos.

### 3.3.5 Análise térmica: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Dilatometria

Para a liga U-7,5Nb-2,5Zr após a submissão a tratamento térmico e estabilização da fase  $\gamma$  foram realizados ensaios de análise térmica via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e dilatometria vertical.

O calorímetro MHTC (Setaram 20-1600 °C) foi utilizado em dois modos de sensores:

- (i) Sensor DSC (*Diferencial Scanning Calorimeter*) com cadinhos paralelos: utilizado para análise de varredura da temperatura.
- (ii) Sensor DROP com cadinhos sobrepostos: utilizado para introduzir amostras desde a temperatura ambiente até uma isoterma pré-ajustada.

Ambos os sensores são do tipo cilíndrico (Tian-Calvet) onde dezenas de termopares circundam o cadinho da amostra e referência, ligados de modo diferencial.

A dilatometria vertical foi empregada para detectar as temperaturas de início das transformações durante aquecimento a uma determinada taxa.

Ambos os métodos podem ser descritos como métodos de “*up-quenching*”, na medida que partem da temperatura ambiente com estrutura  $\gamma$  previamente estabilizada.

As amostras para a calorimetria de sensor DROP e dilatometria foram cortada com dimensão aproximada de 4x4x3 mm. Seis isotermas foram programadas para o calorímetro tipo DROP sendo elas 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C. O esquema do experimento consiste em deixar cair uma safira padrão, e logo após uma peça da liga estudada.

Adicionalmente, a análise de amostra de estrutura gama altamente deformada (limalha) foi realizada no DSC para determinação de energia liberada na recristalização e precipitação de fase. Realizou-se um aquecimento a 20 °C/min até temperatura de 700 °C (com quatro horas de isoterma).

Os ensaios de dilatometria foram conduzidos da temperatura ambiente até 800 °C (com duas horas de isoterma) com as velocidades de aquecimento de 40, 20, 10 e 5 °C/min em atmosfera de argônio.

O conjunto de experimentos teve por objetivo a análise exploratória das transformações de fase sob a influência das variáveis temperatura e tempo.

O equipamento marca Setaram modelo Multi HTC utilizado encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização Física do LABMAT.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados e discussões foram subdivididos em nove itens que serão apresentados na seguinte sequência: composição química das ligas (4.1); microestrutura do urânio no estado inicial (4.2); caracterização das ligas no estado bruto de fundição (4.3); caracterização das ligas no estado homogeneizado (4.4); transformações de fase na liga U-7,5Nb-2,5Zr (4.5); laminação, encruamento, recuperação e recristalização (4.6); influência dos parâmetros de processo na interação recuperação/recristalização e precipitação de fase (4.7); energia armazenada na deformação a frio da liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  retida (4.8); textura cristalográfica da liga U-7,5Nb-2,5Zr nos estados em fase  $\gamma$  estabilizada e deformado (4.9).

### **4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS**

A Tabela 19 a seguir apresenta as composições químicas, em porcentagem em massa, das ligas U-7,5Nb-2,5Zr obtidas pelos processos de fusão a plasma e indução. Realizou-se a análise de composição da peça fundida via indução em duas amostras, retiradas de diferentes posições ao longo da direção longitudinal do lingote (Topo e Centro), devido à condição de maior massa desta liga.

**Tabela 19:** Composição química (% massa) das ligas obtidas via fusão a plasma e a indução.

<b>U-7,5Nb-2,5Zr</b> <b>Plasma</b>	<b>U</b>	<b>Nb</b>	<b>Zr</b>
	88,75±0,34	7,41±0,1	2,26±0,1
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
	0,025±0,003	0,0009±0,0001	0,0039±0,0010
	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
98,03±9,2 ppm	447,05±3,9 ppm	485,7±5,2 ppm	
<b>U-7,5Nb-2,5Zr</b> <b>Indução (Topo)</b>	<b>U</b>	<b>Nb</b>	<b>Zr</b>
	90,03±0,2	7,35±0,04	2,4±0,02
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
	0,021±0,003	0,0010±0,0001	0,0042±0,0015
	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
85,08±4 ppm	259,01±6,5 ppm	50,03±2,2 ppm	
<b>U-7,5Nb-2,5Zr</b> <b>Indução (Centro)</b>	<b>U</b>	<b>Nb</b>	<b>Zr</b>
	89,83±0,35	7,59±0,01	2,36±0,01
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
	0,023±0,001	0,0012±0,0001	0,0040±0,0015
	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
97,45±4,14 ppm	303,16±18,71 ppm	64,46±1,59 ppm	

Apesar da grande diferença entre os processos de obtenção de liga, não se observa uma variação significativa na composição das ligas obtidas. O método de fusão por plasma causou um maior nível de contaminação de Cu, devido à base utilizada durante a fusão, todavia, não se observa valores maiores de carbono para a liga fundida via indução em cadinho de grafite, o que sugere baixa interação entre o metal líquido e o cadinho. Adicionalmente é possível observar a inexistência de macrossegregação do lingote obtido via indução, já que as composições mostraram-se muito próximas a nominal em ambas as regiões analisadas.

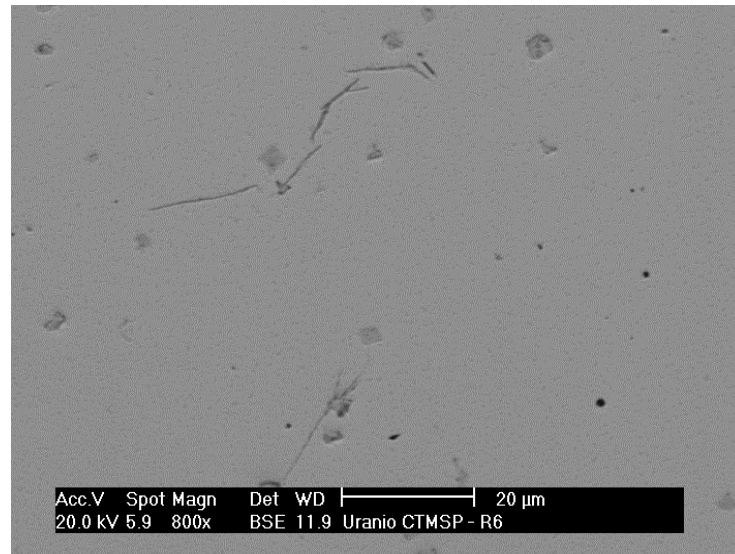
## 4.2 MICROESTRUTURA DO URÂNIO NO ESTADO INICIAL

A Figura 45 a seguir apresenta a microestrutura inicial do urânio vista com o auxílio do microscópio óptico de luz polariza. Observa-se a granulometria na superfície normal a direção da laminação. A microestrutura do urânio consiste em grandes grãos irregulares da fase  $\alpha$ , com algumas maclas finas decorrentes de deformações provenientes do processo de solidificação.



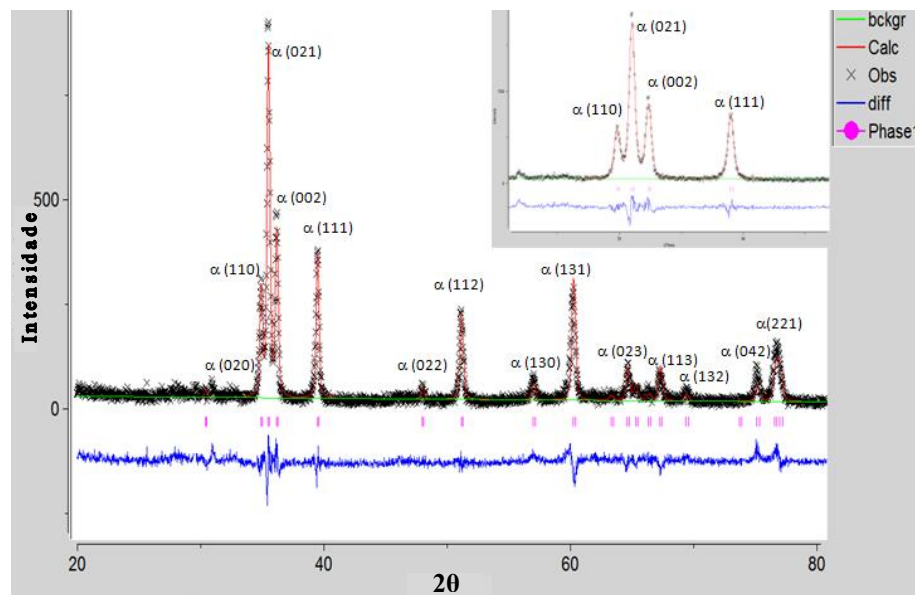
**Figura 45:** Micrografia ótica de luz polarizada do urânio puro no estado bruto de fundição. Ampliação 100x.

Após o polimento foi possível observar a presença de inclusões de morfologia equiaxial e alongada, possivelmente carbonetos ( $U(C)$ ,  $U(CN)$ ) e hidretos ( $UH_3$ ) respectivamente [136]. Para uma melhor observação dessas microestruturas, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura. A Figura 46 apresenta a microestrutura observada por essa técnica.



**Figura 46:** Micrografia eletrônica do urânio no estado bruto de fundição. 800x. Amostras analisadas após polimento mecânico.

Para avaliar a estrutura cristalina presente foi realizado ensaio de difração de raios X. O difratograma resultante juntamente com o ajuste matemático Rietveld [130] é apresentado na Figura 47.

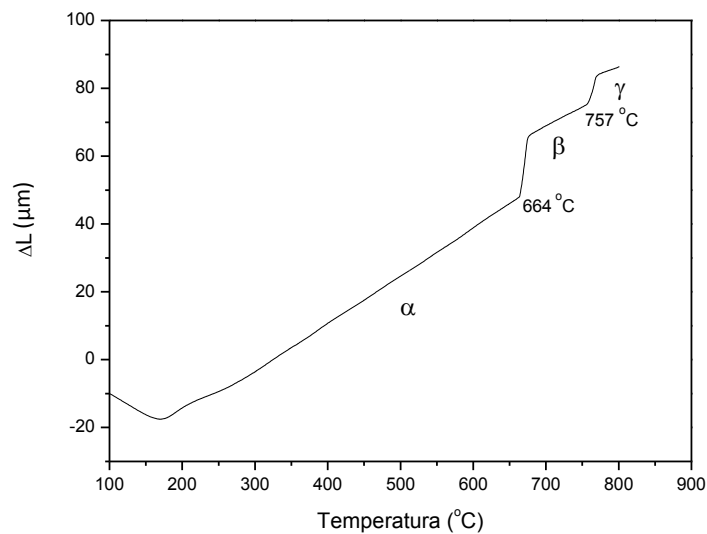


**Figura 47:** Difratograma do urânio puro no estado bruto de fundição. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

O resultado mostra que o urânio em seu estado inicial é composto inteiramente pela fase  $\alpha$  de grupo espacial  $Cmcm$ . Os parâmetros de rede da fase foram estimados através do

método de Rietveld como sendo  $a = 2,856 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,871 \text{ \AA}$  e  $c = 4,962 \text{ \AA}$ . É possível observar uma mudança nas intensidades relativas esperadas dos picos referentes aos planos (110) e (002), (ficha JCPDS 72-0657) que pode estar associada à presença de textura cristalográfica.

Para avaliar o efeito das impurezas presentes, foi realizado ensaio de dilatométrica de modo a verificar alterações nas temperaturas de transição de fase. O resultado pode ser observado na Figura 48.



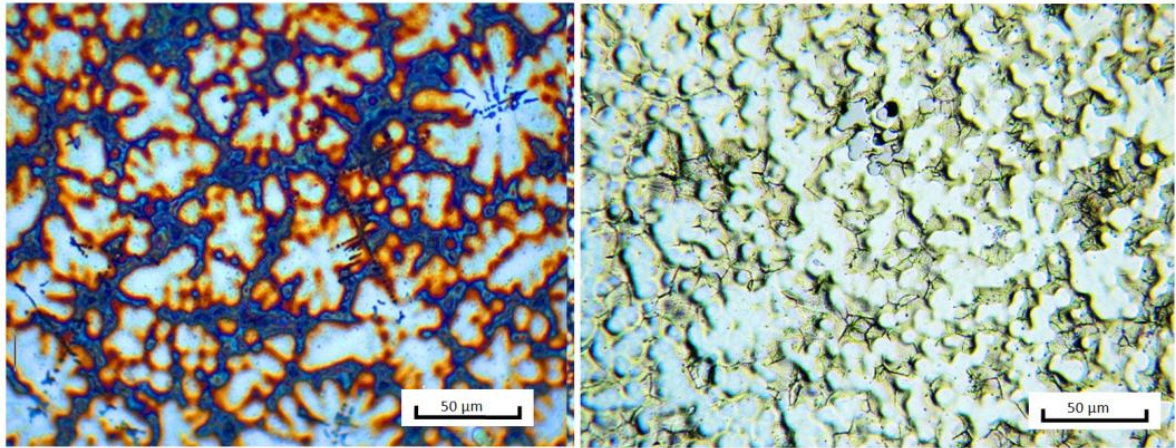
**Figura 48:** Dilatometria do urânio puro no estado inicial. Taxa de aquecimento 10 °C/min.

A temperatura de transição de fase mostrou-se em bom acordo com o relatado na literatura [41] para a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . Entretanto, uma diminuição de 12 °C foi observada para a transformação  $\beta \rightarrow \gamma$ , sendo isso provavelmente devido a influência das impurezas que em geral são mais solúveis na estrutura da fase  $\gamma$ .

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NO ESTADO BRUTO DE FUNDIÇÃO

A Figura 49 apresenta uma vista, com auxílio de microscopia óptica e ataque metalográfico, das ligas obtidas por fusão a plasma e indução no estado bruto de fundição.

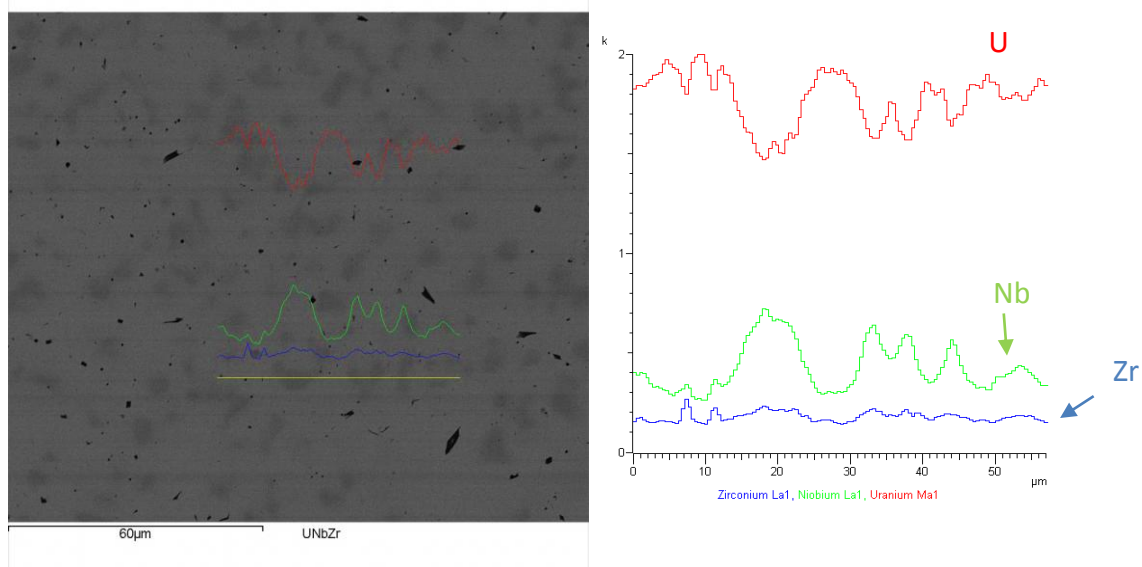




**Figura 49:** Micrografia ótica da liga no estado bruto de fundição: fusão a plasma (esquerda) e fusão indução (direita). Ampliação 500x.

Observa-se que ambas as amostras apresentam uma microestrutura composta por microestruturas dendríticas. O ataque metalográfico produz um contraste em amostras com migrosssegregação, pois diferentes concentrações de elementos de liga levam a uma cinética de oxidação diferente. No resultado obtido é bastante visível a diferença de tonalidade nas regiões dendríticas e interdendríticas, ressaltando a ocorrência de microsegregação.

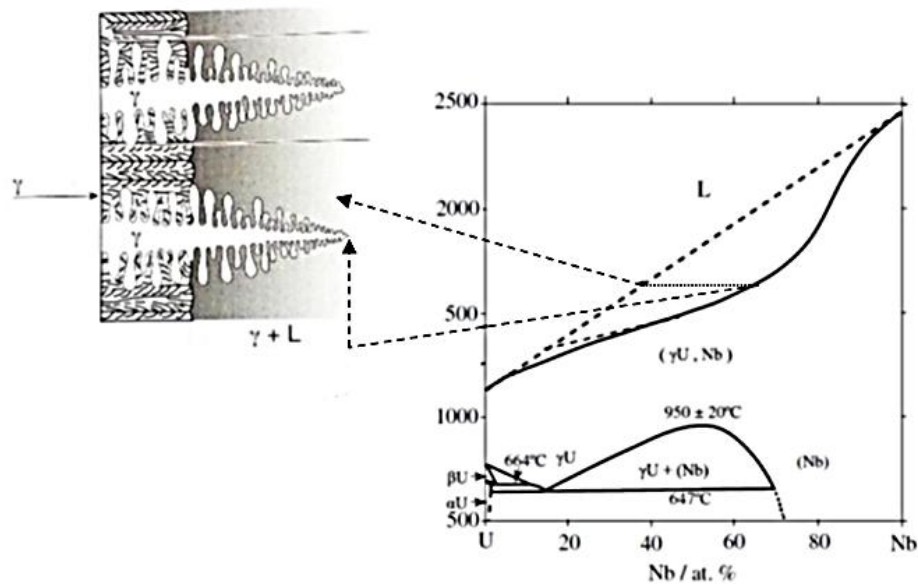
Uma visualização mais quantitativa do fenômeno de microsegregação é obtida via microanálise química em microscópio eletrônico de varredura. Com o auxílio dessa análise foi possível observar que as regiões dendríticas mostraram-se enriquecidas nos elementos de liga Nb e Zr. O perfil semi-quantitativo de concentração dos elementos U, Nb e Zr ao longo de uma linha de varredura é apresentado na Figura 50 a seguir.



**Figura 50:** Micrográfia com elétrons retroespalhados e microanálise química da liga U-7,5Nb-2,5Zr obtida por fusão via indução no estado bruto de fundição.

Os resultados experimentais obtidos ao longo da linha de varredura referentes às concentrações máximas e mínimas dos elementos U, Nb e Zr foram respectivamente: 94,87 e 78,34 para o urânio; 18,26 e 3,68 para o nióbio; e 5,84 e 1,10 para o zircônio. Tal resultado evidencia novamente a intercorrência significativa de microsegregação.

O diagrama de fases do sistema U-Nb (vide Figura 51) mostra que um sólido e um líquido em equilíbrio a uma determinada temperatura têm composições diferentes. Desse diagrama observa-se que a região central da dendrita é a primeira a se solidificar, contendo, progressivamente, maior teor de elemento de liga do que a região de contornos, que é a última a solidificar, em concordância com o observado experimentalmente. Assim, as soluções sólidas formadas no processo de solidificação estão supersaturadas, uma consequência das taxas de difusão relativamente baixas do elemento de liga dentro do sólido.

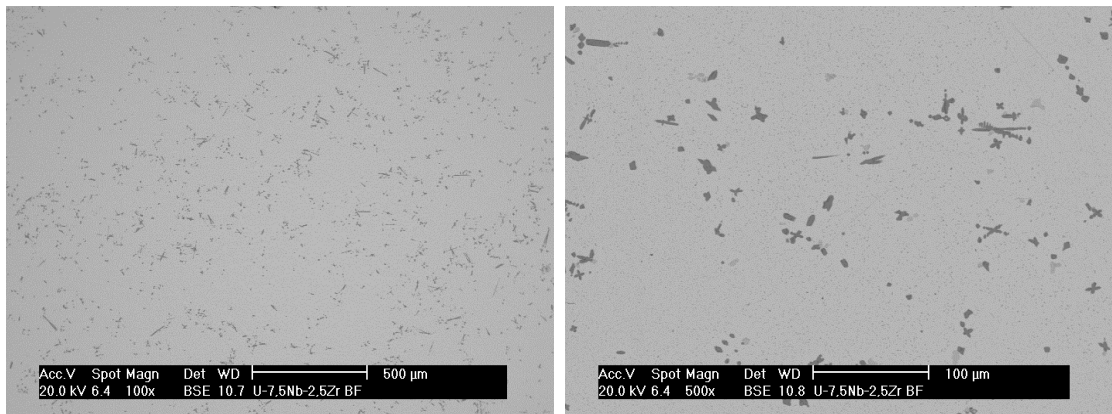


**Figura 51:** Esquema ilustrativo do modo de solidificação para a fusão no forno indução.

Durante o resfriamento de uma liga que atravessa intervalo entre as temperaturas sólidas e líquidas, o diagrama de fases indica que a composição de equilíbrio varia a cada instante. Nos processos de solidificação usuais não há tempo suficiente para que toda a extensão da peça acompanhe esta variação de composição. Geralmente no caso de metais, apenas próximo à interface entre as fases, que é onde a partição de sólido ocorre, existe tempo suficiente para que cada lado consiga atingir as composições indicadas pelo diagrama. Portanto, o sólido junto a interface adquire a composição indicada pelo diagrama, mas as regiões internas desse sólido ainda mostram composições próximas das existentes no instante em que a interface passou por estes locais. Portanto amostras brutas de fundição observadas à temperatura ambiente possuem variações de composição ao longo de sua estrutura. Nos processos onde a solidificação ocorre através de uma interface sólido-líquido dendrítica, as ideias acima podem ser aplicadas a interface sólido-líquido de apenas um braço dendrítico. Isso significa que a composição deste braço pode variar do seu eixo até a região entre braços dendríticos vizinhos. Esse tipo de variação microscópica em amostras brutas de fundição é chamada de microsegregação, segregação dendrítica ou zonamento.

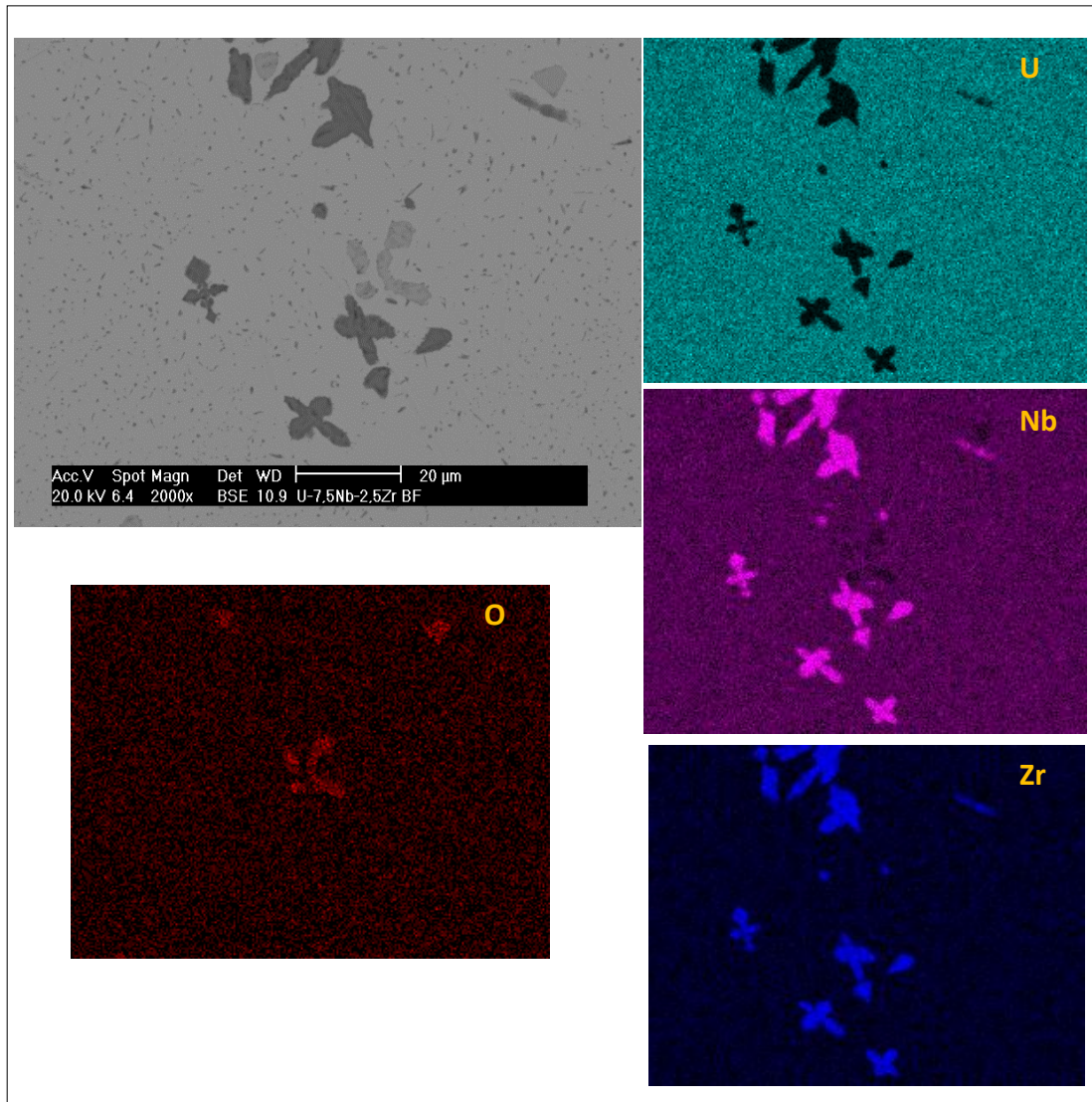
A principal diferença observada nos métodos de fusão é que a peça fundida no forno indutivo apresenta grãos da fase gama sob as dendritas, o que sugere um processo de solidificação conforme indicado na Figura 51.

Além disso, a liga produzida no plasma apresentou uma quantidade maior de precipitados, mais facilmente visíveis por microscopia eletrônica de varredura (Figura 52). A análise revela a presença de duas fases, isto é, a matriz (clara) e uma pequena fração volumétrica de precipitados (escuros). Entre os precipitados nota-se a ocorrência de dois contrastes atômicos diferentes, sendo uma região de contraste escuro (átomos mais leves) e uma de contraste intermediário. Estes aparecem em menor fração volumétrica e por apresentarem morfologia regular podem estar associados a uma inclusão não metálica.



**Figura 52:** Micrografias eletrônica com elétrons retroespalhados da liga U-7,5Nb-2,5Zr obtida por fusão a plasma. 100x e 500x de aumento. Amostras analisada após polimento mecânico.

Para melhor compreensão da microestrutura formada no processo de solidificação realizou-se mapeamento por fluorescência de raios X. A distribuição espacial da composição química da amostra, e conseqüentemente seu grau de homogeneidade, pode ser visualizada diretamente com auxílio desse método. A Figura 53 apresenta um mapeamento feito na liga obtida por fusão a plasma para os elementos U, Nb, Zr e O.

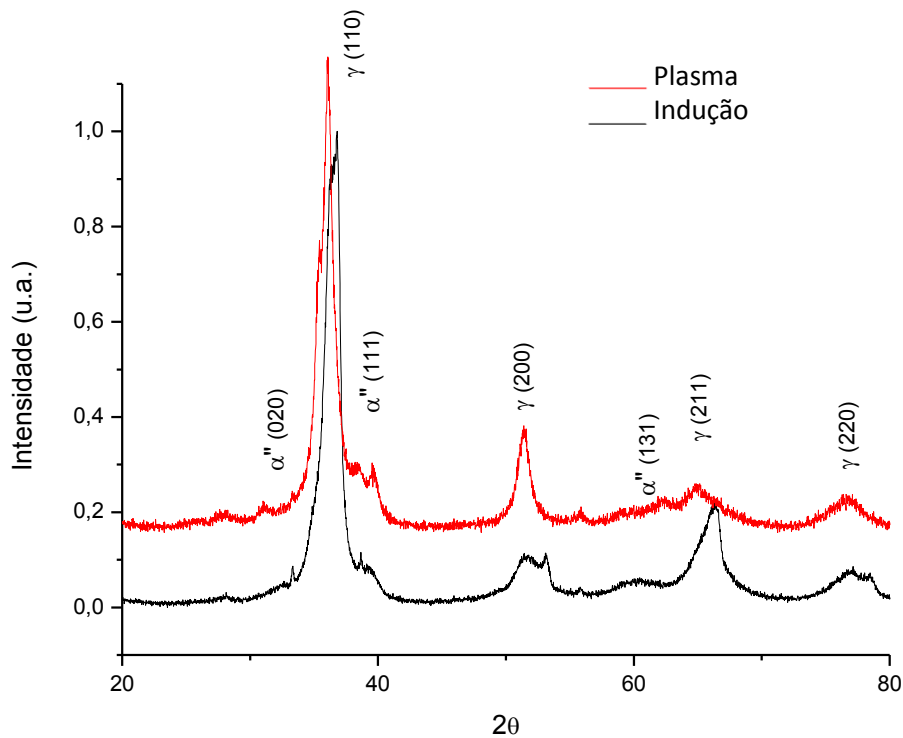


**Figura 53:** Mapeamento por fluorescência raio X da liga U-7,5Nb-2,5Zr no estado bruto de fundição, fusão a plasma. Elemento analisado U, Nb, Zr e O.

Uma vez que os precipitados em maior quantidade são compostos contendo Nb e Zr o diagrama binário desse sistema foi consultado. Tal diagrama possui caráter isomórfico em alta temperatura (vide seção 2.3.2), mostra a existência de uma solução sólida dos respectivos componentes, de estrutura cúbica de corpo centrado, como fase primária de solidificação. Com base neste fato e considerando a morfologia com a qual os precipitados se apresentam (dendrítica), é razoável supor que durante o processo de solidificação houve solidificação primária de fase  $\gamma$ (NbZr), em regiões com maiores concentrações de elementos de liga.



A fim de determinar as fases retidas no processo de solidificação, foi realizado ensaio de difração de raios X em amostras de ambos os processos de fusão. Os difratogramas resultantes são apresentados na Figura 54.



**Figura 54:** Difratograma da liga U-7,5Nb-2,5Zr no estado bruto de fundição fundido a plasma e indução. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

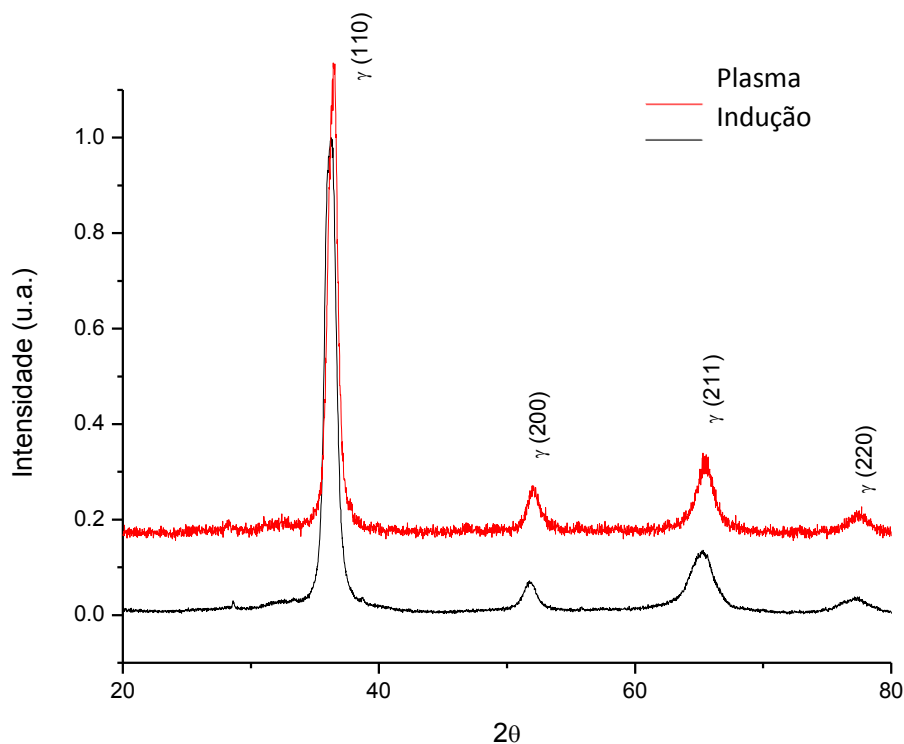
Com auxílio do difratograma é possível verificar para ambas as ligas a presença de duas fases alotrópicas do urânio, alfa (modificada) e gama, sendo a fase gama majoritária. Não foram observados picos aparentes para a fase dos precipitados. A fração volumétrica destes nas ligas é demasiada baixa para ser detectada por difratometria considerando o fato de o fator de espalhamento do elemento U ser muito maior que os dos elementos Nb e Zr que compõem os precipitados [119].

Dos resultados observados é importante destacar que há necessidade de aplicação de tratamento térmico de homogeneização para a quebra da microestrutura dendrítica e obtenção de estrutura monofásica  $\gamma$ , independentemente do processo de fusão utilizado para síntese de liga.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NO ESTADO HOMOGENEIZADO

As ligas obtidas pelos processos de fusão a plasma e indução foram homogeneizada a 1000 °C por 5 horas e submetida à têmpera em água para retenção da fase  $\gamma$  na temperatura ambiente.

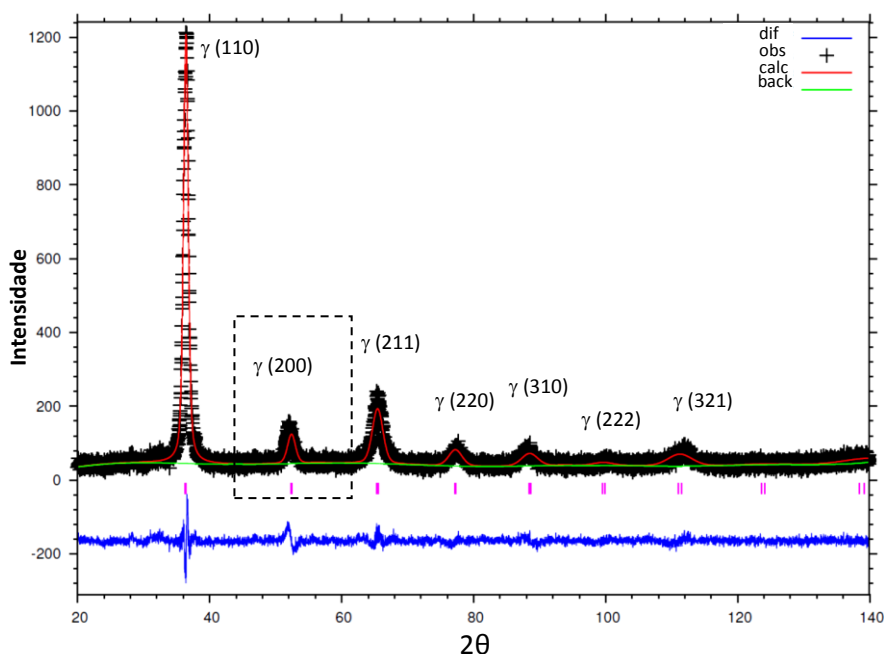
A retenção da fase  $\gamma$  (estrutura cúbica de corpo centrado) pode ser verificada através do ensaio de difração de raios X. Os difratogramas resultantes são apresentados na Figura 55.



**Figura 55:** Difratogramas das ligas U-7,5Nb-2,5Zr obtidas por fusão a plasma e indução no estado homogeneizado. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

Os ângulos de difração medidos correspondem a uma estrutura cúbica de corpo centrado, onde o parâmetro de rede foi estimado através do método de Rietveld, em aproximadamente 3,49 e 3,50 Å para as ligas obtidas via plasma e indução, respectivamente. Em ambos os casos é possível observar um forte alargamento dos picos de difração o que pode estar associado a uma microestrutura contendo elevada tensão residual, o que é habitual em materiais que sofreram transformação martensítica. Além disso, por meio do ajuste Rietveld foi possível observar que o pico experimental referente ao plano (200) está levemente deslocado com relação ao padrão calculado para uma estrutura CCC ideal (Figura 56), o que pode significar acúmulo de discordâncias nesse plano. Portanto, todos os resultados

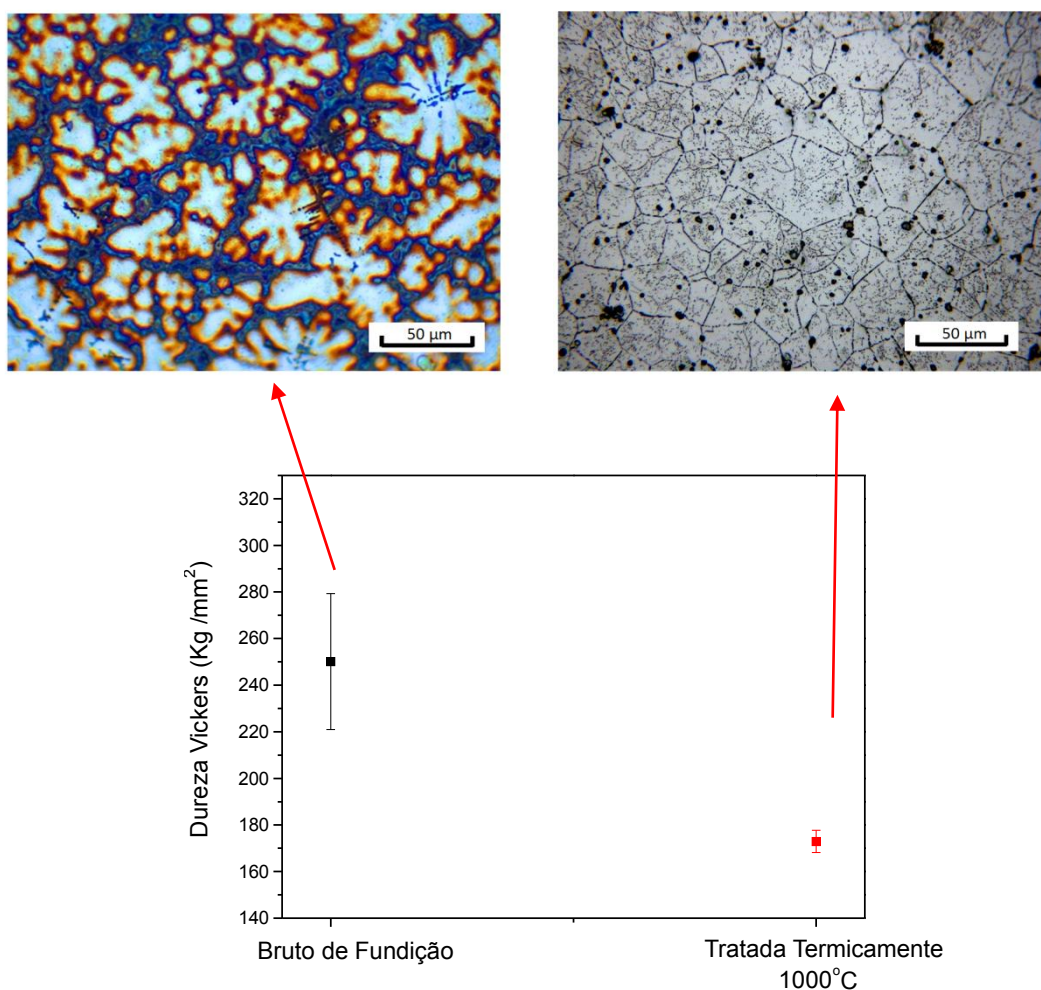
indicam a retenção de uma estrutura modificada semelhante à fase  $\gamma$  de equilíbrio, sendo possivelmente a fase  $\gamma^S$ .



**Figura 56:** Ajuste Rietveld da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via plasma) no estado solubilizado. Destaque para o deslocamento do pico de difração experimental, referente ao plano (200), com o teórico de uma estrutura CCC ideal. Radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

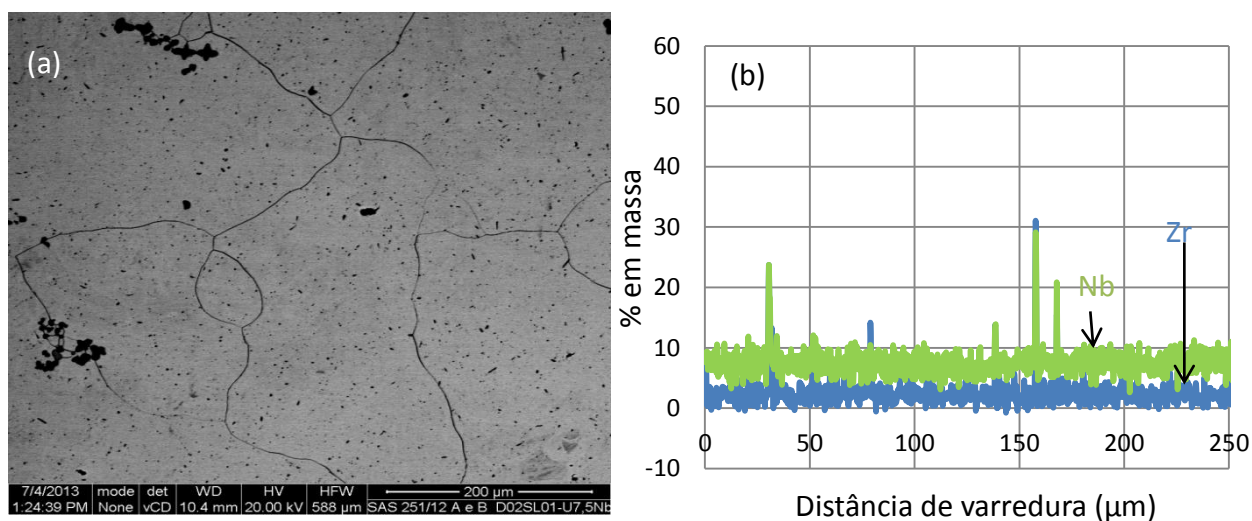
O ensaio de dureza Vickers mostrou a eficiência do tratamento térmico na homogeneidade da liga, reduzindo o desvio das medidas com relação ao observado no estado bruto de fundição, e ressalta o comportamento plástico superior da estrutura com a fase  $\gamma$  estabilizada, em coerência com o esperado, posto que esta possui uma estrutura com elevado número de sistemas de escorregamento. A Figura 57, apresentada a seguir, mostra os valores de dureza Vickers obtidos para a liga fundida via plasma, nos estados bruto de fundição e tratado termicamente, em um modo comparativo, e ressalta a diferença microestrutural observada.





**Figura 57:** Dureza Vickers e microestrutura (ampliação 500x) da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via plasma) antes e depois do tratamento térmico de homogeneização.

A quebra da estrutura dendrítica fica evidente também na análise por microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, onde não se observa uma diferença de tonalidade na matriz (Figura 58a). A microanálise química (Figura 58b) mostrou significativa redução na microsegregação observada anteriormente ao tratamento térmico ressaltando a eficiência mesmo. Os valores de porcentagem em massa médios obtidos ao longo da linha de varredura foram de 7,58 e 2,51% de nióbio e zircônio respectivamente. Observou-se variações significativas de composição apenas em pontos que apresentavam precipitados.



**Figura 58:** Micrográfia com elétrons retroespalhados e microanálise química da liga U-7,5Nb-2,5Zr obtida por fusão via indução no estado homogeneizado.

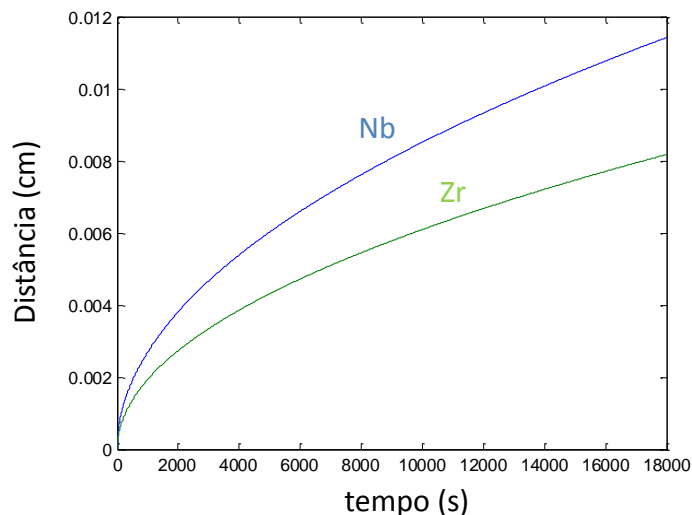
O tratamento térmico de homogeneização é frequentemente utilizado para reduzir a microsegregação e obter as propriedades necessárias ao produto final ou a uma posterior conformação mecânica. Porém, este tratamento pode ser inviável se envolver altos custos relacionados à temperatura e aos tempos de tratamento requerido.

É tecnologicamente importante o controle da microsegregação em ligas de urânio, tanto para seu processamento (conformação mecânica) quanto para aplicação interna ao reator (irradiação) a qual requer alto grau de isotropia.

Um tratamento de homogeneização típico consiste em aquecimento do material até uma temperatura próxima da temperatura sólidos, seguido por um estágio a esta temperatura e, finalmente, por um arrefecimento a uma taxa pré-determinada. Em geral, quanto mais grosseira a estrutura dendrítica, maior a segregação e mais difícil a homogeneização, uma vez que as distâncias, que devem ser vencidas pela difusão dos átomos, tornam-se mais longas. A temperaturas elevadas, a difusão é intensificada e os gradientes de concentração dentro da liga diminuem.

Assim, se considerarmos o coeficiente de difusão do nióbio e do zircônio no urânio  $\gamma$  dados pela Equação 2 e Tabela 10, respectivamente, e aplicarmos a temperatura de 1000 °C, obtemos os seguintes coeficientes de difusão de  $D_{\gamma}^{\text{Nb}} = 7,25 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $D_{\gamma}^{\text{Zr}} = 3,71 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Usando a Equação 1 para um tempo de 5 horas obtemos uma distância de difusão de aproximadamente 114 e 80  $\mu\text{m}$  para o nióbio e zircônio, respectivamente, como pode ser

observado na Figura 59. Ambos os valores são superiores ao espaçamento médio interdendrítico, mostrando concordância com o resultado experimental.



**Figura 59:** Distância de difusão dos elementos de liga Nb e Zr na fase  $\gamma$  do urânio na temperatura de 1000 °C.

Foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura para verificar se a fase dos precipitados foi mantida após o tratamento térmico para a liga obtida via fusão a plasma. As micrografias mostraram que tal fase se manteve com pouca ou nenhuma alteração morfológica, o que vem a corroborar a hipótese desta ser uma solução sólida  $\gamma(\text{NbZr})$  de equilíbrio do sistema, similar ao proposto por Ewh e co-autores [59].

Após a realização do tratamento térmico foi realizado o corte dos tarugos obtidos nos processos de fundição para a confecção de placas destinadas ao ensaio de laminação.

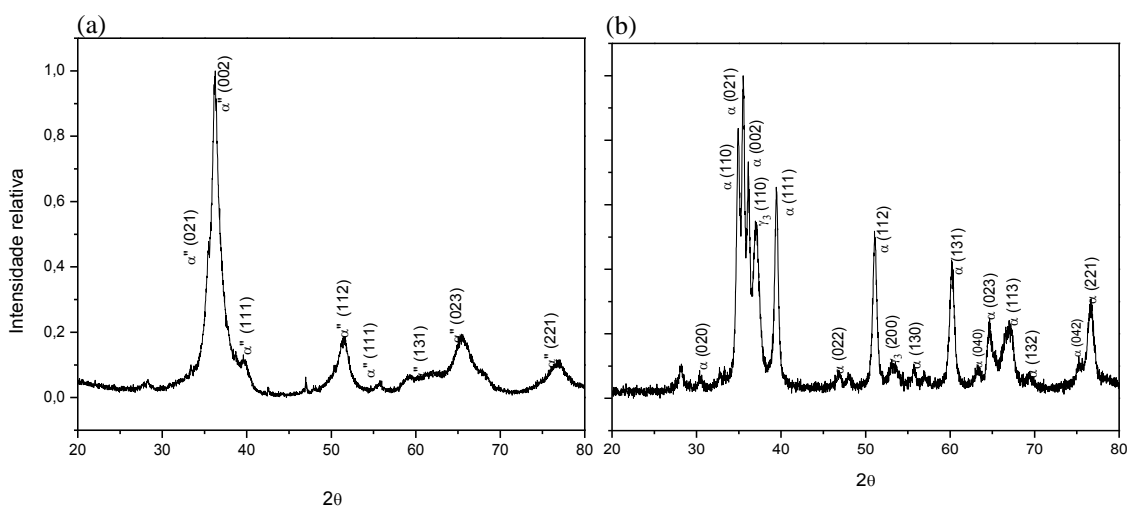
#### 4.5 TRANSFORMAÇÕES DE FASE LIGA U-7,5Nb-2,5Zr

A têmpera da liga U-7,5Nb-2,5Zr a partir da fase  $\gamma$  suprimiu a decomposição difusional, resultando na retenção de estrutura  $\gamma$  metaestável, supersaturada, à temperatura ambiente. Esta fase, como relatado na literatura [44], geralmente apresenta melhor combinação de resistência mecânica e ductilidade do que o urânio puro. Além disso, a

presença de elementos de liga em solução sólida supersaturada melhora substancialmente a sua resistência à corrosão, uma característica essencial à aplicação interna ao reator [137]. De acordo com o diagrama de fases o recozimento desta liga em temperaturas abaixo do campo  $\gamma$  faz com que a estrutura  $\gamma$  se decomponha em duas outras fases:  $\gamma_3 + \alpha$ . Esta reação é controlada por difusão, sendo análoga à perlita em aços, onde a microestrutura alternada de urânio praticamente livre de elementos de liga ( $\alpha$ ) e altamente enriquecidos com tais ( $\gamma_3$ ) é formada [138]. Esta microestrutura de duas fases exibe uma resistência elevada e baixa ductilidade. Apesar desse conhecimento bem estabelecido em ligas de U-Nb-Zr, existem poucas publicações recentes. A maior parte da literatura disponível é antiga e deve ser revista com auxílio de novas técnicas e conceitos.

A conformação mecânica de ligas de urânio requer boa combinação de resistência e ductilidade para a produção de placas, o que exige tratamento térmico para estabilização da fase  $\gamma$ , bem como métodos de deformação termomecânicos destinados a reter tal fase. O conhecimento sobre os mecanismos e a cinética de transformações de fase é essencial para o processamento satisfatório de placas combustíveis. Assim, a montagem de diagramas de transformação ajuda a antecipar o comportamento da liga em possíveis tratamentos térmicos aplicados durante a deformação mecânica.

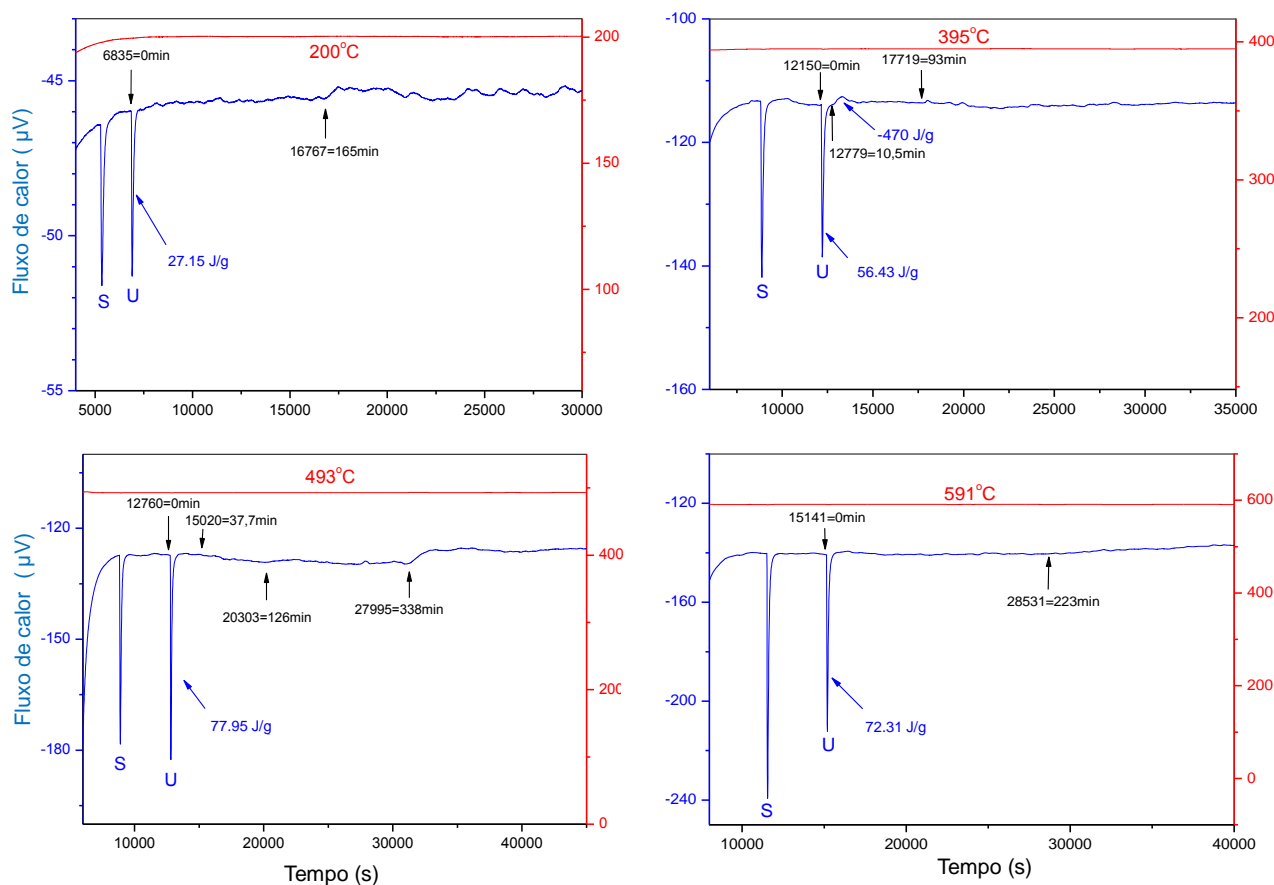
Para verificar as microestruturas formadas no processo de decomposição da fase  $\gamma$  na liga U-7,5Nb-2,5Zr, foram realizados recozimentos em duas temperaturas intermediárias, 300 e 500 °C, durante 6 horas, seguidas de têmpera em água. As amostras foram então analisadas por difração de raios X e o resultado pode ser observado na Figura 60, apresentada a seguir.



**Figura 60:** Amostras da liga U-7,5Nb-2,5Zr recozida (a) a 300 °C e (b) 500 °C por 6 horas.

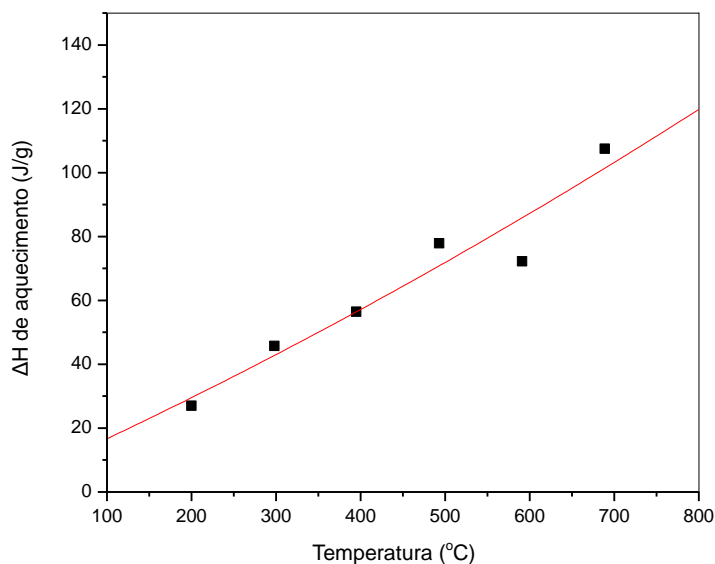
A amostra recozida a 300 °C mostrou-se composta por uma fase modificada  $\alpha''$ , o que é evidenciado pela duplicação do pico referente ao plano (111), também pertencente à fase  $\alpha$  de equilíbrio, e pelo pronunciado alargamento do pico referente ao plano (131) [139]. Duas fases foram identificadas no difratograma da amostra recozida a 500 °C, onde há picos bem definidos de uma estrutura ortorrômbica ( $\alpha$  de equilíbrio) e de uma estrutura cúbica ( $\gamma_3$ ). A ocorrência da fase  $\gamma_3$  é evidenciada pelo deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores, devido ao alto teor de Nb em solução sólida, pois é relatado que o nióbio é um elemento que causa contração no parâmetro de rede da estrutura cúbica do urânio [53]. A fração volumétrica de fase encontrada para essa temperatura através do método de Rietveld foi de 67% fase  $\alpha$  e 33% fase  $\gamma_3$ .

Foram preparadas 10 amostras (6 para calorimetria DROP e 4 para dilatométrica) com dimensões de 4x4x3 mm<sup>3</sup> de pedaços remanescentes do tarugo da liga obtida via plasma, após a confecção da placa de laminação. Exemplos da análise no calorímetro tipo DROP são mostrados na Figura 61, apresentada a seguir.



**Figura 61:** Resultados dos experimento com o calorímetro DROP (sentido endotérmico para baixo); tempos apontados são possíveis transformação de fase no estado sólido para a liga U-7,5Nb-2,5Zr (S significa “drop” da safira e U o “drop” da liga de urânio).

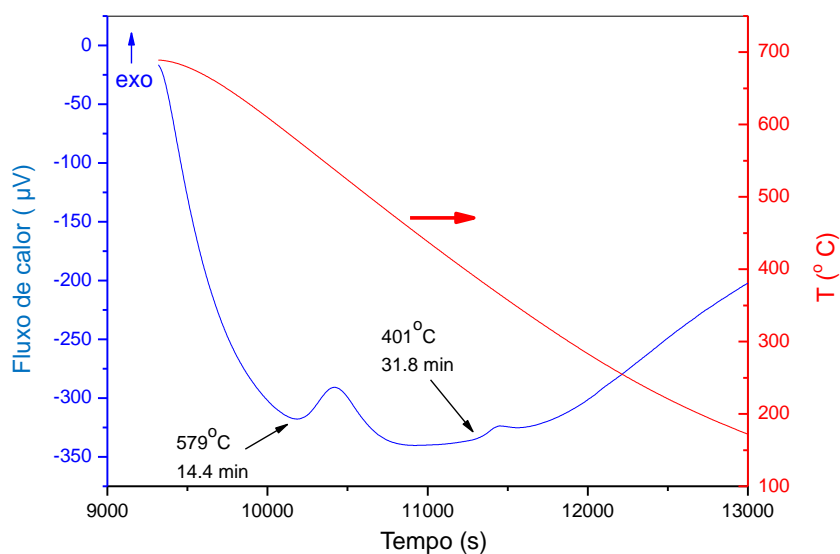
A integração dos picos fornece a variação de entalpia da temperatura ambiente à temperatura da célula. O calor total pode incluir a entalpia de aquecimento e alguma possível transformação, caso esta se dê em tempos curtos. Para transformações lentas, os picos foram relacionados através do desvio da linha base ocorrentes posteriormente ao “*drop*” das amostras, durante o restante da isoterma. É interessante notar que a transformação a baixa temperatura, atribuída a  $\gamma^s \rightarrow \alpha''$  é exotérmica, enquanto a de aproximadamente 400 °C  $\alpha'' \rightarrow \alpha + \gamma_3$  parece ser fracamente endotérmica. A isoterma a 493 °C indica o ponto final da transformação endotérmica, correspondendo a 100% de decomposição da fase  $\gamma$  em  $\alpha + \gamma_3$ . A procura por pontos de possíveis transformações sobrepostas ao pico de aquecimento é auxiliada traçando o gráfico de entalpia de aquecimento versus temperatura (Figura 62).



**Figura 62:** Entalpia de aquecimento determinada por calorimetria tipo DROP versus temperatura.

O ajuste da curva  $\Delta H$  versus  $T$  por um polinômio de segunda ordem mostra que os picos de 500 e 600 °C são, respectivamente, mais endo/exotérmicos do que seria esperado pela tendência, assim é possível supor que existem duas transformações rápidas no interior da área de medição. O tempo relacionado a essas transformações não puderam ser determinados exatamente, uma vez que o pico de aquecimento é mais forte e dura um tempo de aproximadamente 11 minutos. Portanto, os pontos de transformação foram aproximadamente avaliados em 10 minutos para ambos os casos.

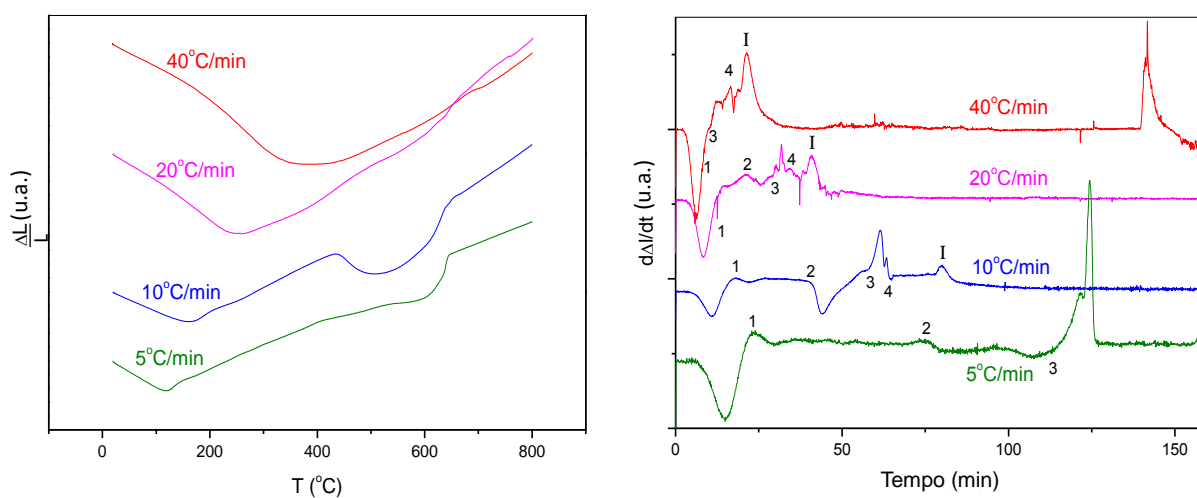
O ensaio de calorimetria tipo DSC forneceu informações adicionais sobre as transformações da liga U-7,5Nb-2,5Zr, como mostrado na Figura 63.



**Figura 63:** Análise de calorimetria DSC, resfriamento após recozimento no campo  $\gamma$  (700 °C por 4 horas).

Após o recozimento em campo gama (700 °C) por 4 horas, a curva de calorimetria demonstra existir duas transformações, ambas exotérmicas, correspondentes a  $\gamma \rightarrow \gamma_3 + \alpha$  e  $\gamma_3 + \alpha \rightarrow \alpha''$ .

Uma abordagem para identificar as fases é levar em conta as características de dilatação, relacionando-as com comportamento de expansão ou contração. Os resultados dos ensaios de dilatometria, juntamente com suas derivadas, são apresentados na Figura 63.



**Figura 64:** Análise de dilatometria da liga U-7,5Nb-2,5Zr: curva  $\Delta L/L$  (esquerda) e sua respectiva derivada no tempo  $dL/dt$  (direita); os pontos de transformações foram numerados de 1 a 4. O ponto indicado como I mostra o início da isoterma.

Para a taxa de aquecimento de 40 °C/min foi observada uma leve expansão de aproximadamente 0,3%, que não pode ser explicada através da transformação  $\gamma^s \rightarrow \gamma$ , em que uma mudança menor seria esperada (menos que 0,1%) [140]. Pelo nível de expansão calculado, a transformação observada deve ser  $\alpha'' \rightarrow \gamma$ . Por outro lado, as análises com taxa de aquecimento 20, 10 e 5 °C/min mostraram uma forte contração em temperaturas que variaram de 400 a 500 °C, dependendo da taxa de aquecimento. As contrações podem ser explicadas pela entrada no campo de estabilidade da fase  $\alpha$ , assim estas transformações seriam atribuídas a transformação  $\alpha'' \rightarrow \alpha + \gamma_3$ . Para as três últimas taxas de aquecimento discutidas, é também observada uma expansão subsequente à contração gerada pela formação da fase  $\alpha$ . Isto indica o retorno da amostra ao campo de estabilidade  $\gamma$ , já que esta fase é a estrutura cristalina de arranjo com menor densidade dentre as fases do urânio.

Os pontos de transformações foram numerados de 1 a 4 e são relacionados na Tabela 20, apresentada a seguir.

**Tabela 20:** Pontos de transformações identificados por dilatométrica.

Pontos	Transformação	Característica	Taxa de aquecimento
1	$\gamma^s (\gamma^o) \rightarrow \alpha''$	Leve contração	5 – 20 °C/min pequena a 40 °C/min
2	$\alpha'' \rightarrow \gamma_3 + \alpha$	Forte contração	5 – 20 °C/min ausente a 40 °C/min
3	$\alpha'' \rightarrow \gamma$ $\gamma_3 + \alpha \rightarrow \gamma$	Expansão Expansão	40 °C/min 5 – 20 °C/min
4	--	Contração alta temperatura	5 – 40 °C/min

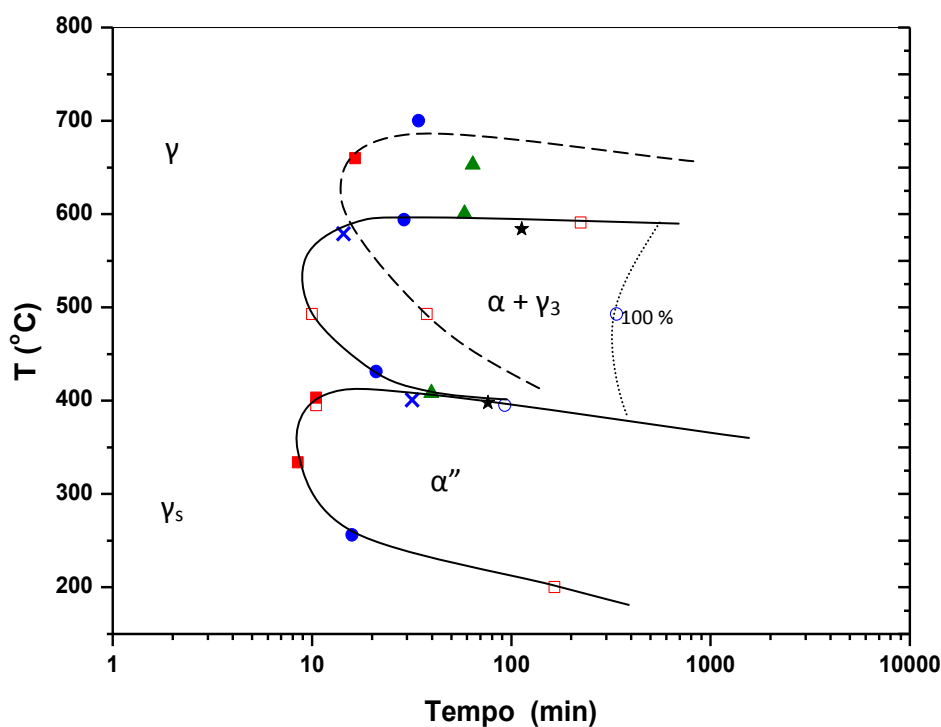
Os pontos que mostram uma contração são relacionados à transição de uma fase menos densa para uma com maior densidade. Foi observado ainda para todas as taxas de aquecimento uma transição, por contração, em alta temperatura que pode estar relacionada com a ainda ocorrência do domo de imiscibilidade do sistema U-Nb, onde a fase  $\gamma$  tende a se decompor em  $\gamma_1 + \gamma_3$ .



O diagrama de transformações compilado através de todos os pontos extraídos pelo método analítico relacionado na Tabela 21 é mostrado na Figura 65.

**Tabela 21:** Pontos coletados através dos métodos analíticos.

<b>Técnica</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Pontos</b>	<b>Característica</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
Dilatometria	40 °C/min	1	contração	334,5	8,5
		3	expansão	403	10,5
		4	contração	666	16,5
Dilatometria	20 °C/min	1	contração	256	12,5
		2	forte contração	431	21
		3	expansão	694	29
		4	contração	700	34,3
Dilatometria	10 °C/min	2	forte contração	408	39,8
		3	expansão	601	58,3
		4	contração	653	64
Dilatometria	5 °C/min	2	forte contração	398	76,4
		3	expansão	584	112,8
Calorímetro	drop		exo	200	165
Calorímetro	drop		exo/ endo	395	10,5; 93
Calorímetro	drop		estimado/ endo/ 100%	493	10,0; 37,7; 338
Calorímetro	drop		exo/ endo	591	10; 223
Calorímetro	DSC		exo	579	14,4
Calorímetro	DSC		exo	401	31,8



**Figura 65:** Diagrama de transformação obtido por calorimetria (símbolos vazios) e dilatometria (símbolos preenchidos); os pontos x são referentes à calorimetria tipo DSC.

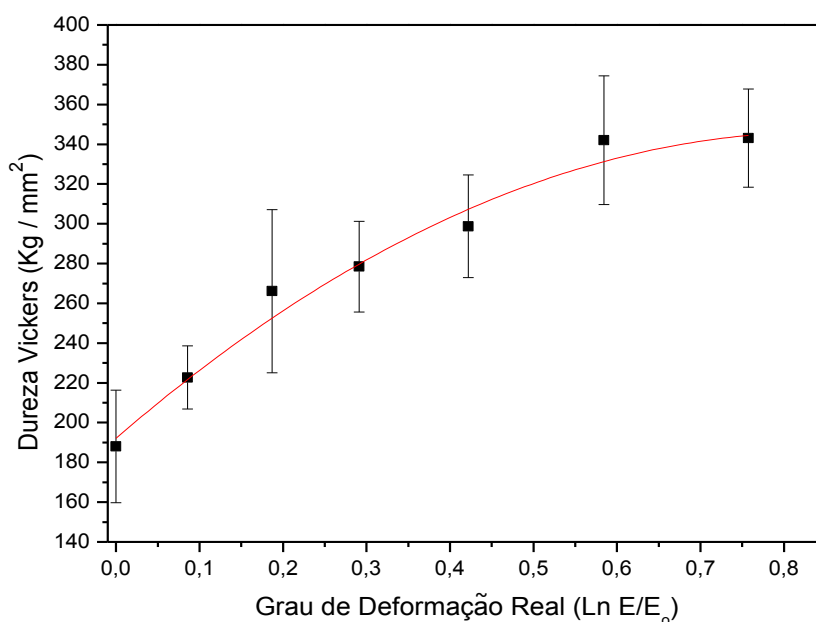
O diagrama obtido, embora não seja propriamente um diagrama tempo-temperatura-transformação (por não ser composto inteiramente por isotermas), assemelha-se bastante aos TTT relatados na literatura [63-66] [68] para a transformação a alta temperatura (próxima a 500 °C). Entretanto, a transformação a baixa temperatura (próxima a 300 °C) foi obtida com início em aproximadamente 10 minutos. Isso corresponde a um tempo muito superior que 1 a 2 minutos relatados por Dean [64], Giraud-Heraud [65] e Karnouwsky [66], mas consistente com os resultados de Vandemeer [68]. Tal resultado ajuda a reduzir algumas dúvidas referentes à transição de fase em baixa temperatura.

É possível utilizar o diagrama obtido para auxiliar no planejamento dos processos de conformação termomecânicos, posto que simula a condição inicial de fase  $\gamma$  estabilizada.

## 4.6 LAMINAÇÃO, ENCRUAMENTO, RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

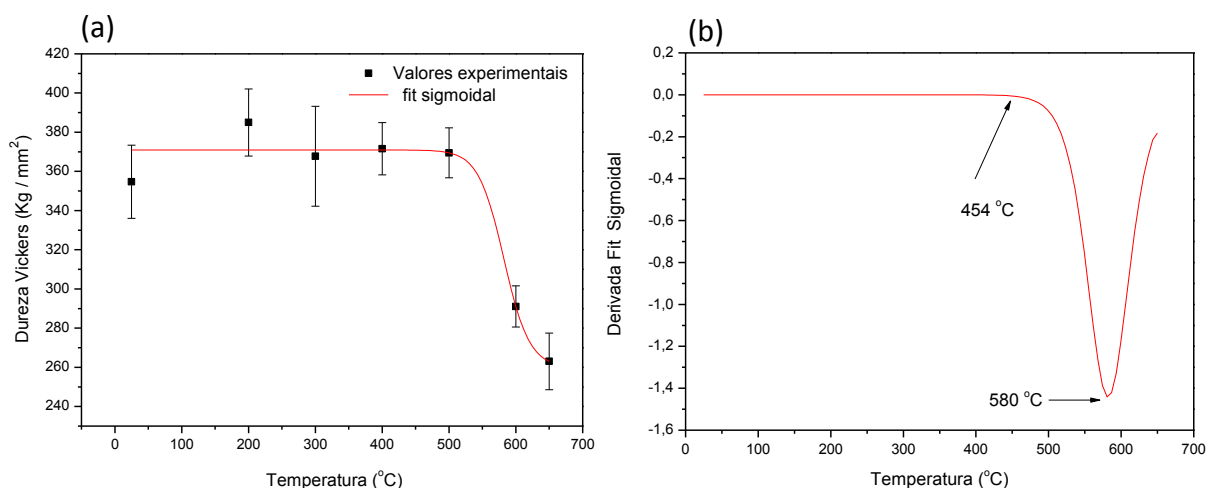
### 4.6.1 Urânio puro: deformação, recuperação e recristalização

A curva de endurecimento por deformação (encruamento) obtida para o urânio puro submetido à laminação na temperatura ambiente é apresentada na Figura 66. Observa-se um considerável grau de encruamento para esse material, partindo de uma dureza de 188,4 HV no estado inicial até um valor de 341,1 HV para 80% de redução; um aumento de 45%. Os altos desvios observados para as medidas podem ser atribuídos à própria anisotropia da estrutura  $\alpha$  (ortorrômbica) do urânio.



**Figura 66:** Variação da dureza Vickers em função do grau de deformação aplicado para o urânio puro laminado a temperatura ambiente.

Após o processo de laminação foram realizados tratamentos isócronos, por período de 1 hora, nas temperaturas 200, 300, 400, 500, 600 e 650 °C para estudo da cinética de recuperação e recristalização neste metal. A curva de amolecimento obtida é apresentada na Figura 67a.



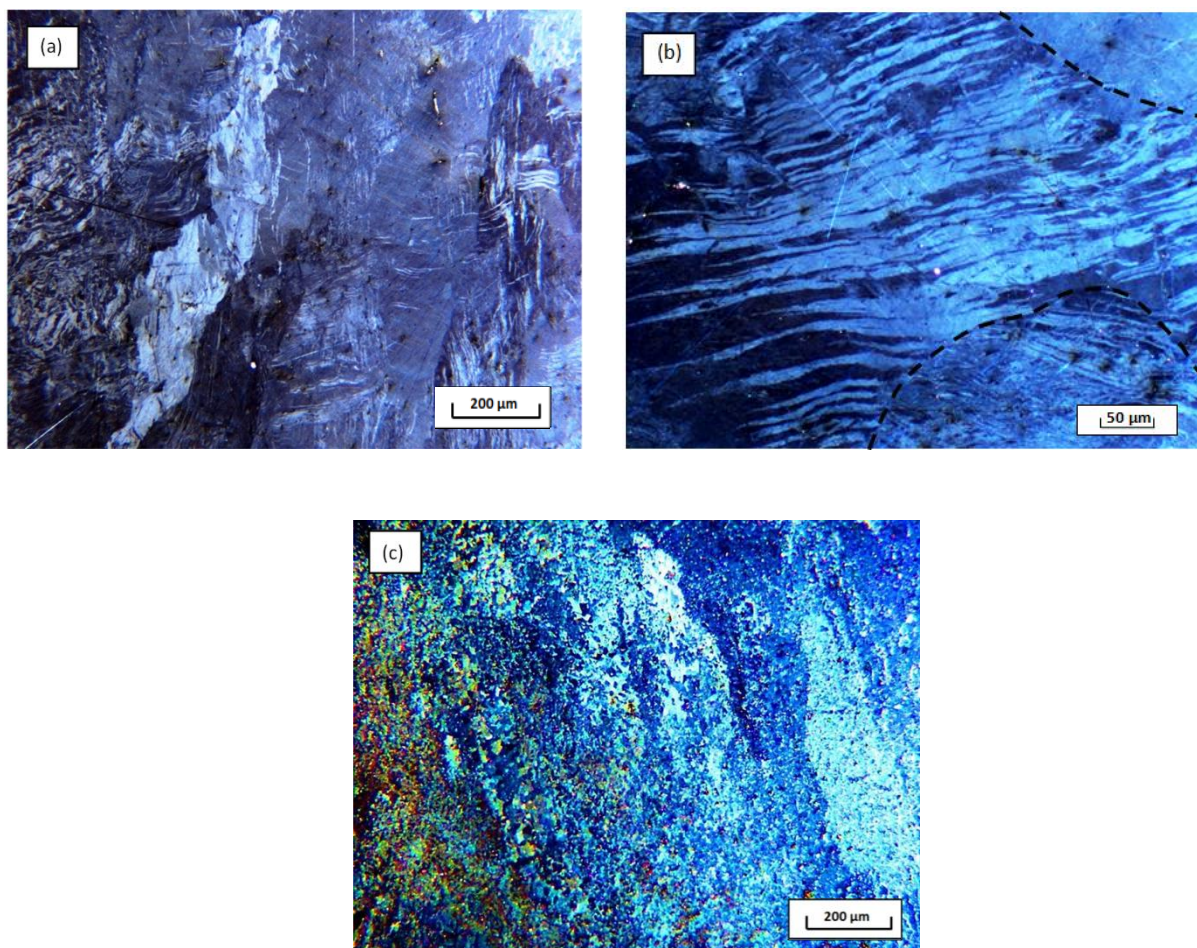
**Figura 67:** Curva de amolecimento para urânio puro com aproximadamente 60% de redução para recozimentos isócronos de 1 hora (a). Derivada do fit sigmoidal da variação da dureza com a temperatura de recozimento (b).

A dureza do urânio puro com redução de aproximadamente 60% apresentou um amolecimento significativo para temperaturas a partir de 500 °C, partindo de um valor inicial de 355 HV até 263 HV, ou seja, um amolecimento total de aproximadamente 25%, para temperatura de 650 °C, claro indicativo da ocorrência do mecanismo de recristalização. Há uma leve indicação da atuação de mecanismos de recuperação para temperaturas a partir de 300 °C, entretanto, a visualização deste fenômeno é dificultada pelos altos desvios associados às medidas, possivelmente em decorrência da estrutura ortorrômbica do urânio.

A temperatura de recristalização de um metal pode ser obtida a partir da curva apresentadas na Figura 67b, a qual é a derivada do “*ajuste sigmoidal*” das medidas de dureza em função da temperatura. Assim, os valores aproximados para a temperatura de início da recristalização, bem como o para 50% de amolecimento são facilmente visualizados (Figura 66b). As temperaturas para 50% de amolecimento na amostra foi em torno de 580 °C e a de início de recristalização foi de 454 °C, em coerência com os dados citados na referência [106].

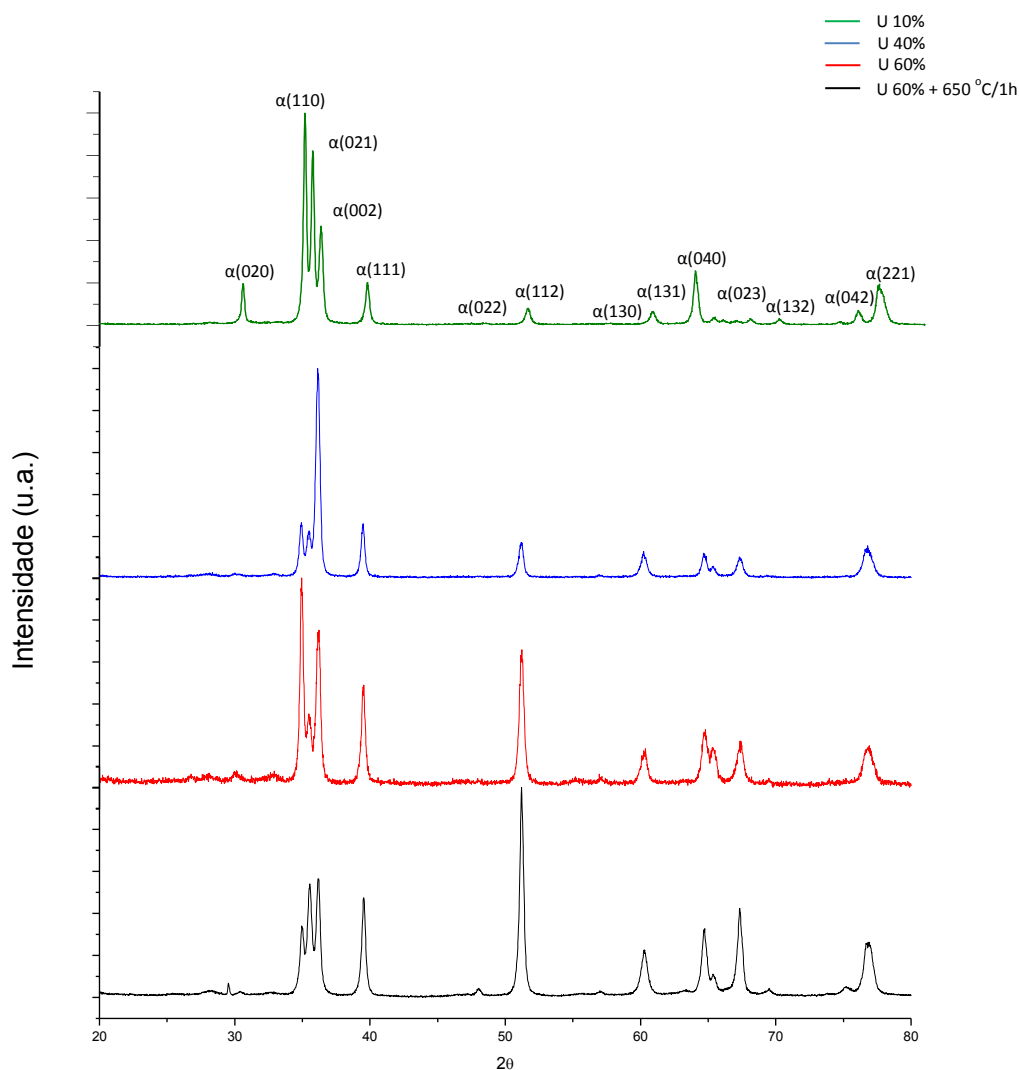
A Figura 68 mostra a diferença microestrutural observada para o urânio como deformado e após o início da recristalização a 650 °C. A estrutura deformada apresenta bandas de deformação (Figura 68b) e forte maclação em grãos específicos, sendo estes possivelmente orientados desfavoravelmente à carga aplicada. Como se observa, os novos grãos formados (Figura 68c) pelo processo de recristalização são muito pequenos ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) o que revela a existência de muitos núcleos durante o processo de recristalização com crescimento de modo competitivo. Novos grãos tem nucleação favorável em posições de máxima deformação. Como o urânio utilizado neste trabalho possuía um tamanho de grão inicial grosseiro (menor

quantidade de contornos de grão), é possível afirmar que há uma tendência para o surgimento de novos grãos nas estruturas de maclas e bandas de deformação.



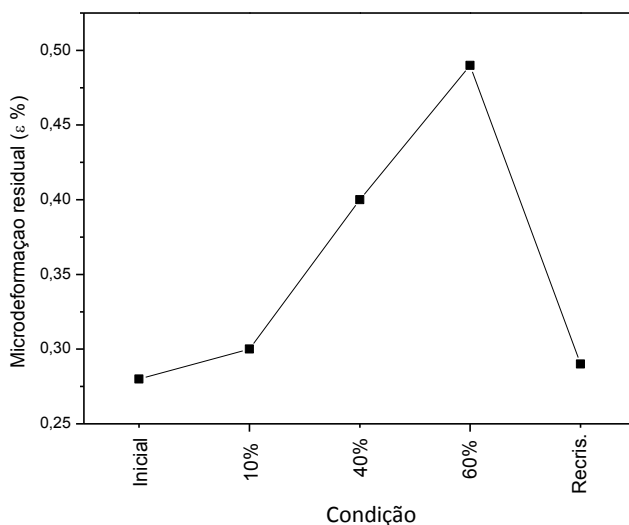
**Figura 68:** Microestrutura do urânio puro laminado a temperatura ambiente (a) e (b); e após 1 hora de recozimento a 650 °C (c).

A análise por difração de raios X, apresentada na Figura 69, indica de modo qualitativo as progressivas mudanças de textura ao longo do processo de laminação e que um grau de orientação persiste na estrutura recristalizada, maior intensidade no pico de difração referente ao plano (112).



**Figura 69:** Difratoograma do urânio puro deformado (~10, 40 e 60%) e recristalizado a 650 °C/1h.

A partir das medidas do alargamento dos picos, foram calculadas as microdeformações residuais das amostras no estado inicial, nos estados deformados (10, 40 e 60%) e no estado recristalizado. A Figura 70 ilustra de maneira gráfica a variação da microdeformação nesses diferentes estados.

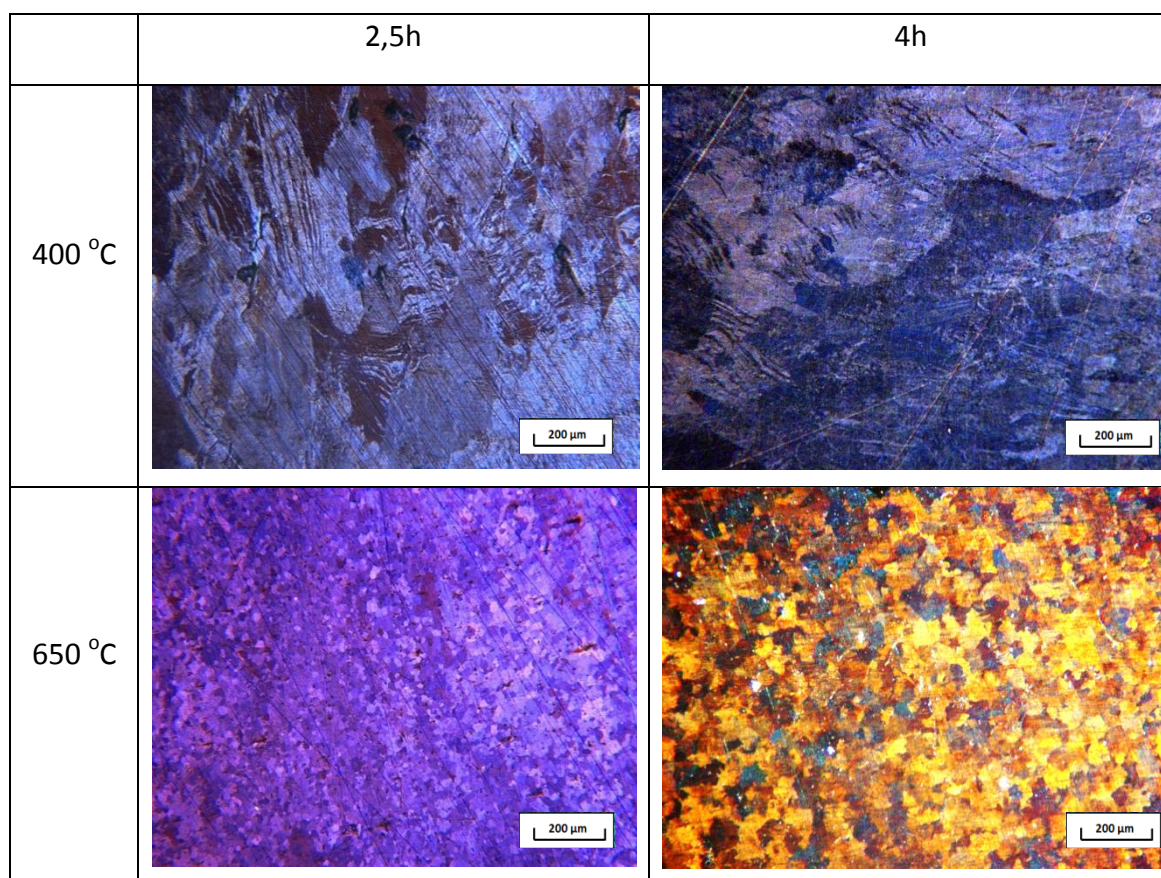


**Figura 70:** Microdeformação residual do urânio nas diferentes condições; inicial, deformado a 10%, 40% e 60% e recristalizado a 650 °C/1h.

Nota-se que ao deformar o urânio, aumenta-se a microdeformação residual consideravelmente, devido à presença de defeitos, especialmente discordâncias. Quanto ao efeito do tratamento térmico a 650 °C por 1 hora nota-se que há uma redução da microdeformação residual para valor próximo ao inicial, em concordância com o processo de recristalização observado metalograficamente.

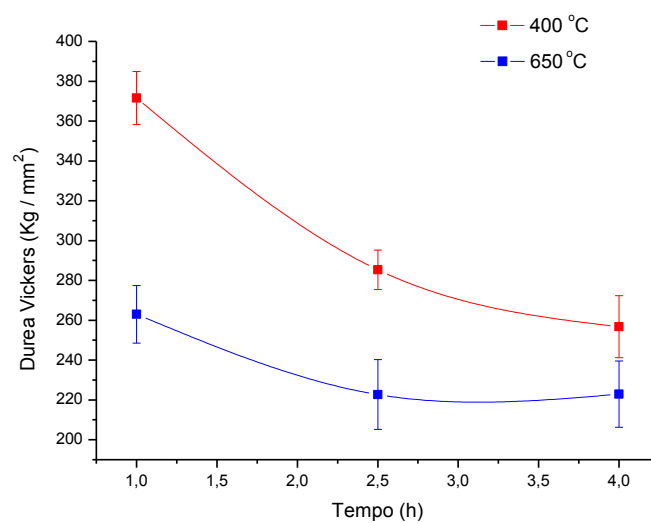
Recozimentos adicionais por tempos de 2,5 e 4 horas foram realizados nas temperaturas de 400 e 650 °C para o grau de deformação de 60%. As microestruturas resultantes podem ser observadas na Figura 71 apresentada a seguir.





**Figura 71:** Micrografias do urânio puro laminado (~60%) a temperatura ambiente submetido a recozimento nas temperaturas de 400 e 600 °C por tempos de 2,5 e 4 h.

Os valores das durezas obtidos para esses recozimentos são apresentados na Figura 72 a seguir.



**Figura 72:** Variação da dureza (Vickers) do urânio puro, laminado a temperatura ambiente, para recozimentos nas temperaturas de 400 e 650° em função do tempo.



Nota-se que a temperatura de 400 °C não houve recristalização, pois não há significativa mudança microestrutural (em concordância com a temperatura de início obtida de 454 °C). Entretanto, para tempos longos de recozimento (4 horas) houve significativa redução no valor de dureza (aproximadamente 30%) o que mostra que o urânio puro pode sofrer acentuada recuperação. Tal fato infere em considerável movimento de discordâncias (aniquilação e rearranjo) para diminuição da energia livre do sistema, o que se mostra coerente, já que a temperatura de 400 °C é suficiente para ativar mecanismos de escorregamento de planos (seção 2.5).

#### **4.6.2 Liga U-7,5Nb-2,5Zr: deformação**

Nesta parte do trabalho foram utilizadas duas ligas de mesma composição nominal obtidas por diferentes processos de fusão, plasma e indução, como mencionado anteriormente. Cronologicamente utilizou-se primeiro a liga fundida no plasma (pouca massa) para uma investigação inicial exploratória. Posteriormente, para um levantamento mais completo de dados foram utilizadas placas obtidas via indução. Assim, durante toda a discussão será especificada qual é a liga utilizada para a obtenção dos dados mencionados, pois como foi demonstrado no item 4.3 há uma considerável diferença de homogeneidade (precipitados) entre essas duas ligas.

Durante as laminações as reduções reais máximas alcançadas para a liga U-7,5Nb-2,5Zr fundida via plasma e indução são apresentadas nas Tabelas 22 e 23 apresentadas a seguir.

**Tabela 22:** Informações sobre os ensaios de laminação realizados na temperatura ambiente da liga U-7,5Nb-2,5Zr fundida via plasma.

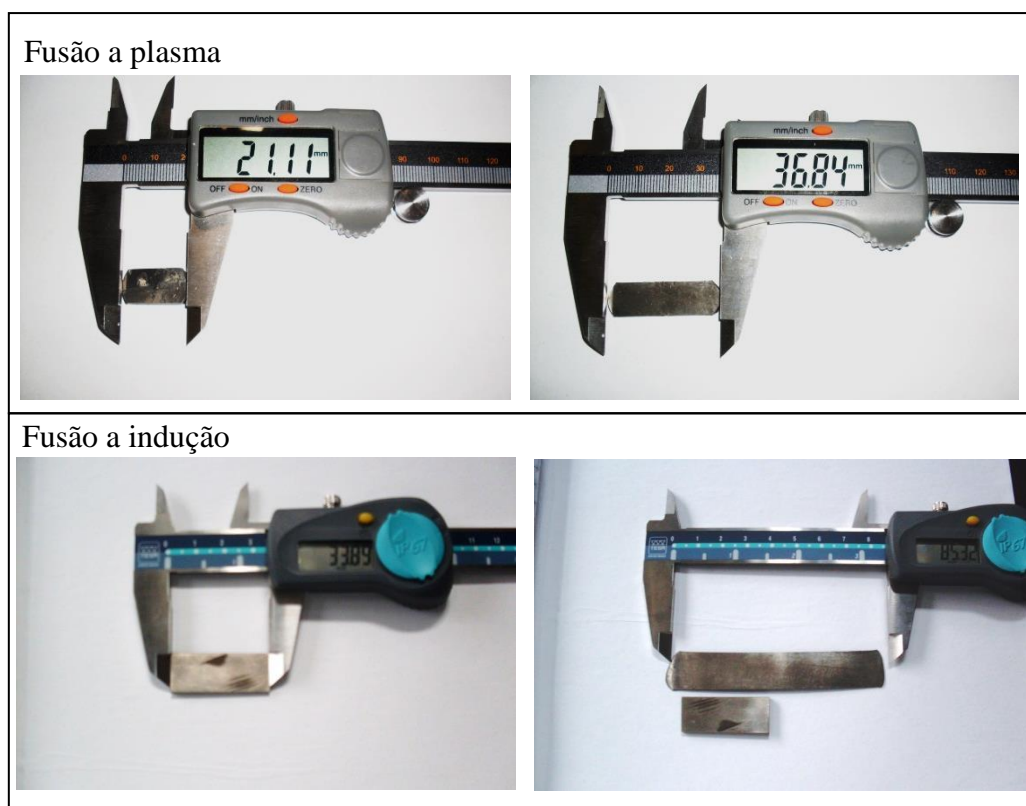
Espessura (mm)		Deformação real	Redução (%)	Arco de contato (mm)	Fator $\Delta^*$
Entrada	Saída				
3,74	3,41	0,092	8,00	4,00	0,89
3,41	3,14	0,082	7,00	3,62	0,91
3,14	2,82	0,107	10,00	2,94	0,76
2,82	2,55	0,101	9,00	3,62	0,74
2,55	2,30	0,103	9,00	3,48	0,70
2,30	2,08	0,101	9,00	3,27	0,67
2,08	1,87	0,106	10,00	3,19	0,62
Total		0,693	62,00		

**Tabela 23:** Informações sobre os ensaios de laminação realizados na temperatura ambiente da liga U-7,5Nb-2,5Zr fundida via indução.

Espessura (mm)		Deformação real	Redução (%)	Arco de contato (mm)	Fator $\Delta^*$
Entrada	Saída				
1,24	1,08	0,138	12	2,79	0,42
1,08	0,98	0,097	9,00	2,20	0,47
0,98	0,87	0,119	11,00	2,31	0,40
0,87	0,78	0,109	10,00	2,09	0,39
0,78	0,68	0,123	11,00	2,09	0,35
0,69	0,51	0,302	26,00	2,95	0,20
Total		0,888	79,00		

\* Vide Anexo 1

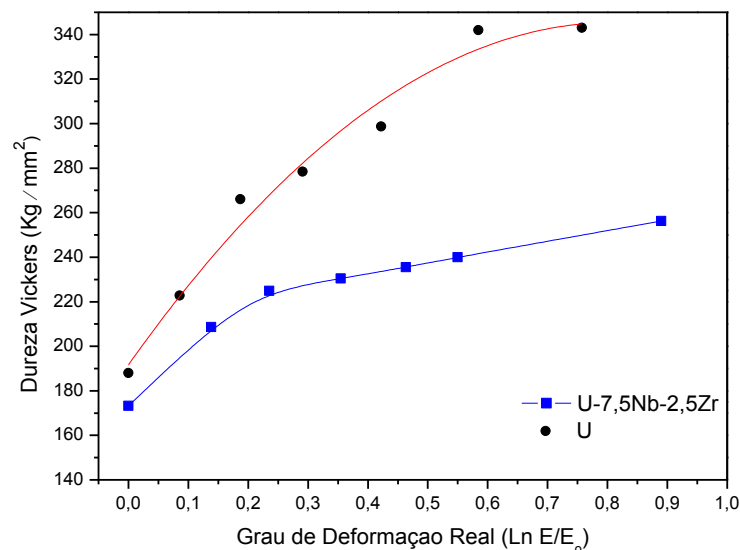
O ganho no comprimento foi de aproximadamente 40% e 60% para a liga fundida via plasma e indução respectivamente, como mostra a Figura 73 a seguir.



**Figura 73:** Comprimento da placa das ligas U-7,5Nb-2,5Zr obtidas por fusão a plasma (acima) e fusão a indução (abaixo) antes (esquerda) e após laminação (direita) a temperatura ambiente.

Desses resultados é importante destacar que a liga U-7,5Nb-2,5Zr mostrou ser capaz de aceitar deformações sem fraturar da ordem de 60 e 70%, sem necessidade de recozimentos intermediários. Esse resultado mostra-se semelhante aos obtidos por Peterson e Vandervoot [63] e Eckermayer [44], e demonstra uma importante característica de conformabilidade dessa liga (Vide anexo 2).

A Figura 74 apresenta a curva de endurecimento por deformação obtida para a liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via indução) em comparação com o encruamento do urânio puro.

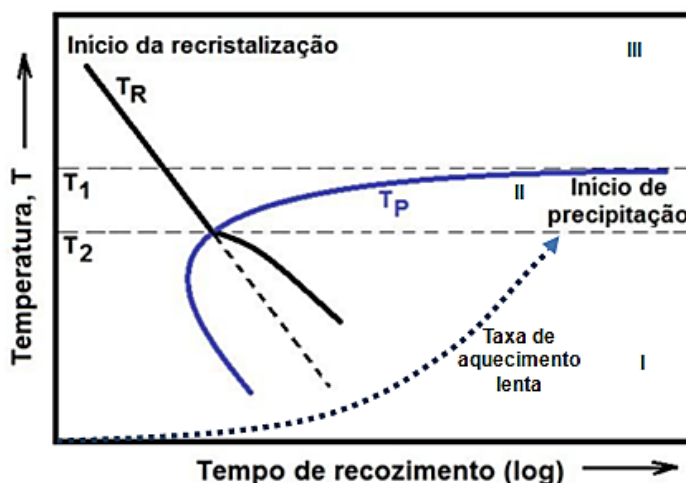


**Figura 74:** Dureza Vickers da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida via indução) em função do grau de redução aplicado em comparação com o urânio puro.

A estabilização de uma estrutura cúbica de corpo centrado na temperatura ambiente mostrou ser capaz de gerar um comportamento muito distinto ao do urânio puro com relação ao fenômeno de encruamento como pode ser observado na Figura 74. Quando a deformação no urânio puro chega próxima a 60%, um aumento de 45% é observado para a dureza Vickers. Esse valor não passa de 28% para a liga U-7,5Nb-2,5Zr. Tal fenômeno é uma consequência do fato da estrutura cúbica de corpo centrado possuir um maior número de sistemas de escorregamento disponíveis para acomodar as deformações.

#### 4.6.3 Liga U-7,5Nb-2,5Zr: recuperação, recristalização e precipitação de fase

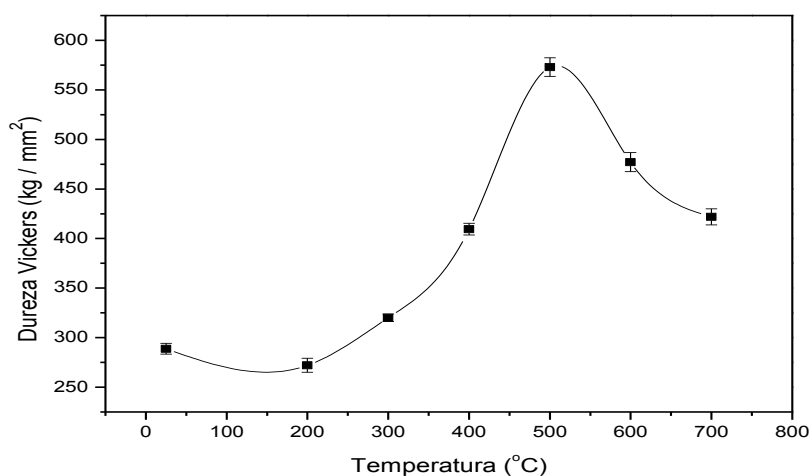
Em uma liga supersaturada e deformada pode ocorrer a precipitação de partículas de segunda fase na mesma faixa de temperaturas em que ocorre a recristalização, sendo que ambos os fenômenos influenciam-se mutuamente. A Figura 75 mostra uma curva TTT esquemática na qual a amostra foi rapidamente resfriada a partir da temperatura ambiente de solubilização, deformada a frio na temperatura ambiente e finalmente submetida aos envelhecimentos isotérmicos para determinação do diagrama TTT.



**Figura 75:** Diagrama esquemático de tempo, temperatura e transformação (TTT) de uma liga supersaturada [141].

Nota-se a partir da Figura 75 que o comportamento da amostra, rapidamente aquecida, pode ser dividido em três regiões; (I) Precipitação antes da recristalização, (II) precipitação e recristalização ocorrendo ao mesmo tempo e (III) recristalização ocorrendo antes da precipitação [141]. Nessa seção serão apresentados dados referentes à liga U-7,5Nb-2,5Zr para estabelecer em que faixas de temperaturas ela apresenta os comportamentos descritos na figura acima.

Para a peça obtida por fusão a plasma e deformada em um grau de redução por área de aproximadamente 60% obteve-se a curva de recozimento para verificação dos fenômenos de recuperação, recristalização e precipitação de fases ( $\alpha'$ ,  $\alpha$  e  $\gamma_3$ ). A curva obtida após de tratamentos isócronos (1 hora) seguidos de têmpera em água é apresentada na Figura 76.



**Figura 76:** Curva Dureza x Temperatura para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com 60% de redução. Recozimentos isócronos (1 hora).

A análise de variância realizada evidenciou que há uma diferença estatística significativa entre as amostras, o que possibilita a seguinte discussão:

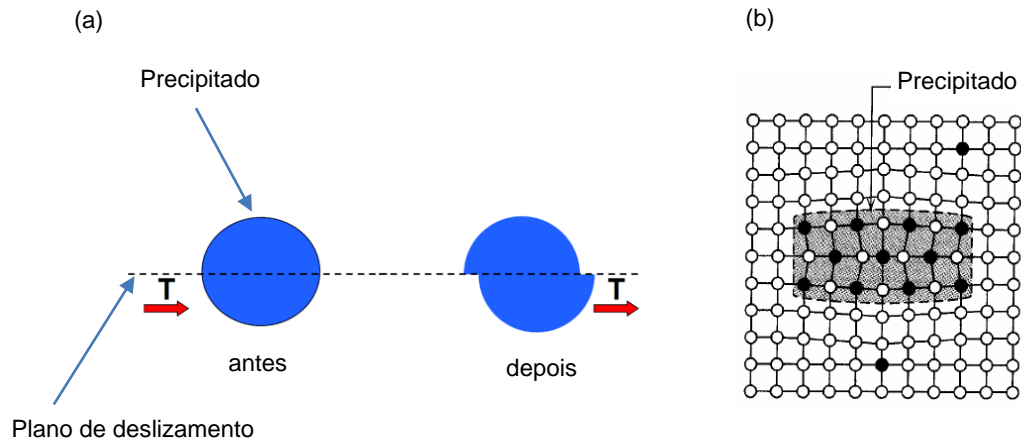
- A dureza da liga U-7,5Nb-2,5Zr com 60% de redução possui uma queda inicial a 200 °C que pode ser atribuído ao fenômeno de recuperação. Essa mudança vai de uma dureza Vickers inicial de 289 HV até 271 HV, ou seja, uma variação de apenas 6%, aproximadamente.

- Entre 300 e 500 °C a dureza aumenta rapidamente, característica típica de precipitação coerente, indicando que nesta faixa de temperatura a precipitação é predominante sobre a recuperação (fraco amolecimento).

Um processo de endurecimento por precipitação nunca é simples na realidade. Partículas de precipitado podem dificultar e até impedir o movimento de uma discordância através de uma variedade de mecanismos. O mecanismo mais efetivo é o endurecimento por precipitação coerente e é consequente de várias causas sendo elas: aumento da área de interface causado pelo cisalhamento da partícula, criação de um contorno de antifase dentro da partícula (no caso da partícula ser uma fase ordenada), tensões de coerência e diferença de módulo de elasticidade entre a matriz e o precipitado.

Resumidamente, a precipitação coerente tende a elevar a dureza do material devido ao fato de um mesmo plano de deslizamento pertencer a matriz e ao precipitado, como pode ser visto esquematicamente na Figura 77a. Apesar da coerência, como os átomos de soluto e solvente apresentam características diferentes, são criadas tensões nas regiões próximas aos precipitados (Figura 77b). Assim, para que uma discordância atravesse o precipitado é necessário aumentar a tensão, o que caracteriza um aumento na resistência mecânica.

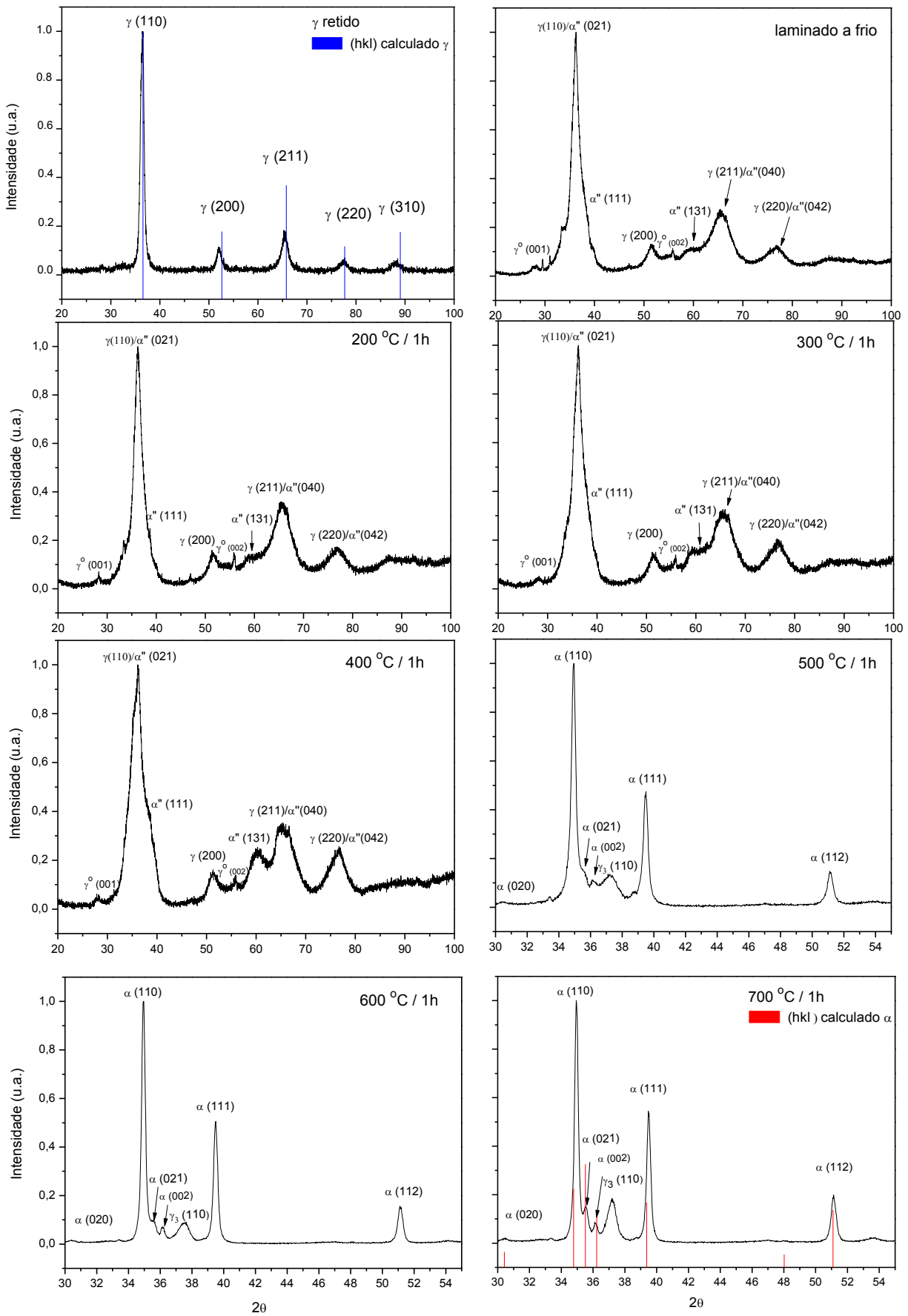
Os sistemas que apresentam endurecimento por precipitação coerente são pouco frequentes, mas é razoável supor tal mecanismo para a liga em estudo devido ao fato de as transformações de fases ocorrentes serem  $\gamma \rightarrow \alpha''$  (cisalhamento) e  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_3$  (eutetóide). Conseqüentemente, é importante destacar a possibilidade de obtenção de uma liga de alta resistência mecânica através desse mecanismo de endurecimento.



**Figura 77:** Representação esquemática de uma discordância deslocando-se sobre um plano de deslizamento comum à matriz e ao precipita condição ocorrente em precipitação coerente (a). Ilustração da tensão inserida na rede pela formação do precipitado (b)

- Para recozimentos realizados acima de 500 °C passa a ocorrer uma diminuição na dureza, indicando o predomínio da recristalização (forte amolecimento) sobre a precipitação. Entretanto, a queda da dureza não foi completa (não caiu abaixo do valor inicial), sendo possivelmente decorrência de dois fatores: (i) da ocorrência ainda da precipitação e (ii) o fato da recristalização não ter se completado.

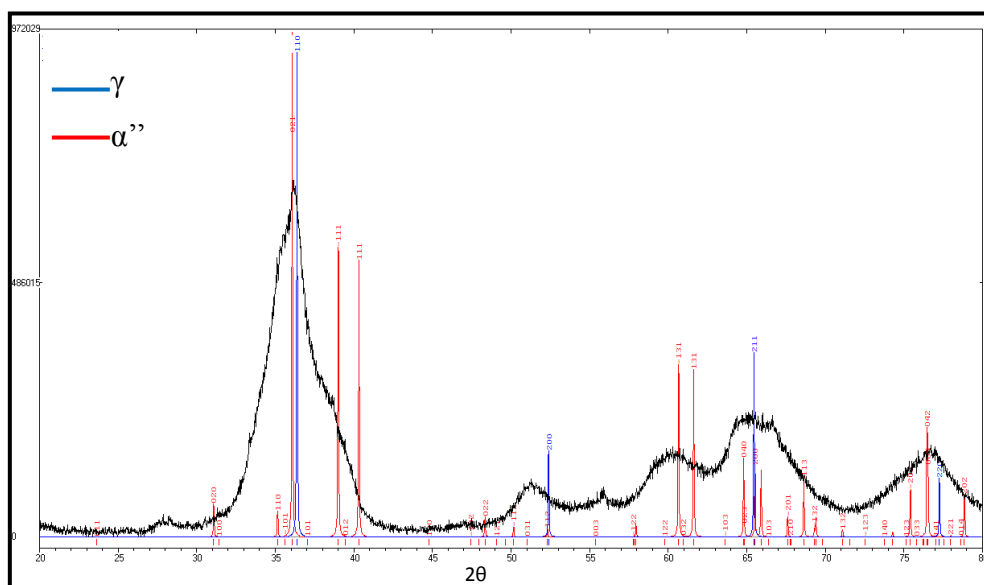
Para uma maior compreensão da evolução microestrutural durante os recozimentos isócronos, foi realizado ensaio de difração de raios X nas amostras. A Figura 78 a seguir apresenta os difratogramas resultantes.



**Figura 78:** Difratoformas liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida a plasma) laminada a frio e recozida tratamentos isócronos (1 hora). Radiação CuK $\alpha$ .



Após a laminação é possível observar forte alargamento dos picos decorrentes de tensões inseridas na rede pela deformação. Destacam-se também alguns desdobramentos de picos que sugerem uma transformação de fase no estado como deformado. Este resultado mostra-se em concordância com a literatura [124, 126, 142] na qual verifica-se que a transformação  $\gamma \rightarrow \gamma^0 \rightarrow \alpha''$  pode ser induzida por aplicação de tensão. Observa-se na sequência de difratogramas a progressiva evolução desses novos picos que atingem um máximo na temperatura de recozimento de 400 °C. A análise das fases martensíticas formadas no sistema U-7,5Nb-2,5Zr (abaixo de 400 °C) mostra-se particularmente desafiadora pela ausência de fichas cristalográficas confiáveis. Para uma melhor visualização da transformação de fase ocorrente utilizou-se neste trabalho a sobreposição dos difratogramas com o perfil calculado da fase gama como temperada e perfis calculados gerado para as estruturas  $\gamma^0$  e  $\alpha''$ , utilizando dados disponíveis na literatura [143] (vide Anexo 4). A sobreposição realizada para o difratograma obtido para amostra recozida 400 °C/1 hora é mostrado abaixo.



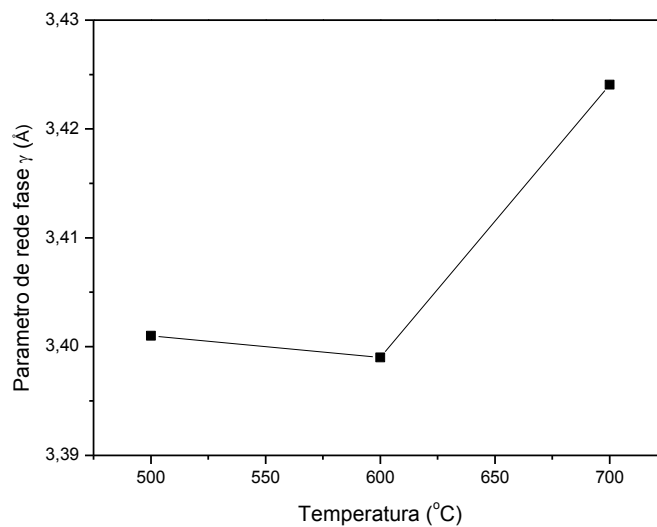
**Figura 79:** Sobreposição difratograma obtido após tratamento isócrono a 400 °C/1h com fase  $\gamma$  (refinamento Rietvel da liga como temperada) e  $\alpha''$  (ficha calculada).

O perfil observado para a estrutura monoclínica  $\alpha''$  parece ajustar-se razoavelmente com os novos picos, com destaque para as difrações referentes aos picos ( $\bar{1}11$ ), (111), ( $\bar{1}\bar{3}1$ ) e (131). Assim, é razoável afirmar que o endurecimento observado para os recozimentos a 300 e 400 °C é devido à precipitação da fase metaestável  $\alpha''$ .

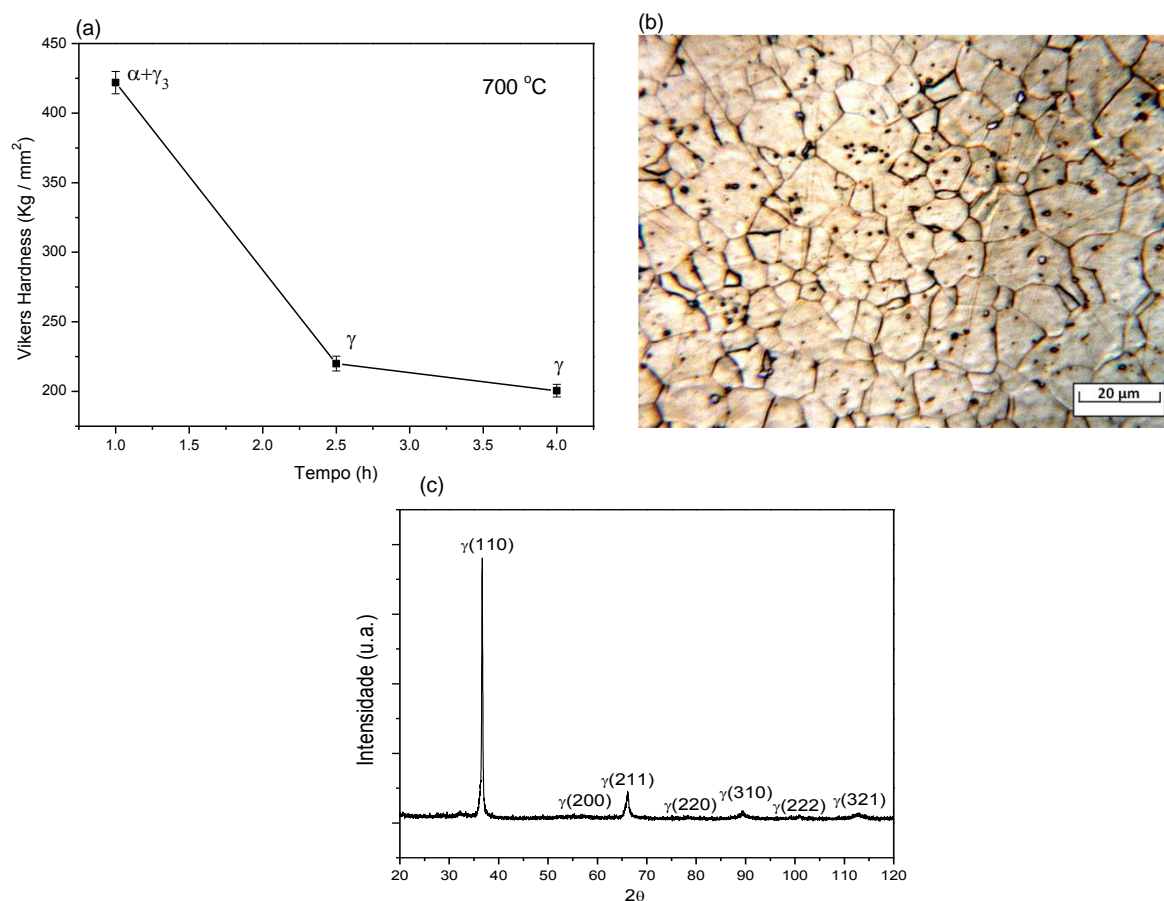
Para os recozimentos acima de 400 °C observa-se uma completa mudança nos difratogramas, passando estes a possuírem picos bem definidos de uma estrutura ortorrômbica (com alto grau de orientação, tendo o pico mais intenso referente ao plano (110)) e cúbica ( $\gamma_3$ ).

Como a recristalização é efetivamente retardada pela adição de elementos de liga, por aumentar a interação soluto-discordância diminuindo a mobilidade das discordâncias, dificultando o rearranjo das mesmas, a textura adquirida pela fase  $\gamma$ , após a laminação a frio, pode ser herdada pelas fases produtos de sua decomposição ( $\alpha+\gamma_3$ ). Tal fato pode ser observado nos difratogramas obtidos para temperaturas acima de 400 °C, nos quais se tem como plano mais intenso para a fase  $\alpha$  o (110), e que em condições normais seria (021). Tal fenômeno é mencionado na literatura como textura de transformação, efeito também relatado em aços. A partir desses dados pode-se inferir que a obtenção de uma anisotropia mais ou menos marcante pode ser controlada através do processo de nucleação de fases produtos em uma estrutura  $\gamma$  ainda deformada ou recristalizada.

Para a amostra recozida a 700 °C esperava-se uma estrutura monofásica  $\gamma$  conforme relatado por Peterson e Vandevoot [63], entretanto, observa-se ainda uma estrutura bifásica. Através do ajuste Rietveld dos difratogramas é possível observar que para essa temperatura há uma expansão do parâmetro de rede da fase cúbica (Figura 80), com deslocamento dos picos para ângulos menores. Sendo o nióbio um elemento que causa contração da estrutura cúbica do urânio [53], é possível afirmar que a 700 °C está ocorrendo a redistribuição deste elemento, ou seja, dissolução da fase  $\gamma_3$  para formação da fase  $\gamma$ . Uma hipótese para a ocorrência das fases  $\alpha$  e  $\gamma_3$  a temperatura de 700 °C é a nucleação destas durante a rampa de aquecimento do forno (~25 °C/min), processo este acelerado pelo estado deformado da amostra (muitos pontos de nucleação). Se tal hipótese é verdadeira, tratamentos térmicos nesta temperatura por tempos mais longos devem ser aplicados para obtenção de estrutura monofásica  $\gamma$ . Tal fato foi verificado para recozimentos isotérmicos a 700 °C adicionais por tempos de 2,5 e 4 horas (Figura 81), nos quais foi possível obter um valor de dureza próximo ao inicial e uma microestrutura monofásica  $\gamma$  de grãos finos (~8,3  $\mu\text{m}$ ).

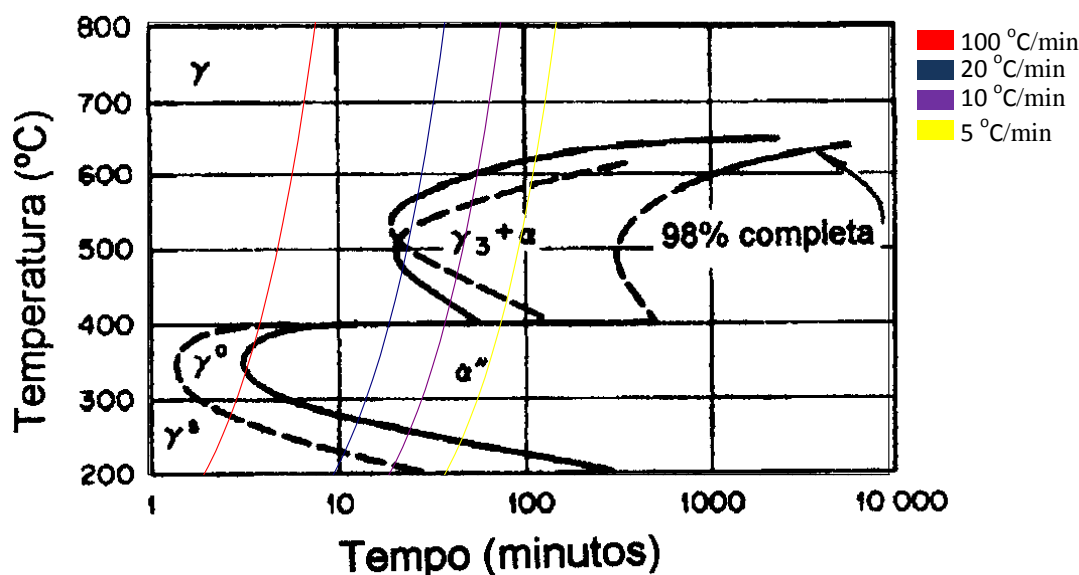


**Figura 80:** Evolução do parâmetro de rede da fase cúbica com a temperatura. Observa-se uma expansão da célula unitária para temperatura de 700 °C.



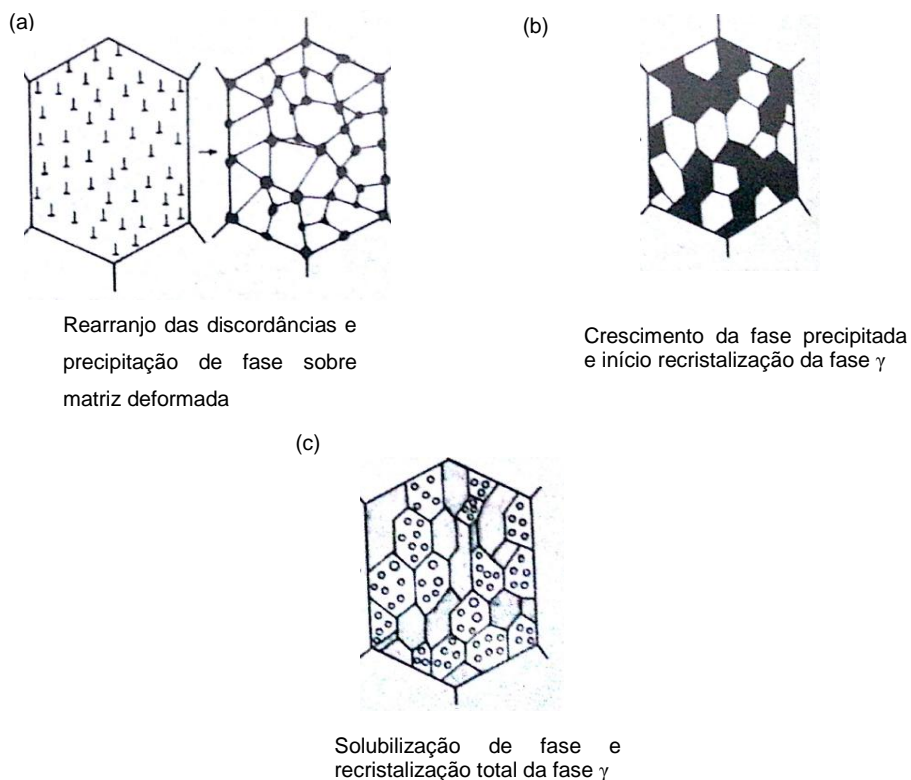
**Figura 81:** Dureza versus tempo; recozimento isotérmico a 700 °C para amostra da liga U-7,5Nb-2,5Zr (fundida a plasma) submetida a redução de 60% (a). Microscopia óptica da amostra recozida por 2,5 horas a 700 °C (tamanho médio de grão 8,3 μm) (b). Difração de raios X da amostra recozida por 2,5 horas a 700 °C (c).

Tal resultado mostra que a taxa de aquecimento irá exercer grande influência na interação entre os fenômenos de recristalização e precipitação de fase para a liga em estudo. A Figura 81 apresenta o TTT da liga U-7,5Nb-2,5Zr [64] sobreposto a algumas taxas de aquecimento. Nota-se que altas taxas de aquecimento (acima 100 °C/min), irão permitir a recristalização da fase  $\gamma$  deformada antes que ocorra qualquer precipitação de fase. Baixas taxas de aquecimento irão propiciar a precipitação antes da recristalização. A precipitação de partículas influi no rearranjo de discordâncias durante a recuperação e na migração dos contornos de alto ângulo. Dessa forma a recristalização é atrasada, e em taxas muito baixas de aquecimento a precipitação pode até impedir a migração dos contornos alto ângulos.



**Figura 82:** Diagrama TTT da liga U-7,5Nb-2,5Zr sobreposto com algumas taxas de aquecimento.

A partir dos dados obtidos é possível supor para a liga U-7,5Nb-2,5Zr, deformada 60% e aquecida em aproximadamente 25 °C/min, a sequência de eventos ilustrada na Figura 83, onde a fase  $\alpha$  poder ser as fases  $\alpha'$  e  $\alpha + \gamma_3$ .



**Figura 83:** Sequência de eventos durante recozimento pós-deformação para a liga U-7,5Nb-2,5Zr. Precipitação de fases (a), Crescimento da fase precipitada e início recristalização fase  $\gamma$  (b) e solubilização fase e recristalização total da fase  $\gamma$  (c) [144].

Portanto, pode-se concluir que durante o processamento termomecânico da liga U-7,5Nb-2,5Zr deve-se considerar a precipitação de fases no estado sólido antes da recristalização o que ocorre com significativa elevação da dureza.

#### 4.7 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA INTERAÇÃO RECUPERAÇÃO/RECRISTALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE FASE

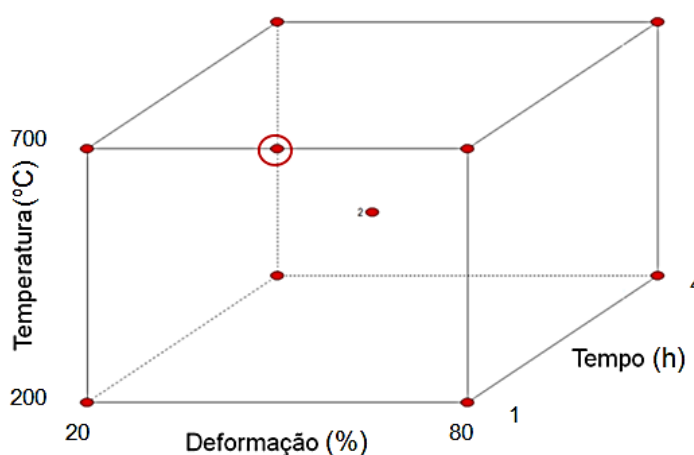
A recuperação e recristalização são fenômenos complexos nos quais muitas variáveis exercem influência simultaneamente. Alguns parâmetros de processo que influem nesses fenômenos são o grau de deformação, a temperatura de recozimento e o tempo no qual essa temperatura é mantida [97, 127]. Sendo isto conhecido, os experimentos descritos nesta seção foram destinados a verificar o grau de influência de cada um desses parâmetros na

recuperação, recristalização e precipitação de fase da liga U-7,5Nb-2,5Zr, assim como na interação entre eles.

Para este experimento, foi utilizado um planejamento experimental do tipo delineamento composto central [145], pois se trata do modelo mais simples e que requer menos iterações, para definir os parâmetros de entrada em uma superfície de resposta (MRS). O delineamento composto central é um delineamento simétrico de segunda ordem, constituído de duas partes: o fatorial  $2^k$ , com um ou mais pontos centrais, e a parte axial.

No caso de três fatores, por exemplo, o delineamento composto central completo com o menor número possível de pontos, consta de uma parte fatorial ( $2^3 = 8$  tratamentos nos níveis  $-1$ ,  $0$  e  $+1$ , para cada fator), seis pontos na parte axial e, ainda, um ponto na parte central do delineamento, abrangendo  $2^3 + 2(3) + 1 = 15$  pontos. Nesse tipo de planejamento é possível ainda trabalhar com condições fracionadas e caso não haja interação significativa entre os fatores, é possível também reduzir o número total de experimentos (como é caso da presente tese).

Assim, foram utilizados graus de redução de 20, 50 e 80%, temperaturas de recozimento de 200, 450 e 700 °C e tempos de 1, 2,5 e 4 horas, em um total de 11 experimentos. A Figura 84 a seguir representa a distribuição dos pontos experimentais na simetria cúbica do espaço composto por grau de deformação, temperatura e tempo. Neste *design* as combinações de tratamento estão nos vértices e no centro do espaço de processo.



**Figura 84:** Delineamento experimental composto central para 3 fatores (deformação, temperatura e tempo).

O ponto em destaque na Figura 84 configura um experimento adicional inserido no planejamento devido ao resultado obtido previamente para a liga fundida via plasma (seção

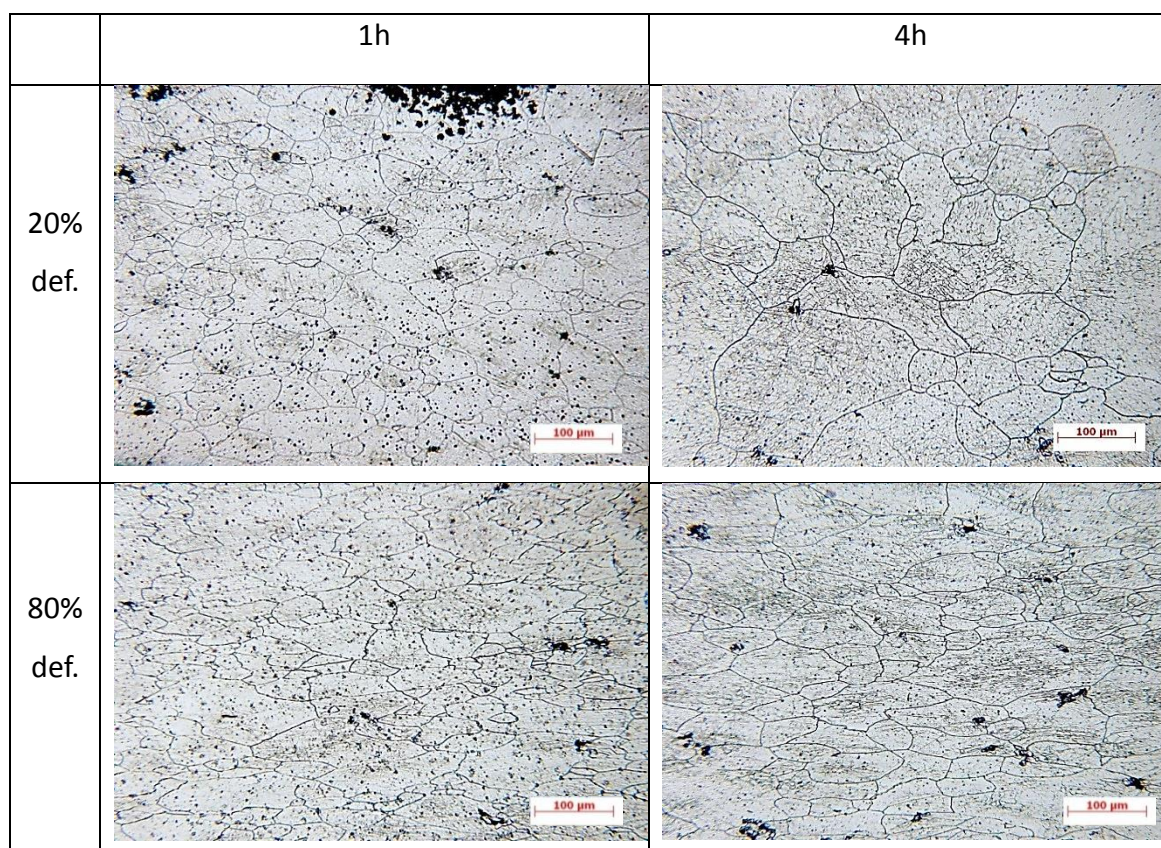


4.6.3). Como esta liga não apresentou um estado monofásico  $\gamma$  totalmente recristalizado para recozimento de 1 hora a 700 °C, foi adicionado o ponto referente à deformação de 50% para essa mesma temperatura e tempo, de modo a verificar se o comportamento observado é inerente ao sistema ou decorrente de heterogeneidades na liga. O ponto central, com grau de deformação 50%, temperatura 450 °C e tempo 2,5 horas, foi executado duas vezes para compor o erro do ajuste.

As respostas obtidas em cada nível foram dureza, fases cristalográficas e tamanho de grão pós-recozimentos. Pretendeu-se com isso obter superfície de resposta (RSM) que auxiliasse na compreensão do comportamento da liga estudada com relação aos fenômenos ocorrentes nos recozimentos pós-deformação.

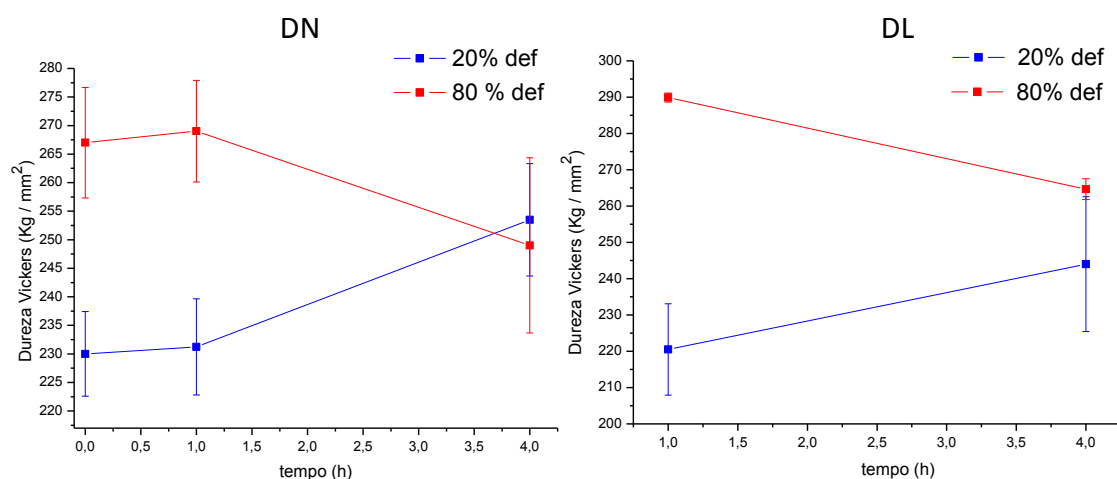
Todas as amostras utilizadas nesta etapa compõem parte da liga obtida por fusão via indução, no estado gama estabilizado (seção 4.4).

A Figura 85 apresenta a seguir mostra as micrografias das amostras com grau de redução de 20 e 80%, recozidas a temperatura de 200 °C. Nota-se que não houve alteração microestrutural significativas para ambos os graus de deformação e tempos utilizados.



**Figura 85:** Micrografias da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminadas a frio (20 e 80% redução) e recozidas a 200 °C (tempos de 1 e 4 horas).

A Figura 86 apresentada a seguir mostra o resultado obtido para os valores de dureza dos recozimentos em baixa temperatura (200 °C), nas direções normal e paralela a direção de laminação. É possível observar para a amostra com grau de redução de 20% um leve endurecimento com o aumento no tempo de recozimento, o que pode estar associado à precipitação da fase  $\alpha''$ . Para o grau de redução de 80% há a predominância de um leve amolecimento (aproximadamente 7%). Tal fato pode estar associado à ocorrência de mecanismo de recuperação. Para evitar efeitos de anisotropia (causado por textura cristalográfica) a medida foi realizada em direção normal e paralela a direção de laminação e obteve-se o mesmo comportamento (Figura 86).

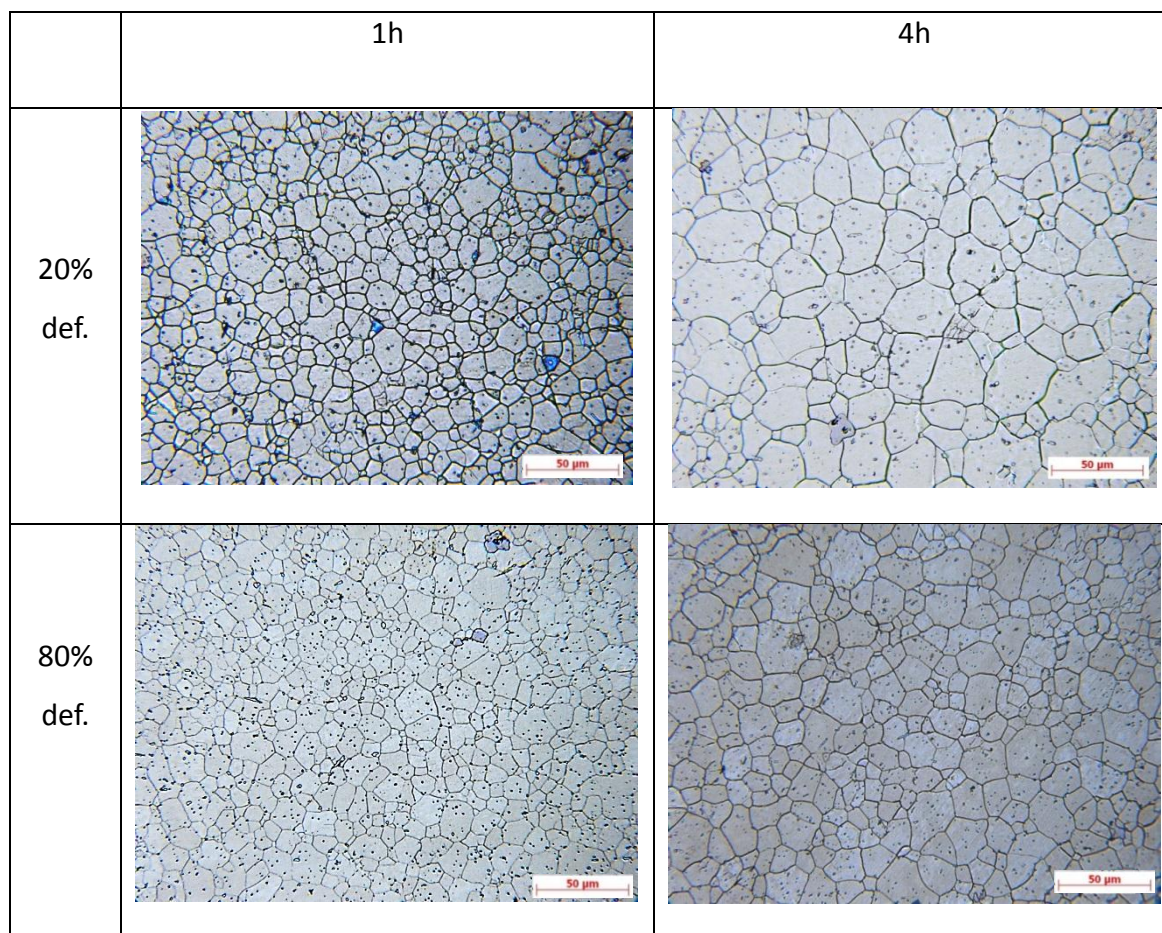


**Figura 86:** Dureza em função do tempo de recozimento para tratamento isotérmico a 200 °C para os graus de redução de 20 e 80% nas direções normal (esquerda) e paralela (direita) a direção de laminação.

A formação da fase  $\alpha''$  ocorre por mecanismo de cisalhamento e como relatado anteriormente foi constatado que a deformação plástica pode induzir esta transformação que ocorre com elevação de dureza. Assim, uma hipótese para o comportamento observado é que até um determinado grau de deformação a estrutura da liga em estudo se vale da deformação introduzida por laminação para cisalhar e criar a estrutura  $\alpha''$ , e o posterior envelhecimento desta estrutura causa o aumento na quantidade de  $\alpha''$  (caso do grau de redução de 20%). A partir de maiores graus de deformação essa transformação por cisalhamento já está saturada e a estrutura passa a armazenar defeitos cristalinos que vão atuar como força motriz para ativar o mecanismo de recuperação (caso do grau de redução 80%).

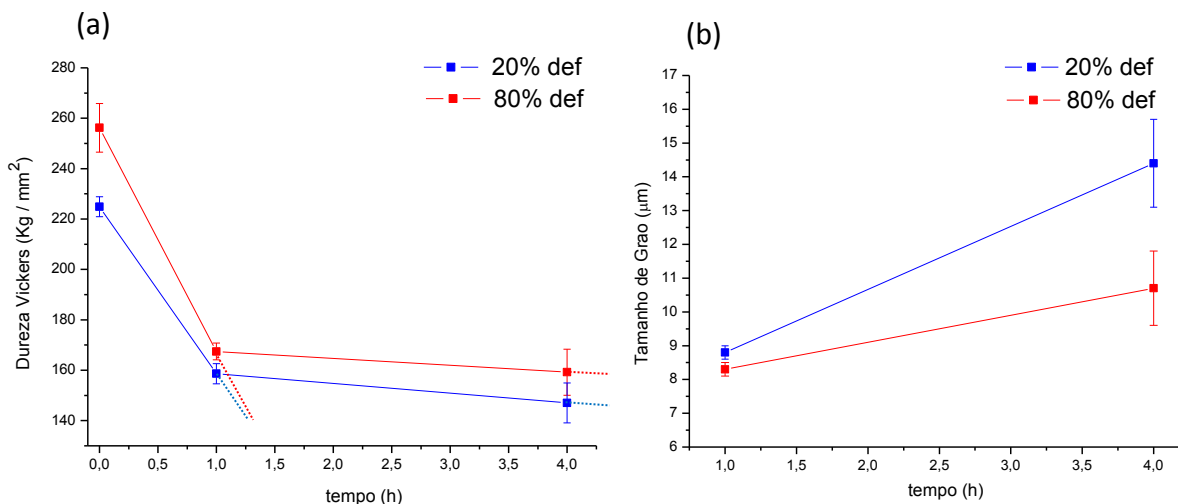
A microestrutura, os valores de dureza Vickers e o tamanho de grãos observados para recozimentos no nível de temperatura mais alta (700 °C) são apresentados nas Figuras 87 e 88 respectivamente.





**Figura 87:** Micrográfias da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminadas a frio (20 e 80% redução) e recozidas a 700 °C (tempos de 1 e 4 horas).

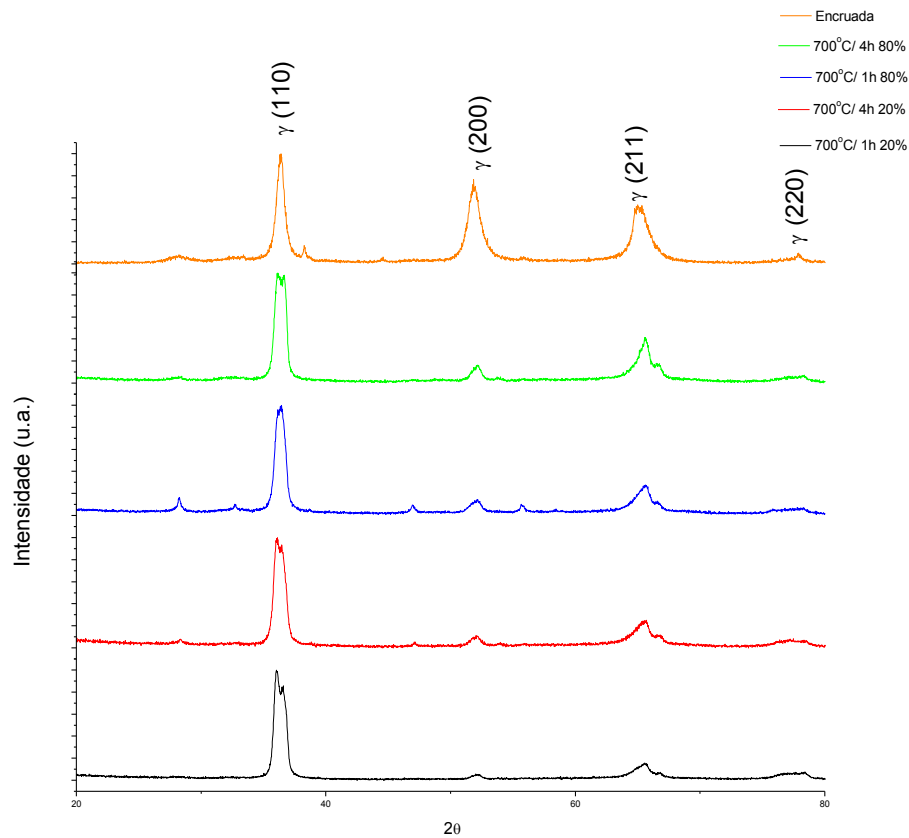
Observa-se uma microestrutura monofásica  $\gamma$  totalmente recristalizada para todos os tempos de recozimento e graus de deformação aplicados.



**Figura 88:** Dureza Vickers (a) e tamanho de grão (b) em função do tempo de recozimento para tratamento isotérmico a 700 °C para os graus de redução de 20 e 80%.

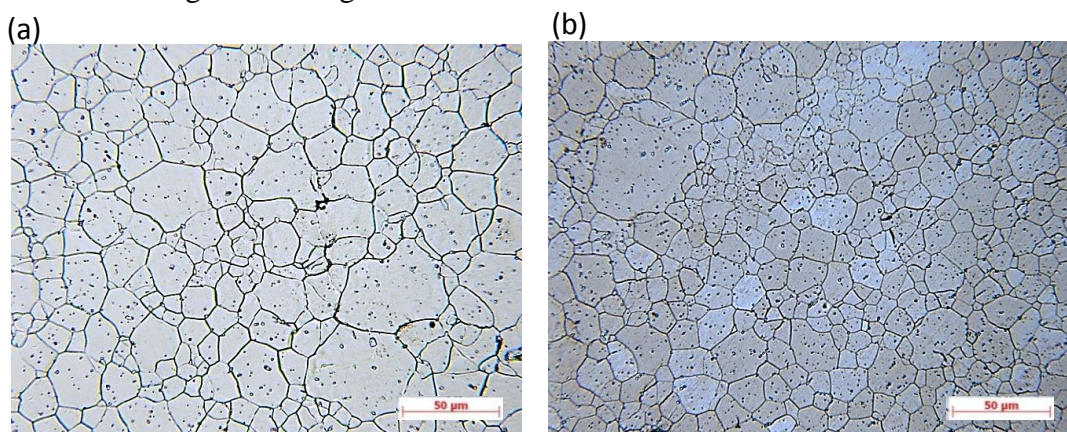
A partir dos dados obtidos nota-se que a cinética da recristalização é mais acelerada para o maior grau de deformação aplicado, pois a curva tempo versus dureza (Figura 88a) apresenta maior inclinação no trecho referente à primeira hora. Através do ajuste linear foram obtidas as taxas de variação de -88,8 e -66,3 (HV/h) para os graus de 80 e 20% respectivamente, o que equivale uma diferença de aproximadamente 25% na velocidade de recristalização. Constata-se também que a recristalização é completa na primeira hora para ambos os graus de deformação, o que é evidenciado pelo paralelismo das curvas para os tempos superiores a uma. Percebe-se na Figura 88b que o tamanho de grão resultante é sempre maior para o menor grau de deformação (20%), sendo esse efeito mais pronunciado para tempos longos de recozimento. Tal resultado se mostra coerente com a lei iv da recristalização que prevê menor tamanho de grão para maior deformação como uma consequência do fato de que o número de núcleos é mais fortemente afetado pelo grau de deformação do que o crescimento [127]. Assim, alto grau de deformação irá provocar mais núcleos por unidade de volume e conseqüentemente menor tamanho de grão resultante.

Um panorama completo do efeito de todos os tratamentos térmicos, em relação ao material encruado, pode ser visualizado por meio de figuras de difração de raios X. Na Figura 89 são apresentadas as figuras de difração obtidas superpostas à liga encruada (80% redução). Mudanças similares nos perfis dos picos de difração foram observadas para a liga tratada a 700 °C com diferentes graus de redução e tempos de recozimento. Tem-se assim, que a textura pós-recristalização tende a ser a mesma, independentemente do grau de deformação aplicado.



**Figura 89:** Difratogramas da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminada a frio (graus de redução 20 e 80%) submetida a recozimento isotérmico a 700 °C por tempos de 1 e 4 horas em comparação ao estado encruado (80%).

Para os tempos de recozimento com duração de 4 horas foi possível observar evidências de início de crescimento exagerado de grão em ambos os graus de deformação, como mostra a Figura 90 a seguir.

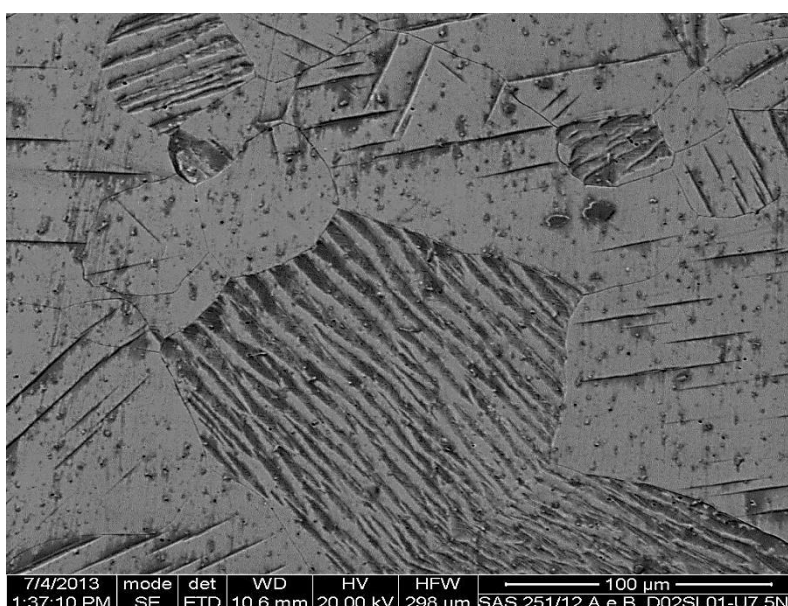


**Figura 90:** Micrografias da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminada a frio grau de redução 20% (a) e 80% (b) recozidas a 700 °C por tempo de 4 horas mostrando evidências de início de crescimento exagerado de grãos.

Como o crescimento anormal está associado somente ao tempo prolongado de recozimento fica reforçada a ideia da ocorrência de recristalização secundária. O fenômeno de recristalização secundária ocorre em materiais com dispersão de precipitados, forte textura cristalográfica ou limitações impostas pela espessura da amostra [97]. Nesses casos o crescimento ocorre pela inibição do crescimento normal de grão, ou seja, um efeito inibidor da mobilidade atua sobre a maioria dos contornos de grão deixando apenas alguns com mobilidade para crescer sobre a matriz.

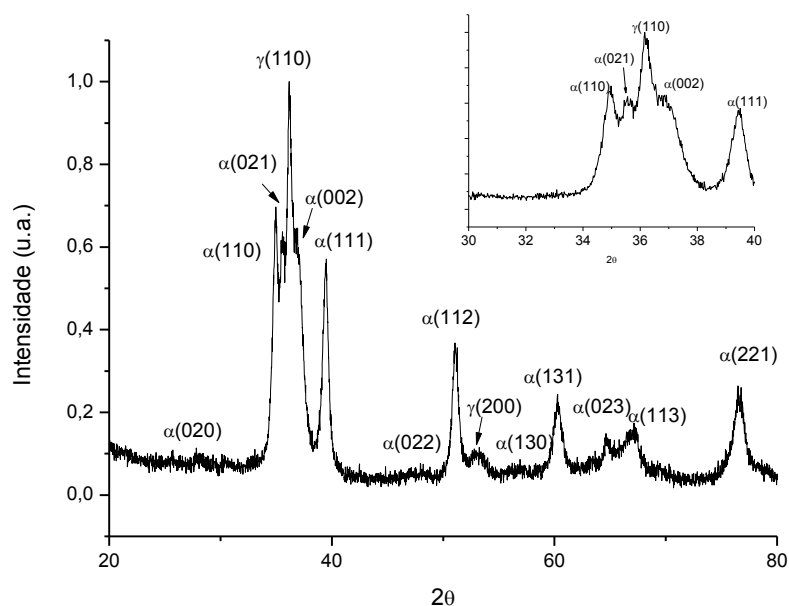
Para o grau de deformação de 50% com recozimento de 1 hora a 700 °C obteve-se uma estrutura  $\gamma$  com dureza de 157,7 HV, próxima ao valor inicial, diferentemente do observado para a liga obtida via plasma (seção 4.6.3). É possível que o comportamento observado na seção 4.6.3, que também difere do relatado na literatura [63], seja resultado da influência de heterogeneidades.

Recozimento na temperatura de 450 °C por tempo de 2,5 horas (nível médio no planejamento de experimentos), resultou em precipitação das fases  $\alpha$  e  $\gamma_3$  sob o grão  $\gamma$  ainda deformado, gerando uma estrutura altamente orientada, como mostram as Figuras 91 e 92.



**Figura 91:** Micrografia eletrônica com elétrons secundários da liga U-7,5Nb-2,5Zr deformada 50% e recozida a 450 °C por 2,5 horas. Precipitação  $\alpha+\gamma_3$ .

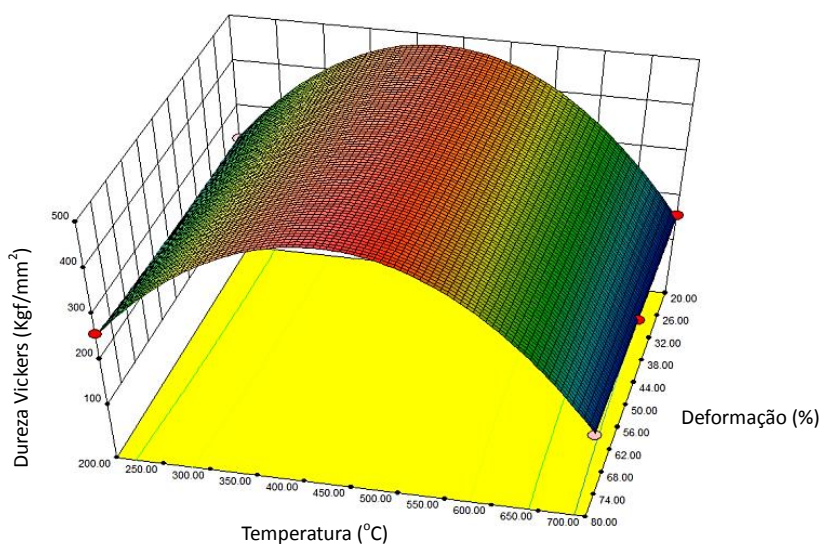




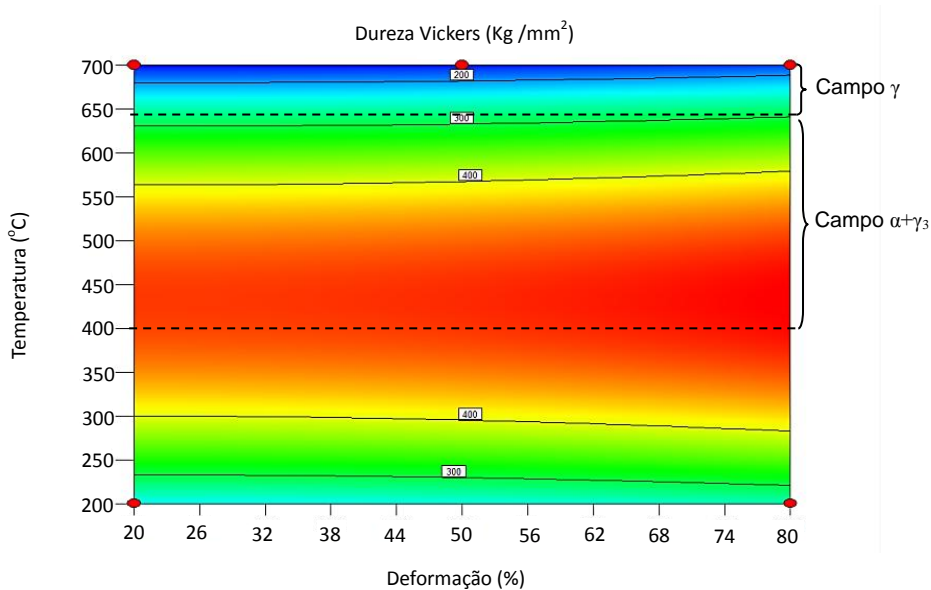
**Figura 92:** Difractometria da liga U-7,5Nb-2,5Zr laminada a frio (50% redução) e recozida a 450 °C por tempo de 2,5 horas, mostrando decomposição da fase  $\gamma$  em  $\alpha+\gamma_3$ .

Similarmente ao resultado observado na seção 4.6.3 nota-se a ocorrência de textura de transformação na decomposição  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_3$ , gerando uma maior intensidade do plano (110) da fase  $\alpha$ .

Através da compilação de todos os dados obtidos foi possível gerar uma superfície de resposta e gráfico de contorno que são mostrados nas Figuras 93 e 94, respectivamente.



**Figura 93:** Gráfico de superfície. Variável tempo fixa em 1 hora.



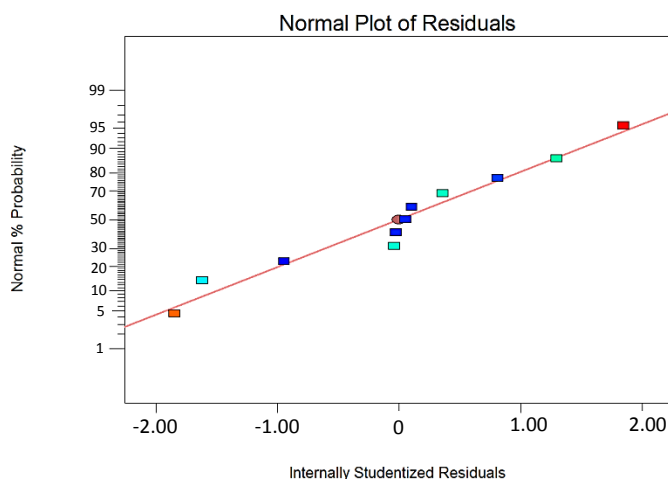
**Figura 94:** Gráfico de contorno. Variável tempo fixa em 1 hora.

A Tabela 24 mostra que o modelo quadrático assumido na variável temperatura satisfaz as devidas condições, sendo o desvio padrão baixo, *R-squared* alto (próximos de 1) e *Adjusted R-Squared* próximo de *Predicted R-Squared*.

**Tabela 24:** Parâmetros para validação dos modelos de superfície de resposta.

Parâmetros	Modelo quadrático
Std. Dev.	13,60
R-Squared	0,9926
Adj R-Squared	0,9877
Pred R-Squared	0,9713

Para completar, a hipótese é confirmada na Figura 95, onde os pontos estão muito próximos da linha de tendência linear. O gráfico de probabilidade normal de residuais é uma das principais maneiras de se validar o modelo de superfície de resposta em questão [145].



**Figura 95:** *Normal Plot of Residuals* para modelo quadrático.

A superfície de resposta obtida mostra um perfil semelhante ao observado para deformação próxima de 60% na liga fundida via a plasma (seção 4.6.3). Assim, é possível afirmar que em condições gerais o comportamento da liga U-7,5Nb-2,5Zr com relação aos fenômenos de recuperação, recristalização e precipitação de fase, segue tal superfície de resposta que tem como parâmetro mais significativo a temperatura (primeira e segunda ordem). As interações que contém os parâmetros grau de deformação e tempo não foram significativas para o modelo. A equação reduzida fornecida pelo modelo é apresentada a seguir:

$$\text{Dureza} = -330,5 + 3,79(T) - 4,4 \times 10^{-3}(T^2) \quad (8)$$

Através da derivada da Equação 8 obtém-se um valor máximo de dureza na temperatura de 430,7 °C, situado um pouco abaixo do nariz da curva C no diagrama TTT.

Destacam-se os seguintes pontos na superfície de resposta; o endurecimento por precipitação prevalece para temperaturas entre 300 °C a 550 °C aproximadamente, independentemente do grau de redução e tempo de recozimento. Através da superfície de resposta é possível visualizar as temperaturas em que é plausível a hipótese de interação entre a precipitação de fases  $\alpha+\gamma_3$  e a recristalização. Vê-se na verdade que tal fenômeno pode ocorrer apenas em uma estreita faixa de temperatura entre 575 e 650 °C. Recozimento nessa faixa de temperatura fornece energia suficiente para a migração dos contornos de alto ângulo em campo de estabilidade das fases  $\alpha+\gamma_3$ , que tenderão a precipitar, pois representam uma

considerável diminuição energética para o sistema. Acima de 650 °C, a recristalização passa a prevalecer em campo monofásico  $\gamma$ , e se completa em 1 hora para todos os graus de deformação estudados.

Apesar do diferente tamanho de grão  $\gamma$  inicial da liga obtida via indução com relação à liga obtida via plasma, pode-se observar que não houve grande deslocamento da temperatura de início da recristalização (seção 4.6.3), assim é possível afirmar que a liga U-7,5Nb-2,5Zr é pouco sensível ao tamanho de grão inicial, similarmente ao urânio puro [103].

#### **4.8 ENERGIA ARMAZENADA NA DEFORMAÇÃO A FRIO DA LIGA U-7,5Nb-2,5Zr COM FASE $\gamma$ RETIDA**

O processamento de metais por deformação plástica requer aplicação de energia mecânica, da qual uma pequena fração é armazenada no metal na forma de discordâncias, defeitos puntiformes, contornos de alto ângulo, e, em alguns metais, maclas [97, 126]. A caracterização dessa energia armazenada na estrutura pode ajudar a compreender os mecanismos subjacentes a deformação. A energia armazenada na deformação pode ser medida diretamente através da técnica de calorimetria diferencial [146] ou estimada, baseada em análise microestrutural via microscopia eletrônica de transmissão [147]. O tópico de energia armazenada na deformação é de grande importância em vários campos da ciência de materiais, incluindo os temas recuperação e recristalização abordados nesta tese. A estimativa da energia armazenada é, portanto, uma parte importante para análise e compreensão de tais fenômenos.

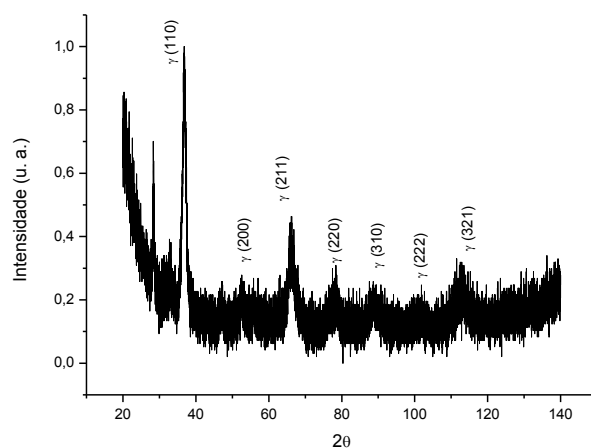
A energia armazenada na deformação em metais foi amplamente explorada no período até 1970 [148]. Foi bem estabelecido que a energia armazenada durante a deformação a frio de metais, é armazenada como defeitos, em quantidade que depende da natureza do metal (estrutura cristalina), tamanho de grão submetido à deformação, e o modo de deformação (temperatura e grau de deformação). O desenvolvimento do calorímetro diferencial [149, 150] foi um grande motivador de pesquisas em determinação de energia armazenada na deformação, e destaca-se aqui que em tal período pesquisas com ligas de urânio já se encontravam em declínio, assim, medidas desse tipo não foram realizadas nesses sistemas.

Sendo o fenômeno de recristalização objeto de estudo da presente tese, realizou-se experimento de calorimetria diferencial para medição direta da energia armazenada durante a deformação na fase  $\gamma$ , estabilizada a temperatura ambiente, na liga U-7,5Nb-2,5Zr com alto



grau de deformação a frio (limada). Cuidados especiais foram dados a preparação da limalha da liga U-7,5Nb-2,5Zr com relação a prevenção de sua oxidação durante o processo de limagem como descrito no item 3.2.2. Ao final da limagem a amostra foi transferida diretamente para o interior do calorímetro DSC e novamente colocada em atmosfera inerte de argônio.

Parte da amostra limada foi submetida ao ensaio de difração de raios X. Este ensaio teve como objetivo verificar se o alto grau de deformação não causou uma mudança de fase e se a estrutura cristalina principal ainda permanecia cúbica de corpo centrado. O difratograma obtido é mostrado na Figura 96, apresentado a seguir.



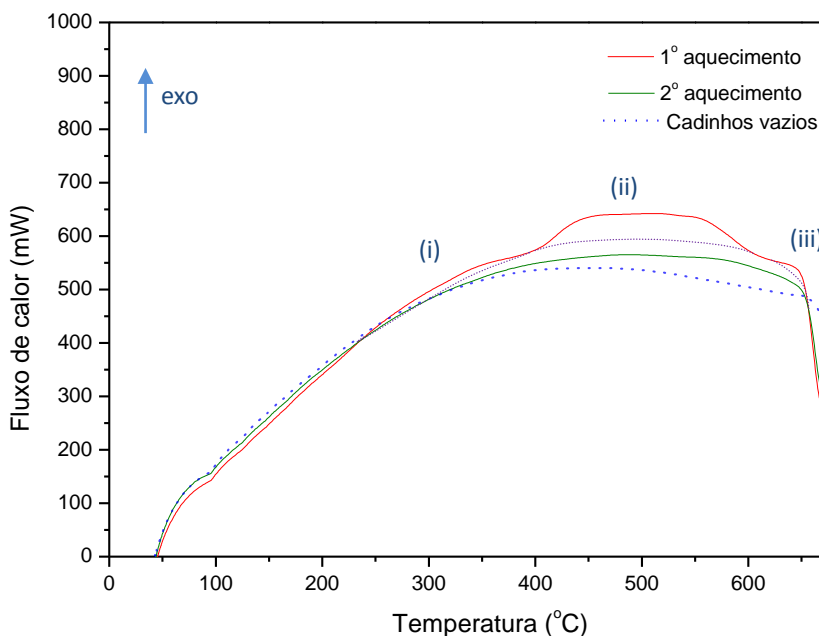
**Figura 96:** Difratograma de raios X do pó produzido por limagem da liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada a temperatura ambiente.

Nota-se claramente no difratograma picos referentes à uma estrutura cúbica de corpo centrado, com um alto grau de deformação, isto é, com picos alargados e baixas intensidades. Esse resultado garante que a deformação foi realizada, e parte de sua energia armazenada, na estrutura da fase  $\gamma$  do urânio.

A Figura 97 apresentada a seguir mostra curvas do fluxo de calor obtidas para a liga U-7,5Nb-2,5Zr, com alto grau de deformação. A curva vermelha foi obtida durante o primeiro ciclo de aquecimento; a curva verde durante o reaquecimento da amostra já recristalizada (segundo ciclo); e a curva azul pontilhada é o aquecimento do cadinho vazio para compor a tendência do forno.

Na curva do primeiro aquecimento (vermelha) nota-se a presença de três picos exotérmicos, com as seguintes características: i) uma ligeira diferença é observada entre as curvas do 1º aquecimento e do 2º aquecimento a partir da temperatura de 231 até 389 °C; (ii)

um pico exotérmico de alta energia é observado da diferença das duas curvas, o qual tem início em 402 °C e término em 602 °C; (iii) um pico exotérmico de baixa energia é observado a partir de 608 a 656 °C.



**Figura 97:** Fluxo de calor versus temperatura para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com alto grau de deformação a temperatura ambiente (limalha).

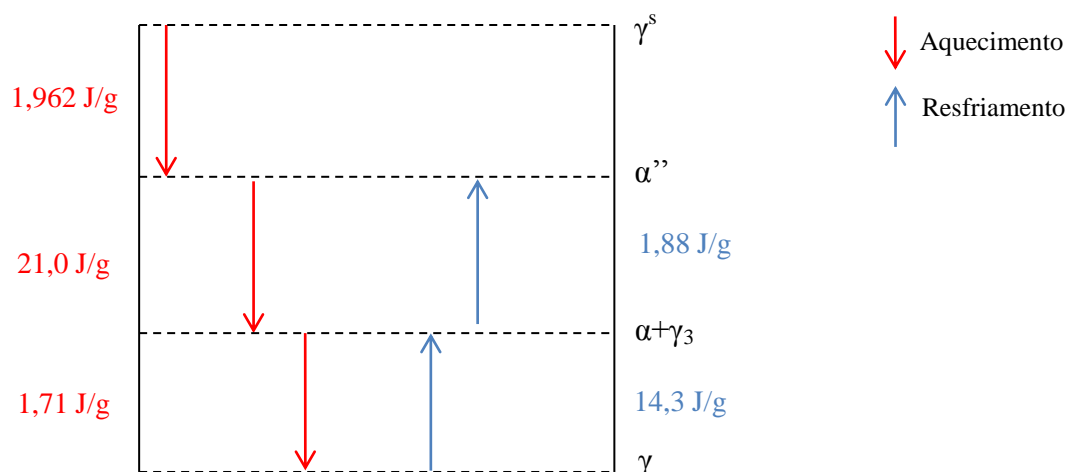
Com relação à pequena diferença observada a partir de 231 °C tem-se duas hipóteses: precipitação de fases ( $\gamma^0$  e/ou  $\alpha''$ ) ou efeito de recuperação. Se calor é liberado por mecanismo de recuperação durante o primeiro ciclo de aquecimento, então um maior fluxo de calor é esperado para a curva obtida no primeiro aquecimento. No entanto, se a recuperação é a única razão para a diferença entre as curvas a partir dessa temperatura, a diferença deve somente aumentar com o aumento da temperatura, o que não ocorreria para uma transformação de fase. Tal fato não se verifica como pode ser observado na Figura 97. Há na verdade a liberação de uma energia com perfil de pico (início 231 °C e término a 389 °C), isso é, atinge um máximo e decresce. Isso fornece forte indício de que a partir de 231 °C ocorre a precipitação de fase, sendo ela possivelmente  $\gamma^s \rightarrow \alpha''$ .

O pico exotérmico de maior energia observado entre as temperaturas de 402 e 602 °C está relacionado à formação das fases  $\alpha$  e  $\gamma_3$  e ainda pode conter parte da energia armazenada na deformação. O calor liberado durante a transformação é obtido pela integral do pico, que é

conduzida através da definição de uma linha de base (curva púrpura); para a curva na Figura 97, a integral do pico, isto é, a área delimitada pela curva e a linha tracejada, resultou em uma energia de 21 J/g. Esse valor é consideravelmente alto e pode estar associado à formação das fases  $\alpha$  e  $\gamma_3$ .

O pico exotérmico de menor energia observado para temperatura de 608 a 656 °C apresentou uma energia de 1,713 J/g e pode estar associado à transformação  $\alpha+\gamma_3 \rightarrow \gamma$  (volta ao campo de estabilidade da fase  $\gamma$ ), e a liberação de energia referente à recristalização.

Como durante o resfriamento a partir da fase  $\gamma$ , internamente ao calorímetro diferencial, a liga U-7,5Nb-2,5Zr apresentou dois picos exotérmicos, isso é,  $\gamma \rightarrow \alpha+\gamma_3 \rightarrow \alpha''$  (vide Figura 63, seção 4.5), foi possível construir o diagrama esquemático apresentado na Figura 98 a seguir, que ilustra a sequência de transformação de fase, e suas respectivas energias, durante um ciclo de aquecimento e resfriamento para a liga U-7,5Nb-2,5Zr no estado deformado.



**Figura 98:** Diagrama esquemático das transições de fases observadas internamente ao calorímetro diferencial para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com alto grau de deformação durante aquecimento e resfriamento, e energias obtidas para cada transição.

Assim, para a liga em estudo a energia liberada durante a recristalização, isto é, energia armazenada na deformação, fica camuflada pelas energias liberadas nas transformações de fase. Entretanto, se considerarmos a sequência de transformação  $\alpha'' \rightarrow \alpha+\gamma_3 \rightarrow \gamma$ , durante o aquecimento, e a sequência inversa  $\gamma \rightarrow \alpha+\gamma_3 \rightarrow \alpha''$ , durante o resfriamento, sabemos que termodinamicamente a variação energética deveria ser nula, pois a transição de um estado para outro é independente do caminho, e nesse caso saímos e

retornamos ao mesmo estado. Mas ao realizarmos a subtração das energias obtemos um excesso de energia de 6,5 J/g para o caminho associado ao aquecimento. Esse excesso de energia só pode estar relacionado ao estado deformado da amostra durante o primeiro aquecimento, e assim, ser a energia armazenada na deformação da liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada. Esse valor é relativamente alto se comparado com o obtido para a energia liberada na recristalização do cobre de 0,77 J/g, e do níquel de 1,7 J/g [150] deformados a temperatura ambiente e do alumínio 2,5 J/g, cobre 3,39 J/g e prata 2,04 J/g deformados a temperatura de 77 K relatados na literatura [149].

Sendo o principal mecanismo de liberação de energia da recristalização a eliminação de discordâncias pela migração de contornos de alto ângulo, é razoável supor que a energia excedente detectada pelo calorímetro consiste basicamente em energia das discordâncias. Assim, um enfoque especial foi dado à teoria de energia armazenada em uma discordância. A energia elástica por unidade de comprimento de linha de uma discordância em hélice pode ser estimada pela seguinte integral [152]:

$$E_h = \int_{r_0}^{r'} \left( \frac{\mu b}{2\pi r} \right)^2 \left( \frac{1}{1-\nu} \right) 2\pi r dr = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left( \frac{r'}{r_0} \right) \quad (9)$$

Onde  $\mu$  é o módulo de cisalhamento,  $b$  o vetor de Burgers,  $r_0$  e  $r'$  o raio interno e externo da discordância.

A energia elástica por unidade de comprimento de linha para um discordância em cunha é dado pela expressão:

$$E_c = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{r'}{r_0} \right) \quad (10)$$

Com  $\nu$  sendo o módulo de Poisson.

Como para a maioria dos metais e ligas vale a relação:

$$\frac{1}{1-\nu} \approx \frac{3}{2} \quad (11)$$

Portanto, temos que a  $E_c \approx 3/2 E_h$ . De uma maneira genérica, pode-se afirmar que a energia elástica de uma discordância é aproximadamente igual a:

$$E_c = \alpha \mu b^2 \quad (12)$$

Onde  $\alpha$  é uma constante dependente da natureza da discordância e varia entre 0,5 e 1.

O módulo de cisalhamento do urânio puro é  $\approx 83,4$  GPa [41], e é relativamente maior do que o observado para os metais citados como referência de energia (Cu e Al), como mostra a Tabela 25. Sendo assim, isto pode explicar a grande diferença na energia armazenada detectada pela calorimetria diferencial.

**Tabela 25:** Módulo de cisalhamento do urânio e de alguns metais comercialmente comuns [153].

Material	Módulo de cisalhamento (GPa)
U	83,4
Aço	83
Cobre	46
Titânio	45
Alumínio	25

Adicionalmente, a dependência da energia elástica da discordância com o quadrado do módulo do vetor de Burgers, conhecida como regra *Frank's*, chama atenção, pois é de se esperar um valor maior para o vetor de Burgers no urânio, já que este é dependente do espaçamento interatômico. Como o raio atômico do urânio é consideravelmente maior que nos demais metais isso irá gerar um módulo de vetor de Burgers maior. Esse valor elevado ao quadrado passa a ter uma contribuição considerável para a energia armazenada.

A direção do vetor de Burgers é dependente do plano no qual a discordância se encontra, no qual em geral é o plano mais compacto. O módulo do vetor de Burgers é dado pela equação:

$$|b| = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (13)$$

Onde  $a$  é comprimento da célula unitária, e  $h$ ,  $k$ , e  $l$  são as componentes do vetor de Burgers. Então para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) onde  $a = 4R/(3)^{1/2}$  e o plano de compacto é (111), o vetor de Burgers é simplesmente  $b = 2R$ , onde  $R$  é o raio atômico. Essa relação fornece um valor de 0,35 nm para o vetor de Burgers no urânio  $\gamma$ . Tal valor é

significativamente maior que os valores do vetor de Burgers de metais como cobre (0,256 nm), o ferro (0,25 nm) e níquel (0,248 nm). Assim, a hipótese de que uma linha de discordância no urânio representa uma maior quantidade de energia que nos demais metais é plausível. É importante observar dos dados obtidos que a nucleação de fase que ocorre durante o aquecimento ( $\alpha'' \rightarrow \alpha + \gamma_3$ ), e que ocorrerá para taxas de aquecimentos inferiores a 100 °C/min (vide seção 4.6.3), certamente irá influenciar na energia disponível para a recristalização, pois atua diretamente no arranjo de discordâncias e na mobilidades destas. Esse resultado em si mostra claramente que a precipitação de fase e a recristalização vão interagir nessa liga, se não diretamente com uma nucleação competitiva (como mostrado na seção 4.7 que tal processo ocorrerá em uma faixa estreita de temperatura), mas com relação à energia disponível para o processo.

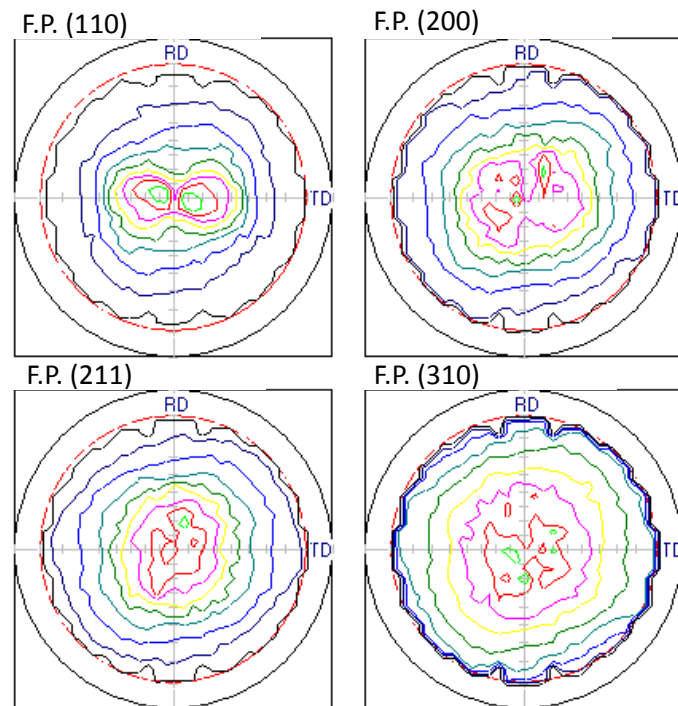
#### **4.9 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DA LIGA U-7,5Nb-2,5Zr NOS ESTADOS COM FASE $\gamma$ ESTABILIZADA E DEFORMADO**

O processo de laminação a frio altera a microestrutura do material e modifica suas propriedades mecânicas. A conformação mecânica introduz rotações, ou melhor, uma reorientação dos grãos. Tal orientação ocorre de modo não aleatório, sendo uma consequência do fato de que a deformação ocorre nos sistemas de deslizamentos favoravelmente orientados à força aplicada e conseqüentemente o metal deformado adquire uma orientação preferencial ou uma textura cristalográfica.

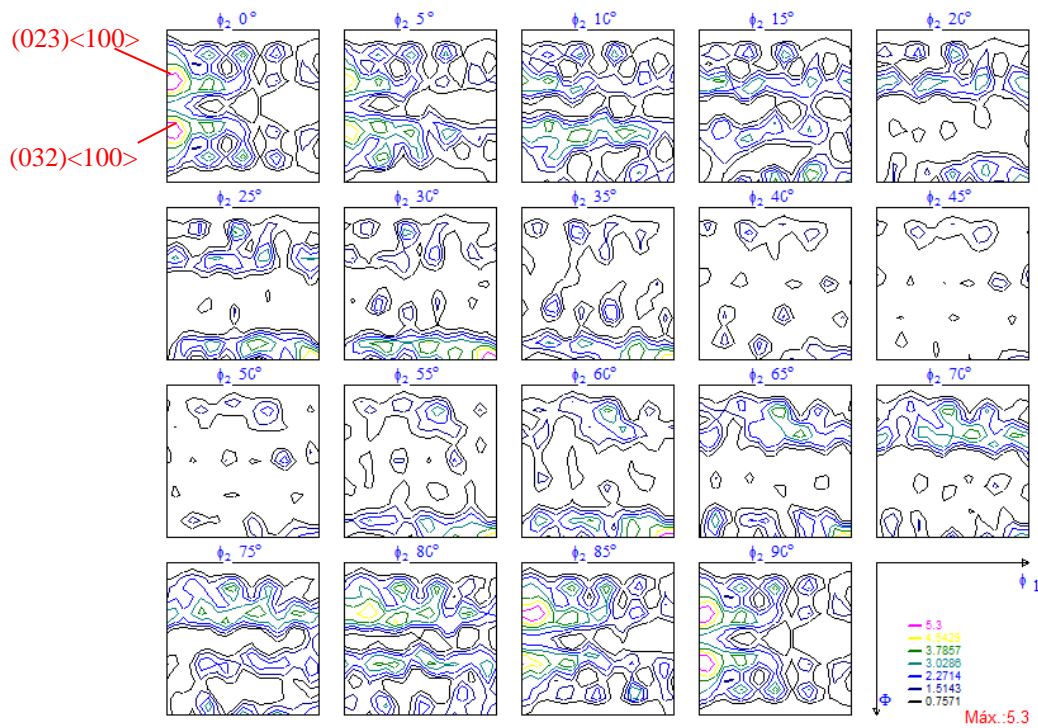
A evolução da textura nos diferentes estágios de fabricação, desde a fundição, homogeneização e processo de laminação propicia um importante parâmetro no processo de fabricação do combustível nuclear monolítico, e por tal motivo é objeto de estudo na presente tese de doutorado.

Nas Figuras 98 a 101, apresentadas a seguir podem ser observadas as figuras de pólo e FDOC's obtidas para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada e após a deformado a frio com redução de aproximadamente 80%.

A função de distribuição de orientação mostrada na Figura 100, calculada a partir das figuras de pólos obtidas por difração, mostra que a liga no estado com  $\gamma$  estabilizado a temperatura ambiente apresentou componente de textura composta por (023)<100> e (032)<100>.



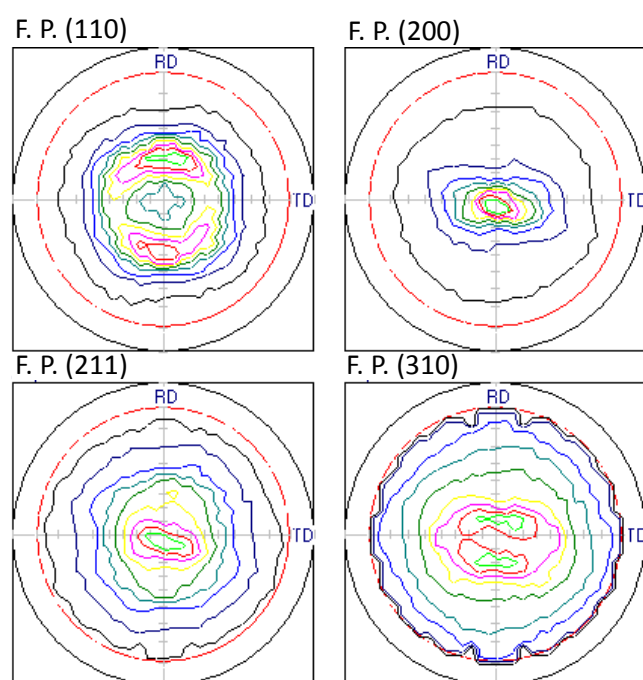
**Figura 99:** Figuras de pólo (110), (200), (211) e (310) da amostra com fase  $\gamma$  estabilizada a temperatura ambiente.



**Figura 100:** FDOC da amostra com fase  $\gamma$  estabilizada a temperatura ambiente.

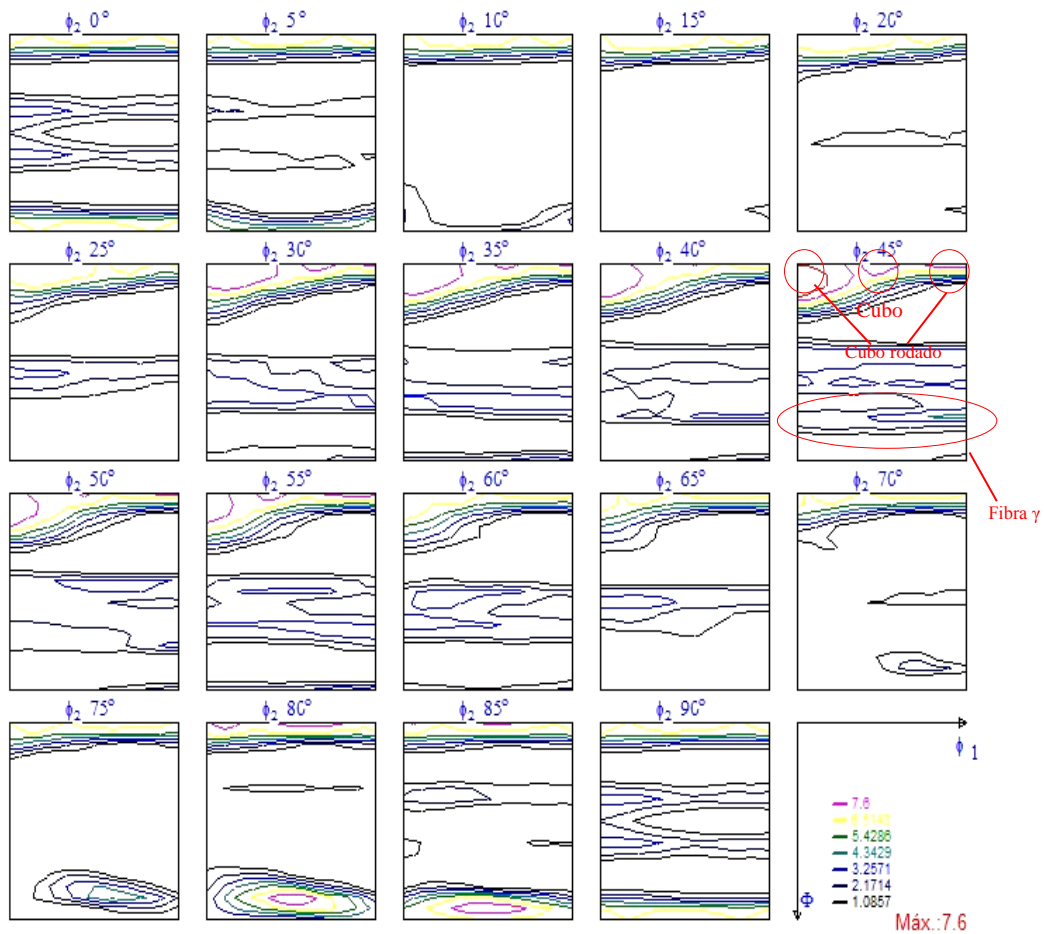
Após a deformação a frio, a liga U-7,5Nb-2,5Zr mostrou o surgimento das componentes de texturas cubo girado  $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle$  (6,70 vezes random) e cubo  $\{001\}\langle 0\bar{1}0\rangle$  (6,70 vezes random). O que revela que o plano (001) ficou paralelo à direção de laminação, rotacionado em diversas direções, caracterizando assim uma fibra  $(001)\langle uvw\rangle$ , pouco comum em materiais CCC [154].

Observa-se também que no estado deformado a liga mostrou uma faixa horizontal contínua em  $\varphi_2=45^\circ$  e  $\Phi\sim 55^\circ$ , de intensidade intermediária (2,8 vezes random), que se estende através de todos os valores de  $\varphi_1$ . Tal ocorrência é conhecido como fibra  $\gamma$  e é descrita como uma textura de fibra completa com  $\langle 111\rangle$  paralelo com a direção normal da chapa.



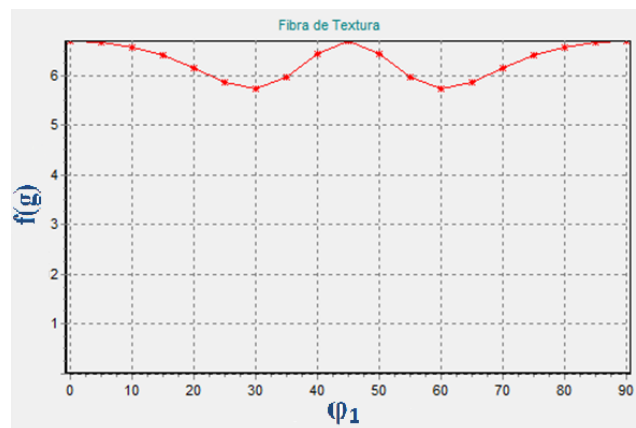
**Figura 101:** Figuras de pólo (110), (200), (211) e (310) da amostra fase  $\gamma$  estabilizada laminada a frio (80% redução em área).



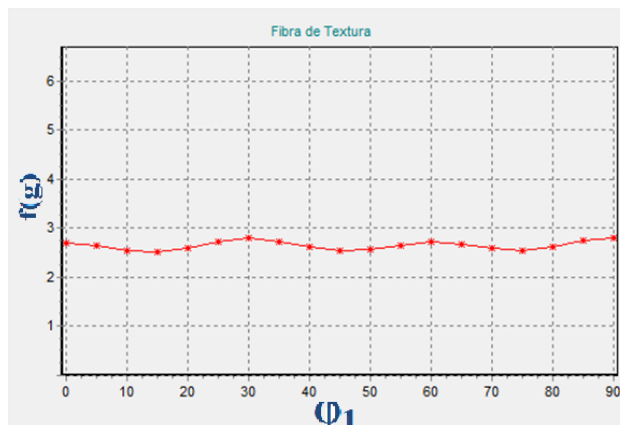


**Figura 102:** FDOC da amostra fase  $\gamma$  estabilizada laminada a frio (80% redução em área).

As Figuras 103 e 104 apresentadas a seguir mostram a ocorrência das fibras  $(001)\langle uvw \rangle$  e  $\gamma(111)\langle uvw \rangle$  no estado deformado da liga U-7,5Nb-2,5Zr. A fibra  $(001)$  apresenta as componentes máximas em  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , e a fibra  $\gamma$  não apresenta componentes fortes ao longo de  $\phi_1$ .



**Figura 103:** Fibra  $(001)$  ( $\Phi = 0^\circ$ ,  $\phi_2 = 45^\circ$ ) na liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  retida laminada a frio com redução de 80%.

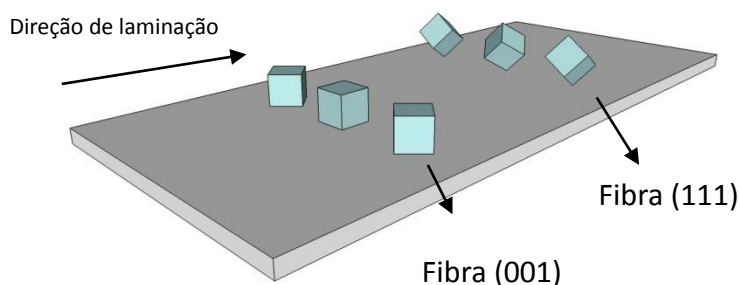


**Figura 104:** Fibra  $\gamma$   $(111)\langle uvw \rangle$  ( $\Phi = 55^\circ$ ,  $\phi_2 = 45^\circ$ ) na liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  retida laminada a frio com redução de 80%.

As texturas de laminação a frio dos materiais cúbicos de corpo centrado se caracterizam por apresentarem suas orientações principais localizadas em duas fibras parciais:  $\{hkl\}\langle 110 \rangle$ , nomeada fibra  $\alpha$ , e  $\{111\}\langle uvw \rangle$ , fibra  $\gamma$ . A ocorrência da fibra  $(001)\langle uvw \rangle$  na liga U-7,5Nb-2,5Zr pode estar associada a fatores como energia de defeito de empilhamento, indicando que nessa liga os sistemas de escorregamento operantes são diferentes dos relatados para materiais CCC comuns, como o aço ferrítico por exemplo.

É importante destacar que as medidas de textura foram realizadas na superfície das amostras, assim, adicionado à baixa penetração de raios X no urânio refletem a atuação de tensões de cisalhamento.

A partir dos dados obtidos pode-se ter a seguinte visualização da superfície da placa laminada.



**Figura 105:** Representação esquemática das componentes de textura de superfície na placa laminada.

Com auxílio da Figura 105 é possível observar que as componentes de textura desenvolvidas no processo de laminação conferem propriedades isotrópicas ao longo das direções de laminação e transversal. Essa propriedade é de grande interesse tecnológico para

combustível nuclear, pois comportaria inchamento devido irradiação e expansões térmicas de modo simétrico. Através desses dados pode-se, por exemplo, supor uma rotina de fabricação que preserve a textura de deformação do cerne combustível utilizando tratamento térmico final de alívio de tensões e não de recristalização.

Com os resultados obtidos é possível ainda afirmar que a orientação dos planos (001) $\langle uvw \rangle$  e (111) $\langle uvw \rangle$  ocasionaram a nucleação das fases  $\alpha + \gamma_3$  com a fase  $\alpha$  fortemente orientada no plano (110) (vide seção 4.7), o que caracteriza uma textura de transformação.

Tais dados compõem uma contribuição inédita a literatura posto que a utilização de figuras de distribuição de orientação cristalográfica passou a ser mais difundida na década de 70, na qual as pesquisas com ligas de urânio já se encontravam em declínio.

## 5 CONCLUSÕES

As experiências e discussões realizadas no presente trabalho permitem as seguintes conclusões apresentadas em seguida.

- a) As microestruturas das ligas U-7,5Nb-2,5Zr, obtidas pelos métodos de fusão a plasma e indução, no estado bruto de fundição apresentam dendritas e acentuada microsegregação. Assim, independentemente do método de fusão utilizado, é necessária a aplicação de tratamento térmico de homogeneização.
- b) Tratamento térmico a 1000 °C por 5 horas seguido de têmpera em água mostrou-se efetivo para homogeneização da liga (quebra da estrutura dendrítica e acentuada diminuição da microsegregação) e retenção de estrutura cúbica na temperatura ambiente.
- c) Com auxílio da análise térmica foi possível obter um diagrama cinético de decomposição da fase  $\gamma^s$  na liga U-7,5Nb-2,5Zr, que pode ser utilizado para planejamento dos processamentos termomecânicos da liga, posto que simula a condição de fase  $\gamma$  estabilizada. Recozimento em temperatura abaixo de 400 °C causa a formação da fase metaestável  $\alpha''$ . Acima de 400 °C prevalece a formação das fases  $\alpha+\gamma_3$ , regida por difusão.
- d) A deformação a frio por laminação mostrou que a liga U-7,5Nb-2,5Zr é capaz de aceitar graus de redução da ordem de 70%, sem necessidade de recozimentos intermediários e com baixo encruamento, em contraste com o comportamento observado para o urânio puro, que apesar de aceitar considerável redução mostrou um encruamento acentuado.
- e) Nos recozimentos após a deformação a frio observou-se que o endurecimento por precipitação de fase ( $\alpha''$  e  $\alpha+\gamma_3$ ) prevalece na faixa de temperaturas entre 300 a 575 °C, para a liga U-7,5Nb-2,5Zr. Acima de 575 °C, passa a prevalecer o amolecimento por recristalização. Na faixa de temperaturas de 575 a 650 °C há interação entre os fenômenos de precipitação de fase ( $\alpha+\gamma_3$ ) e recristalização.
- f) A taxa de aquecimento tem grande importância no recozimento da liga U-7,5Nb-2,5Zr, pois define a ordem em que os eventos precipitação de fase e recristalização irão ocorrer. Aquecimento com taxas acima de 100 °C/min até a temperatura de

estabilidade da fase  $\gamma$ , permite que apenas a recristalização ocorra. Abaixo dessa taxa ocorreu durante o aquecimento a precipitação de fase nos grãos  $\gamma$  ainda deformados, o que pode gerar uma textura de transformação.

- g) A cinética de recristalização da liga U-7,5Nb-2,5Zr mostrou-se diferente para os graus de deformação de 20 e 80%. Ela foi mais acelerada para o maior grau de deformação em cerca de 25%.
- h) Para o grau de redução de 20% observou-se predominância de endurecimento por precipitação de  $\alpha''$  nos recozimentos a baixa temperatura (200 °C). O fenômeno de recuperação prevaleceu para deformações intermediárias e altas (60 e 80%).
- i) Com auxílio de ensaios em um calorímetro diferencial (DSC) observou-se que a energia armazenada na deformação na liga U-7,5Nb-2,5Zr, com fase  $\gamma$  retida e alto grau de deformação (limagem), é elevada em comparação com outros materiais. Isso influi diretamente no fenômeno de recristalização. Além disso, observou-se que a liberação da energia armazenada na deformação é camuflada pela energia associada às transformações de fase, o que mostra que a precipitação de fase e a recristalização vão interagir de modo competitivo pela energia disponível para o processo.
- j) A fusão a indução seguida de coquilhamento, tratamento térmico de homogeneização com têmpera em água, gerou uma textura moderada com as componentes (023) $\langle$ 100 $\rangle$  e (032) $\langle$ 100 $\rangle$ .
- k) A laminação a frio da liga U-7,5Nb-2,5Zr conduz ao surgimento de uma fibra (001) $\langle$ uvw $\rangle$ , pouco comum nos metais CCC, de maior intensidade e a (111) $\langle$ uvw $\rangle$  com intensidade moderada, na superfície da chapa.
- l) A orientação dos planos (001) $\langle$ uvw $\rangle$  e (111) $\langle$ uvw $\rangle$ , no estado deformado, ocasionaram a nucleação das fases  $\alpha+\gamma_3$  com a fase  $\alpha$  fortemente orientada no plano (110) o que caracteriza uma textura de transformação.

## ANEXO 1 – FATOR DELTA ( $\Delta$ )

Um aspecto comum na deformação mecânica dos metais, como na laminação, forjamento e trefilação é o escoamento do metal em canais convergentes. Variações no deslocamento e na velocidade ao longo da seção transversal são, portanto, inevitáveis no material deformado. Estas variações tendem, portanto, a formar um gradiente de deformação. Um modo de acompanhar esta evolução é através do fator de forma  $\Delta$  que é obtido através da equação 14 a seguir. Um fator  $\Delta$  menor que uma unidade indica que a deformação ocorre de modo uniforme por todo o material.

$$(2 - r) \times \left( \sqrt{\frac{H_0}{2Dr}} \right) \quad (14)$$

onde  $r$  é a redução por passe,  $H_0$  é a espessura inicial e  $D$  é o diâmetro do cilindro.

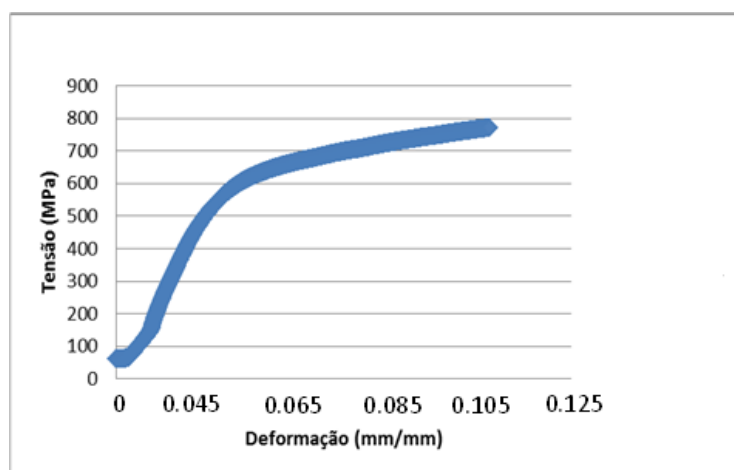
## ANEXO 2 - ENSAIO DE TRAÇÃO

O teste de tração é amplamente usado para obtenção de informações básicas sobre a resistência de materiais, e como um teste de controle de especificações. Alguns autores [135] afirmam que o ensaio de tração é o mais utilizado para determinação das propriedades mecânicas de chapas metálicas. O resultado do ensaio de tração é um diagrama tensão versus deformação que corresponde a uma curva de engenharia construída a partir das medidas de carga, e do alongamento da amostra submetida ao ensaio.

Ensaio de tração foram realizados a temperatura ambiente para a liga U-7,5Nb-2,5Zr, obtida por fusão indução, homogeneizada a 1000 °C/5h e temperada em água (seção 4.4). Foram utilizados corpos de prova de perfil retangular com dimensões aproximadas de 35 x 10 x 1 mm, uma velocidade de deformação de 0,1 s<sup>-1</sup>, em uma máquina de marca Emic, modelo DL 5000/700, com capacidade de 500 kgf.

Devido ao tamanho reduzido do corpo de prova, uma limitação imposta pela máxima força permitida pelo equipamento disponível, e dificuldades experimentais para a usinagem de corpos de prova com secção reduzida, os ensaios realizados devem ser considerados como sendo apenas prospectivos. Foram realizados três ensaios idênticos para certificar-se de que não havia significativas interferências.

Todos os resultados mostraram-se razoavelmente semelhantes e uma curva típica de tensão versus deformação é apresentada na Figura 106.

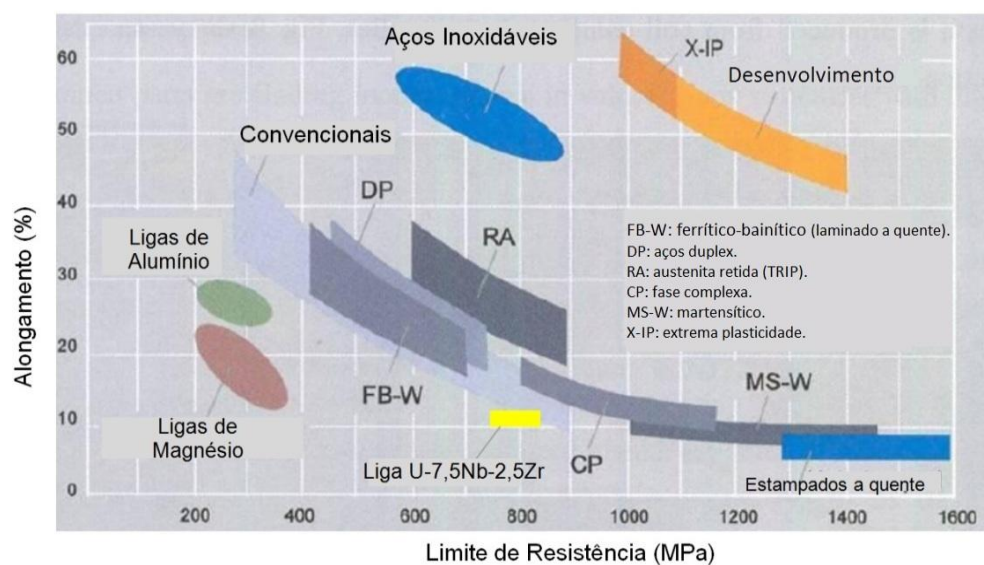


**Figura 106:** Curva tensão deformação obtida para liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada.

Os valores médios obtidos para a tensão de ruptura e alongamento foram respectivamente 753 MPa ( $\pm 5,3$ ) e 10% ( $\pm 0,5$ ). Comparando os valores obtidos com o citado em referência para esta liga sob a mesma condições de fase  $\gamma$  estabilizada (aproximadamente

850 MPa e 12,0% [63] ) é possível identificar que o alongamento ficou próximo e a tensão de ruptura foi menor em 11%. Tal fato pode estar associado ao estado não refinado dos grãos, pois as amostras foram retiradas da barra obtida por fusão a indução (Vide seção 4.4), ou ainda uma consequência da utilização de corpo de prova sem seção reduzida. Apesar das limitações experimentais, os resultados mostraram-se satisfatórios, e revelam que a liga U-7,5Nb-2,5Zr com  $\gamma$  estabilizado possui interessantes propriedades mecânicas.

A Figura 107 apresenta os valores mais comuns de alongamento e limite de resistência à tração de vários metais: aços inoxidáveis (stainless steels), ferrítico-bainítico (FB-W), aços dúplex (DP), austenita retida (TRIP), aços de fase complexa (CP), martensítico (MS-W), extrema plasticidade (X-IP), aços convencionais (aço doce, livre de intersticiais, isotrópicos, alta resistência, carbono manganês e endurecidos), ligas de alumínio e magnésio. Este gráfico possibilita uma visualização comparativa de resistência de materiais comercialmente mais comuns com a tensão obtida para a liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada.



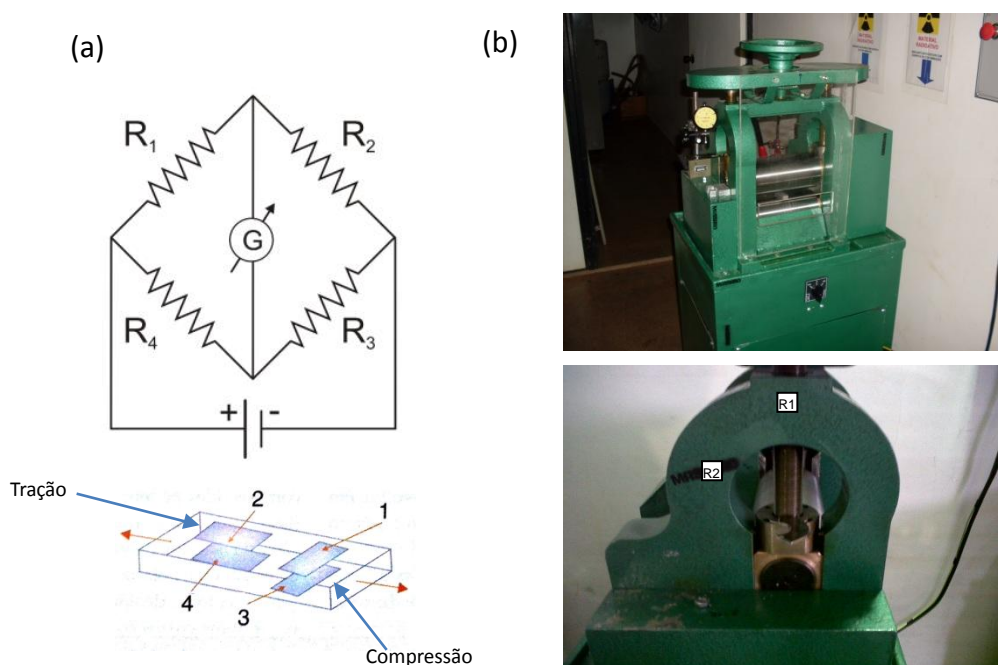
**Figura 107:** Diagrama comparativo de alongamento total e limite de resistência de vários materiais a temperatura ambiente.

A utilização de microestrutura de grãos refinados, como o obtido para a liga no estado recristalizado, possivelmente deslocará a tensão e o alongamento para valores mais elevados.



### ANEXO 3 - ESFORÇOS DE LAMINAÇÃO A FRIO

Para os processos de laminação foram obtidas as forças de laminação por passe, utilizando uma célula de carga dinâmica construída e acoplada ao laminador de ourives utilizado no presente trabalho. O princípio fundamental da célula baseou-se na variação da resistência ôhmica de sensores denominados “*strain gage*” que foram inseridos em partes estruturais do laminador. Utilizaram-se quatro “*strain gages*” ligados entre si segundo uma ponte de Wheatstone, de modo a medir-se o desbalanceamento total da mesma em virtude da deformação dos “*strain gages*”, sendo este proporcional à força aplicada. A Figura 108 apresenta o circuito esquemático utilizado e sua disposição no laminador utilizado.

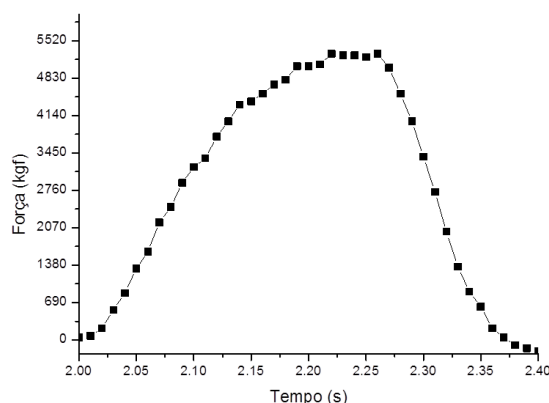


**Figura 108:** Ponte de Wheatstone ligando os “*strain gages*” e modo de disposição dos sensores com relação à força (a) e o posicionamento real dos strain gages em ambos os quadros no laminador de ourives utilizado (b).

Os “*strain gages*” utilizados foram de  $350 \Omega$  e a frequência de captação de dados foi de 100 Hz, utilizando um sistema de aquisição de dados Lynx modelo ADS 2000. A calibração foi realizada utilizando uma célula de carga comercial inserida entre os cilindros de laminação e aplicando-se compressões progressivas. Assim, para cada voltagem medida,

atribui-se uma força associada. O comportamento linear obtido garante a continuidade da função e conseqüentemente a confiabilidade em valores intermediários aos pontos medidos.

O perfil de medição obtido para o passe de redução de 10% do urânio puro (dimensões 30x8,5x3,05 mm) é apresentado na Figura 109 a seguir.



**Figura 109:** Força de laminação obtida experimentalmente para o urânio puro laminado a temperatura ambiente (redução 10%) em função do tempo.

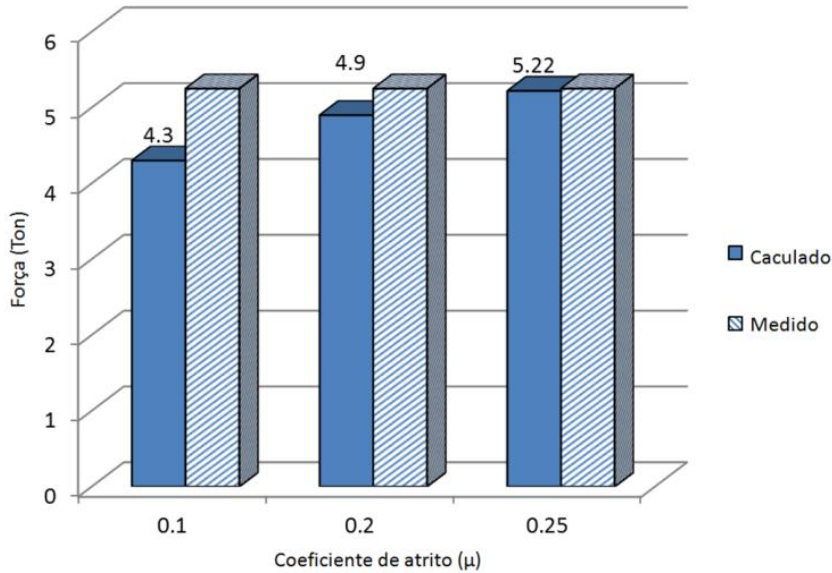
Para validação do resultado obtido realizou-se neste trabalho uma etapa de cálculo, utilizando teorias disponíveis para esforço de laminação a frio (método de Ekelund), e uma etapa de simulação numérica empregando-se o método de elementos finitos (FEM) com software *Abaqus Studente Edition* 6.11. Os dados obtidos através de ambos os métodos, como carga de laminação e tensão ao longo do arco de contato, foram comparados com a medição experimental realizada.

A curva tensão ( $\sigma$ ) vs deformação ( $\epsilon$ ) utilizada foi aproximada para a função potencial mostrada na Equação 15, através dos dados citados por Altan, e co-autores [155].

$$\sigma = 1430\epsilon^{0,1193} \quad (14)$$

Um importante item utilizado na entrada de dados para ambas as etapas está relacionado com o coeficiente de atrito, pois resulta no aparecimento de uma superfície cisalhante e, portanto, afeta diretamente a força e a tensão de laminação. Sendo assim, tomou-se como valores de coeficiente de atrito uma faixa de valores comuns à laminação a frio [155], sendo eles 0,20 e 0,25, já que a laminação realizada foi sem a utilização de lubrificante.

Com auxílio do método teórico iterativo observa-se em três interações (vide Tabela 26) a convergência para um valor muito próximo da força medida (Figura 110), utilizando um valor de coeficiente de atrito de 0,25.



**Figura 110:** Máxima força de laminação do urânio puro (redução 10%) calculada com a equação de Ekelund comparada com o valor medido.

**Tabela 26:** Cálculo força de laminação método iterativo

ho=3.05 h1=2.8 D=98 L=8.5 mi=0,25 sigma=143\*eps^0,119 kg/mm2  
mm mm mm mm 1o PASSE

ho	h1	del h	DIAM	Ld	mi	iter:
3.05	2.8	0.25	98	3.5	0.25	1

EPS med	SIGMA	SIGma bi	LARG	P(TON)	R NOVO	Rnov/Rant	D novo
0.051313	100.4277	115.4918	8.5	4.081945	68.95447	1.407234	137.9089

ho	h1	del h	DIAM	Ld	mi	iter:
3.05	2.8	0.25	137.9089	4.151941	0.25	2

EPS med	sigma	SIGma bi	LARG	P(TON)	R NOVO	Rnov/Rant	D novo
0.051313	100.4277	115.4918	8.5	5.023976	73.55956	1.066785	147.1191

ho	h1	del h	DIAM	Ld	mi	iter:
3.05	2.8	0.25	147.1191	4.288343	0.25	3

EPS med	SIGMA	SIGma bi	LARG	P(TON)	R NOVO	Rnov/Rant	D novo
0.051313	100.4277	115.4918	8.5	5.22829	74.55834	1.013578	149.1167

- ho= espessura inicial
- h1=espessura final
- D= diâmetro do cilindro de laminação
- L=largura da chapa
- sigma= equação tensão x deformação
- Ld= arco de contato
- mi= coeficiente de atrito

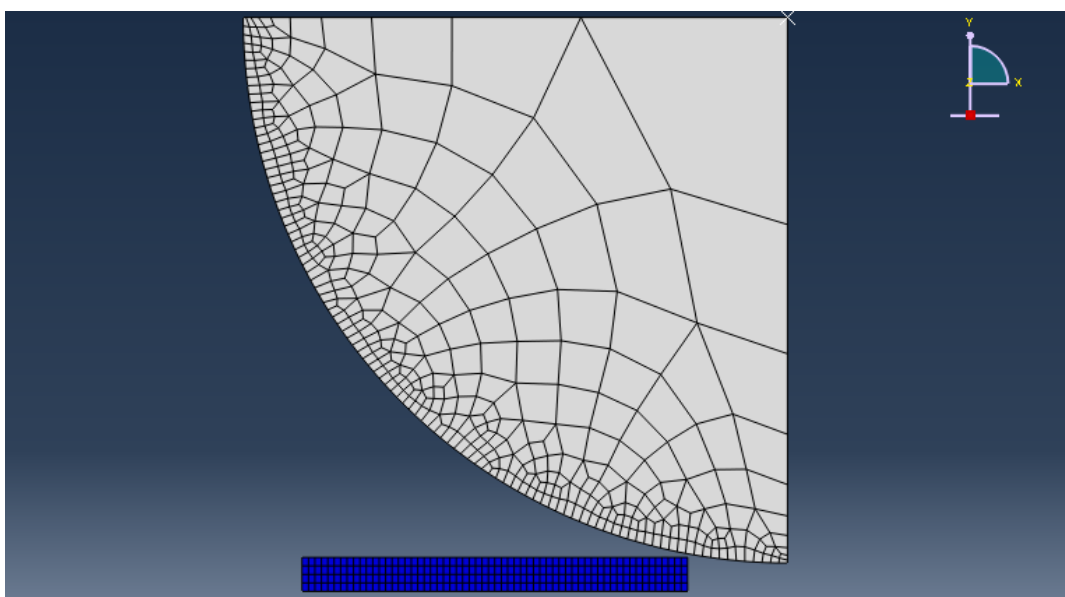
P(ton)	F(ton)
5.22829	5.22829

torque: por cilindro  
braço alav Torque(t.mm)  
1.526647 7.981752

1434.337 N/mm2 ←

potencia: por cilindro  
rendimento rpm pot(kW) pot(HP)  
0.92 20 0.347033 0.485846

Na Figura 111 é apresentada a geometria utilizada para reproduzir o experimento na simulação numérica assim como detalhes da malha gerada (*mesh*), limitada a 1000 nós na versão *Abaqus Student Edition*. O modelo foi desenvolvido por meio de elementos de estado plano de deformações em 2D. Utilizou-se eixo de simetria que passa ao longo do centro da placa a ser laminada, para reduzir consideravelmente elementos para convergir à solução do problema e consequentemente uma economia de memória computacional. Adotou-se também para esta finalidade, um setor de 45° no cilindro de laminação.



**Figura 111:** Detalhe da geometria utilizada para simulação, utilizando um quarto do cilindro de laminação, e do *mesh* limitado a mil nós.

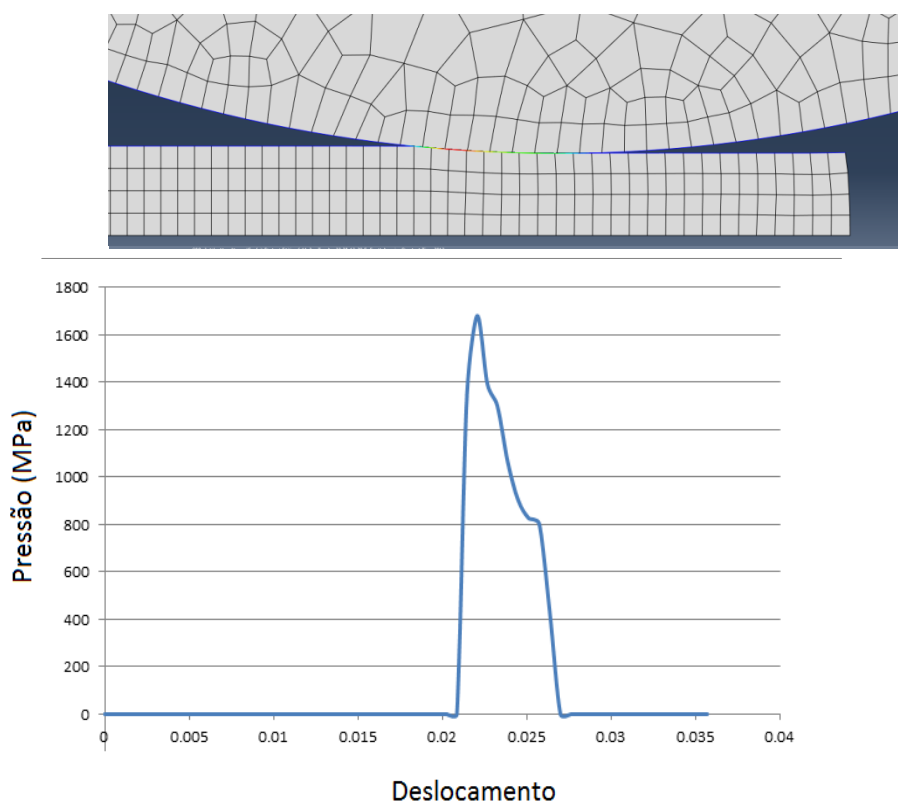
Para que se possa satisfazer a condição de estado plano de deformação, a deformação da placa de laminação na direção Z é considerada nulo ( $\epsilon_z=0$ ), pois o atrito impede o movimento relativo da placa e do cilindro, implicando em uma deformação próxima de zero.

Para a simplificação do modelo proposto, nesta abordagem, considerou-se aceitável manter constante o diâmetro do cilindro ( $d_0=98$  mm), ou seja, considerou-se o cilindro uma peça rígida e indeformável. No cilindro, para representar o movimento de rotação e reproduzir assim a condição real até atingir a estabilização do processo, é aplicada uma restrição de deslocamento do seu centro, localizado nas coordenadas de origem nos eixos X e Y, ficando livre somente no eixo Z. A rotação do setor rígido do cilindro de laminação de 45° é executada no sentido anti-horário.

A restrição da placa é efetuada ao longo do eixo de simetria em relação ao deslocamento no eixo Y. Para que possa ser arrastada para dentro do cilindro de laminação, é

necessário impor na placa uma velocidade inicial. Após sua entrada no cilindro essa velocidade imposta à chapa é removida e o processo continua apenas pela influência da força de rotação do cilindro de laminação, pois não foram utilizadas tensão avante e a ré no procedimento real de laminação.

Na Figura 112 é apresentada a curva de pressão normal na superfície da chapa laminada ao longo do processo de laminação obtida por simulação numérica para um coeficiente de atrito de 0,25.



**Figura 112:** Gráfico da curva de pressão gerada no arco de contato para um coeficiente de atrito  $\mu=0,25$  obtida por simulação.

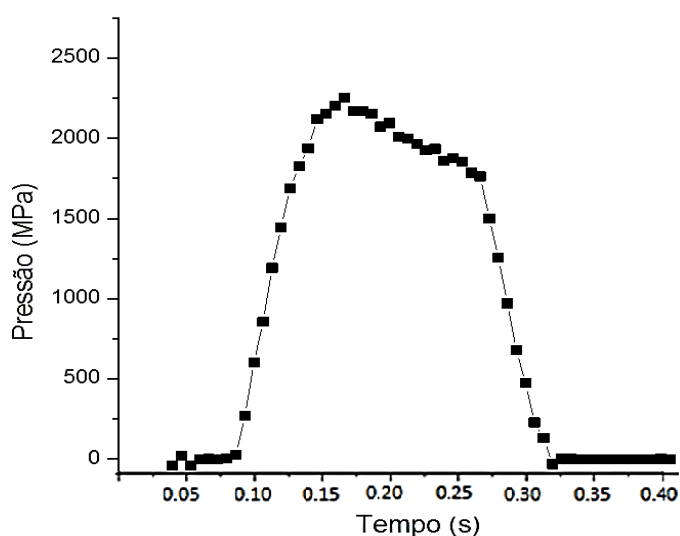
Os valores experimental, teórico e simulado (para os diferentes coeficientes de atrito) da máxima pressão de laminação (MPa), são mostrados de modo comparativo na Tabela 27.

**Tabela 27:** Máximo valor da pressão de laminação (MPa): Experimental, teórico (Ekelund) e simulado (FEM).

Experimental	Coefficiente de Atrito	Teórico	Simulação FEM	Diferença entre Exp. e Teórico (%)	Diferença entre Exp. e Simulação (%)
1749	0,20	1656	1612	5,3	7,8
	0,25	1757	1684	0,46	3,7

Pode-se notar que os resultados obtidos para os valores de atrito de 0,25 apresentam boa concordância com o empírico, com diferenças da ordem de apenas 3% para a simulação numérica e 0,5% para o valor calculado. Tais resultados propiciaram certa confiança na instrumentação (célula de carga construída) e no modelo (equação) para processo de laminação a frio do urânio, o que possibilita a simulação de geometrias maiores para obtenção de parâmetros de processo. A reprodução de um processo industrial possibilita redução de custos no desenvolvimento e no caso da indústria nuclear pode-se atingir uma considerável redução de massa do material nuclear consumido.

Similarmente ao realizado para o urânio puro, utilizou-se a célula de carga dinâmica para medir a força atuando sobre a redução de 10% na liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada (dimensão 35 x 15 x 1,25 mm). A variação de tensão obtida é apresentado na Figura 113.

**Figura 113:** Pressão de laminação obtida para redução 10% a temperatura ambiente da liga U-7,5Nb-2,5Zr com fase  $\gamma$  estabilizada.

As etapas de cálculo e simulação não foram realizadas para a liga por não haver equação tensão deformação disponível na literatura. Mas a partir desses dados obtidos é possível verificar que a liga U-7,5Nb-2,5Zr demanda maior pressão (máxima pressão medida 2284 MPa) para um mesmo grau de redução comparada ao urânio puro. Tal fato pode ser consequência de endurecimento por solução sólida, na qual os átomos de soluto dificultam o movimento das discordâncias.

## ANEXO 4 – PARÂMETROS DE RETICULADO DAS FASES $\gamma^0$ e $\alpha''$

$\gamma^0$

Tetragonal, Grupo espacial P 4/n m m (# 129).

Posicionamento atômico:

2a            0,75   0,25   0

2c            0,25   0,25   0,45

Parâmetros de rede:

a=4,95Å e c=3,35 Å

$\alpha''$

Monoclínico, Grupo espacial C 1 1 21/m (#11).

Posicionamento atômico:

-0,04   0,108   0,25

0,04   -0,108   0,75

0,46   0,608   0,25

0,54   0,392   0,75

Parâmetros de rede:

a=2,85 Å, b=5,75 Å, c=4,98 Å,  $\gamma=92,5^\circ$



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MESQUITA, A. Z. (Ed.): **Current research in nuclear reactor technology in brazil and worldwide**. InTech, Croácia, 2013.
2. HOLDEN, A. N. **Physical metallurgy of uranium**. 1a. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publish Company, p.1-6, 1958.
3. HARRINGTON, C. D., RUEHLE. A. E. **Uranium production technology**. 1<sup>a</sup> Ed. New York: D. Van Nostrand Co. Inc., 1959. p. 294-349.
4. HOFMAN, G. L., WALTERS, L. C. **Metallic fast reactor fuels in material science and technology - a comprehensive treatment**. 1<sup>a</sup> Ed. VHC Verlagsgesellschaft mbH , v. 10 A, 1994.
5. KREYE, H., HORBOGEN, E. Recrystallization of supersaturated copper-cobalt solid solutions. **Journal of Materials Science**, v. 5, p. 89-95, 1970.
6. KREYE, H., HORNBOGEN, E., HAESSNER, F. Recrystallization of supersaturated and plastically deformed solid solution of nickel. **Physica Status Solidi**, v. 97, p. 97-108, 1970.
7. HORNBOGEN, K., KÖSTER, U. In: **Recrystallization of metallic materials**. Riederer Verlag GmbH, Stuttgart, p. 159, 1978.
8. ENGLER, O., YANG, P. Progress of continuous recrystalization within individual rolling texture orientations in supersaturated Al-1.3% Mn. **Proceedings of the 16th Riso International Symposium on Materials Science**, p. 335-342, 1995.
9. HUMPHREYS, F. J., SOMERDAY, M. Proc. Int. Conf. Thermo-mechanical Processing: **Mechanics, Microstructure and Control**. PALMIERE, MAHFOUF and PINNA (eds.) University of Sheffield, p. 46, 2003.
10. SNELGROVE, J.L., HOFMAN, G.L., MEYER, M.K., TRYBUS, C.L., WIENCEK, T.C. Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels. **Nuclear Engineering and Design**, v. 178, p. 119–126, 1997.
11. PAIS, R. W. D., Matildes, dos Santos A. M. , Lameiras, F. S., Ferraz, W. B. Isothermal phase transformation of U-Zr-Nb alloys for advanced nuclear fuels. **In: Current research in nuclear reactor technology in Brazil and worldwide**, p.55-73, 2013.
12. FROST, B. R. T. **Nuclear Fuel Elements-Design, Fabrication and Performance**. 1<sup>a</sup>

- Ed. Oxford, Pergamon Press Inc., p.13-41, 1982.
13. PERROTTA, J. A. **Desenvolvimento e fabricação de miniplacas de combustível de UO<sub>2</sub> revestido com zircaloy na forma caramelo pelo CTMSP e IPEN, Workshop sobre combustíveis tipo placa para propulsão naval.** Comunicação Interna, Fevereiro 2000.
  14. BUKALOV, V. M., NARUSBAYEV, A. A. **Atomic Powered Submarine Design.** Published by US Naval Intelligence Command, Capítulo 8, p. 246-282, Washington, USA, 1967.
  15. MOREIRA, J. M. L., KOSAKA, N., ABE, A. Y. **Conclusões sobre os estudos sobre combustível UO<sub>2</sub>-aço inoxidável.** Relatório intemo. Workshop sobre combustíveis tipo placa para propulsão naval, 2000.
  16. KUMMERER, K. **Werkstoffe der Kerntechnik.** Karlsruhe: G. Braun, 1980.
  17. IPPOLITO JR, T. D. **Effects of variation of uranium enrichment on nuclear submarine reactor design,** M. Sc. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 1990.
  18. FROST, B. R. T. **Nuclear fuel elements desing, fabrication and performance.** Oxford: Pergamon Press Inc., Capítulo 3, p. 50-75, 1982.
  19. BRIGGS, C.R. CLARK, R.J. **Development of a Monolithic Research Reactor Fuel Type at Argonne National Laboratory.** Americas Nuclear Energy Symposium, Argonne National Laboratory-West, Idaho Falls, Idaho, 2004.
  20. KOPELMAN, B. **Materials for Nuclear Reactors.** London: McGraw-Hill Book Company, 1959.
  21. WEBER, C. E. Progress on dispersion elements. In: **Progress in Nuclear Energy Metallurgy and Fuels.** v. 2, 1959.
  22. HOFMAN, G. L., SNELGROVE, J. L. **Dispersion Fuels.** In: **Materials science and technology - a comprehensive treatment.** CAHN, R. W., HAASEN, P. (eds.) New York: v. 10A, Nuclear Materials, Part I, 1997.
  23. HAUSNER, H. H.; SCHUMAR, J. F. **Nuclear Fuel Elements.** Proceedings of the first international symposium on nuclear fuel elements, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1959.
  24. AGUIAR, B. M. D. **Desenvolvimento dos Processos de Cominuição, Passivação e Investigação da Cinética de Hidretação Massiva da Liga U-4Zr-2Nb Pelo Processo**

- de Hidratação-Desidratação.** Dissertação Mestrado, Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear (CDTN), Belo Horizonte, 2008.
25. LEMOINE, P., WACHS, D. **High density fuel development for research reactors.** Idaho National Laboratory (INL), 2007 (INL/CON-07-12889).
  26. WACHS, D. M. **RERTR Fuel Development and Qualification Plan.** Idaho National Laboratory (INL), 2007 (INL/EXT-05-01017).
  27. CLARK C.R, MEYER M. K., HOFMAN G. L., HAYES S. L., WACHS, D., WIENCEK, T., FINLAY, M.R. **Irradiation Testing of Monolithic Fuel at Argonne and Idaho National Laboratories.** Proceedings of the 2005 International Conference on Research Reactor Fuel Management, RRFM-2005, Budapest, 2005.
  28. HOFMAN, G. L., SENELGROVE, J. L., HAYES, S. L., MEYER, M. K. **Progress in development of low-enriched U-Mo dispersion fuel.** Argonne National Laboratory, 2002 (ANL TD CP-106101).
  29. PASQUALINI, E. E. Advances and perspectives in U-Mo monolithic and dispersed fuels. In: **The RERTR-2006 international meeting on reduced enrichment for research and test reactors**, Cape Town, Republic of South Africa, 2006.
  30. DUNAVANT, R. J., DEMINT, A., HOLT, J. Update on uranium-molybdenum fuel foil fabrication development activities at the Y-12 National Security Complex. In: **The RERTR-2006 international meeting on reduced enrichment for research and test reactors**, Cape Town, Republic of South Africa, 2006.
  31. CLARK, C. R., JUE, J. F., MOORE, G. A., HALLINAN, N. P., PARK, B. H. Update on monolithic fuel fabrication methods. In: **The RERTR-2006 international meeting on reduced enrichment for research and test reactors**, Cape Town, Republic of South Africa, 2006.
  32. PASQUALINI, E. E. Dispersed (Coated Particle) and Monolithic (Zircaloy-4 Cladding) UMo Miniplates. In: **The RERTR-2005 international meeting on reduced enrichment for research and test reactors**, Boston, Massachusetts, 2005.
  33. YEMELYANOV, V. S., YEVSTYUKHIN, A. I. **The metallurgy of nuclear fuel.** Pergamon Press, London, 1969.
  34. WILKINSON, W. D. **Uranium metallurgy.** New York: Interscience Publishers, v. I, 1962.
  35. KAUFMANN, A. R. **Nuclear reactor fuel elements - Metallurgy and fabrication.**

- John Wiley & Sons, New York, 1962.
36. BLACKBURN, W. S.  $\alpha$ - $\beta$  Thermal cycling of uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 2, p. 191, 1960.
  37. GENTILE, E. F. **Estudo sobre a instabilidade dimensional do urânio metálico sujeito à alternância térmica**. Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1970.
  38. SALLER, H. A., ROUGH, F. A. **The alloys of Uranium**. Proceedings of the international conference on the peaceful uses of atomic energy, v. 9, paper 558, p. 107-116, 1955.
  39. GREENWOOD, G. W. The influence of crystal anisotropy on mechanical behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3871 – 3875, 2004.
  40. TUCKER, J. C. W. The crystal structure of the beta phase of uranium. **Acta Crystallographica**, v. 4, p. 425-431, 1951.
  41. HOLDEN, A. N. **Physical metallurgy of uranium**. Addison-Wesley Publishing Co., 1958.
  42. WILSON, A. S., RUNDLE, R. E. The Structures of Uranium Metal. **Acta Crystallographica**, v. 2, p. 126-127.
  43. SALIBA-SILVA, A. M., DURAZZO, M., PEREIRA, J. V., OLIVEIRA, E. T., MARTINS, I. S. Estudos Térmicos e Físicos para Viabilizar a redução Metalotérmica de Urânio Metálico de UF<sub>4</sub>. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 8, p. 85-90, 2006.
  44. ECKELMEYER, K. H. Uranium and uranium alloys. In: **Metals Handbook, volume 2**, Tenth Edition, ASM International, Ohio, USA, pp. 670-682, 1990.
  45. OLIVEIRA, F. B. V. **Desenvolvimento de um Combustível de Alta Densidade à Base da Liga Urânio-Molibdênio com Alta Compatibilidade em Altas Temperaturas**. Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares (IPEN), Tese de Doutorado, São Paulo, 2008.
  46. WILKINSON, W. D. **Uranium Metallurgy**. New York: Interscience Publishers, v. II, 1962.
  47. STORHOK, V. M., BAUER, A. A., DICKERSON, R. F. **Survey of Ternary and Quaternary Metastable Gamma-Phase Uranium Alloys**. Battelle Memorial Institute. Columbus, Ohio, 1958 (BMI 1278).

48. JACKSON, R. J. Elastic, Plastic and strength properties of U-Nb and U-Nb-Zr alloys. In: **Physical metallurgy of uranium alloys**, Ed. Brook hill, p. 611-656, 1976.
49. HILLS, R. F. BUTCHER, B.R. HOWLETT, R. W. The mechanical properties of quenched U-Mo alloys, Part I: Tensile tests on polycrystalline specimens. **Journal of Nuclear Materials**, v. 11, p. 149-162, 1964.
50. ECKELMEYER, K.H., ROMIG, A.D., WEIRICK, L.J. The effect of quench rate on the microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of U-6 wt pct Nb. **Metallurgical Transactions A**, v. 15 , p. 1319–1330, 1984.
51. WALTERS, L. C. Thirty years of fuels and materials information from EBR-II. **Journal of Nuclear Materials**, v. 270, p. 39-48, 1999.
52. MEYER, M. K., HOFMAN, L. G., HAYES, S. L. Irradiation behavior of U-Nb-Zr alloy dispersed in aluminum. **Journal of Nuclear Materials**, v. 229, p. 175-179, 2001.
53. DWIGHT, A. E., MUELLER, M. H. **Constitution of the uranium - rich U- Nb and U-Nb-Zr systems**. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, 1957 (ANL 5581).
54. TANGRI, K., CHAUDHURI, D. K. Metastable phase in uranium alloys with high solute solubility in the BBC gamma phase. **Journal of Nuclear Materials**, v.15, p. 278-287, 1965.
55. LIU, X.J., LI, Z.S., WANG, J., WANG C.P. Thermodynamic modeling of the U–Mn and U–Nb systems. **Journal of Nuclear Materials**, v. 380 , p. 99–104, 2008.
56. LI, Z.S., LIU, X.J., WANG, C.P. Thermodynamic modeling of the Th–U, Th–Zr and Th–U–Zr systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 193–198, 2009.
57. BAKER (Ed): **ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams**. Ohio, USA, 1992 (ISBN 0-87170381-5).
58. FROST, B. R. T. **Nuclear Fuels Elements**. 1<sup>a</sup> Ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, p. 67-93, 1959.
59. EWH, A., PEREZ, E., KEISER, D.D., SOHN, Y. H. Microstructural characterization of U-Nb-Zr, U-Mo-Nb and U-Mo-Ti alloys via electron microscopy. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 31 , p. 216-222, 2010.
60. VAN VLACK, L. H. **Elements of Materials Science**. Reading Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1964.
61. TANGRI, K. Les phases gamme métastables dans les alliages d'uranium contenant du

- molybdene. **Memoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie**, v. 58, p. 469-478, 1961.
62. YAKEL, H. L. Crystal Structures of transition on phases formed in U-1 6.60 At % Nb - 5.64 At% Zr Alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 33, p. 286-295, 1969.
63. PETERSON, C. A. W., VANDERVOOT R. R. **The properties of a metastable gamma-phase uranium-base alloy: U-7.5Nb-2.5Zr**. Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, p. 41, 1964 (UCRL-7869).
64. DEAN, C. W. **A Study of the Time-Temperature-Transformation Behaviour of a Uranium-weight per cent Niobium 2.5 weight per cent Zirconium Alloy**. Union Carbide Corporation - Nuclear Division OAK Ridge Y-12 Plant, Tennessee, 1969.
65. GIRAUD-HERAUD, F., GUILLAUMIN, J. Formation de Phases de Transition Dans L'Alliage U-7,5% Nb-2,5% Zr. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 1243-1252, 1973.
66. KARNOWSKY, M.M., ROHDE, R.W. The Transformation Behaviour of a U-16.4At%Nb-5.6At%Zr Alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 49, p. 81-90, 1973.
67. CHRISTIAN, J. W. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**. Pergamon, 2002.
68. VANDERMEER, R. A. **Recent Observations of Phase Transformation in U-Nb-Zr Alloy In U-Nb-Zr Alloy**. In: Physical Metallurgy of Uranium Alloys. Colling, J.J., Gorum, D.C., Greenspan, A.E., Burke, J. Colorado: s.n., Colorado, p. 219-257, 1974.
69. FEDOROV, G.B., SMIRNOV, E.A., GUSEV, V.N. **Diffusion properties of U-Zr-Nb alloys**. Atomnaya Energiya, v. 27, p. 149-150, USSR, 1969.
70. ROTHMAN, S. J. **Diffusion in uranium, its alloys, and compounds**. Argonne National Laboratory. Illinois, p. 56. 1961 (ANL-5700 (Pt.C)).
71. MASH, D. R., DISSELHORST, J. F. **Uranium-Zirconium diffusion studies**. Livermore Research Laboratory, 1955 (AECD-3701).
72. ADDA, Y., PHILIBERT, J. Study of the diffusion Uranium-Zirconium in the gamma phase. **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 242, p. 3081-3086, 1956.
73. ADDA, Y., PHILIBERT, J., FARAGGI, H. Etude des phenomentes de diffusion intermetallique dans le systeme uranium-zirconium. **Revue De Metallurgie**, v. 54, p. 597-609, 1957.
74. ADDA, Y., PHILIBERT, J. Study of the Kirkendall effect and determination of chemical

- and intrinsic diffusion coefficients in U-Mo couple. **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 246, p. 113-116, 1958.
75. ADDA, Y., PHILIBERT, J. Determination des coefficients de diffusion et étude de l'effet Kirkendall sur le couple uranium-titane. **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 247, p. 80-83, 1958.
76. ADDA, Y., MAIRY, C., ANDREU, J. L. Study of the Kirkendall effect as a function of concentration in uranium-zirconium diffusion. **Revue De Metallurgie**, v. 57, p. 550-556, 1960.
77. PETERSON, N. L., OGILVIE, R. E. Diffusion in the uranium-niobium (columbium) system. **Transactions of the metallurgical society of AIME**, v. 227, p. 1083-1087, 1963.
78. PETERSON, N. L., ROTHMAN, S. J. Diffusion in gamma uranium. **Physical Review**, v. 136, p. A842-849, 1964.
79. ADDA, Y., KIRIANENKO, A., BENDAZZOLI, M. Effect of additions of molybdenum, zirconium, and niobium on the self-diffusion of uranium in the gamma phase. **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 253, p. 653-655, 1961.
80. ROTHMAN, S. J., LLOYD, L. I., HARKNESS, A. L. **Self-diffusion in gamma uranium**. Argonne National Laboratory. Illinois, 1961 (ANL-5971).
81. ADDA, Y., KIRIANENKO, A. Étude de l'autodiffusion de l'uranium en phase  $\gamma$ . **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 247, p. 744-746, 1958.
82. BOCHVAR, A. A., KUZNETSOVA, V., SERGEEV, V. S. **Gamma-uranium self-diffusion**. Proceeding of the second UN international Conference on the peaceful uses of atomic energy, Geneva, v. 6, p. 68-80, 1958.
83. ROTHMAN, S. J., GRAY, J. Jr., HUGHES, J. P., HARKNESS, A. L. Self-diffusion in beta uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 3, p. 72-76, 1961.
84. ADDA, Y., KIRIANENKO, A. Étude de l'autodiffusion de l'uranium en phase  $\alpha$ . **Journal of Nuclear Materials**, v. 6, p. 130-134, 1962.
85. ADDA, Y., KIRIANENKO, A. Étude de l'autodiffusion de l'uranium en phase  $\alpha$ . **Journal of Nuclear Materials**, v. 6, p. 130-134, 1962.
86. ZENER, C. Ring diffusion in metals. **Acta Crystallographica**, v. 3, p. 346-354, 1950.
87. ROTHMAN, S.J., GRAY, J. Jr, HUGHES, J.P., HARKNESS, A. L. **Self-Diffusion in**

- beta uranium.** Argonne National Laboratory. Illinois, 1960 (ANL-6126).
88. ADDA, Y., KIRIANENKO, A., MAIRY, C. Etude de l'autodiffusion de l'uranium en phase  $\beta$ . **Journal Nuclear Materials**, v. 1, p. 300-302, 1959.
  89. ZENER, C. **Imperfections in nearly perfect crystals.** Schockley W. et al. (Eds), John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 295, 1952.
  90. RESNICK, R., SEIGLE, L. L. The self-diffusion of alpha-uranium. **Journal Nuclear Materials**, v. 5, p. 5-11, 1962.
  91. CAHN, R. W. Plastic deformation of alpha-uranium; twinning and slip. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 49-70, 1953.
  92. GROCKER, A. G. The crystallography of deformation twinning in alpha-uranium. **Journal Nuclear Materials**, v. 16, p. 306-326, 1965.
  93. FRANK, F. C. A note on twinning in alpha-uranium. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 71-74, 1953.
  94. YOO, M. H. Slip modes of alpha uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 26, p. 307-318, 1968.
  95. DANIEL, J. S., JEAN-LOUIS, F., LACOMBE, P. The temperature dependence of slip in alpha uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 26, p. 319-325, 1968.
  96. DANIEL, J. S., LESAGE, B., LACOMBE, P. The influence of temperature on slip and twinning in uranium. **Acta Metallurgica**, v. 19, p. 163-173, 1971.
  97. PADILHA, A. F., SICILIANO, F. Jr. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura.** 3<sup>a</sup> Edição, ABM, São Paulo, 2005.
  98. McCABE, R. J., KELLY, A. M. CLARKE, A. J., FIELD, R. D., WENK, H. R. **Electron backscatter diffraction (EBSD) characterization of uranium and uranium alloys.** Los Alamos National Laboratory Report LAUR 12-23423, Los Alamos, USA, 2012.
  99. REED-HILL, R. E. Physical metallurgy principles. 3<sup>a</sup> edição, PWS Publishing Company, Boston, USA, p. 521, 1994.
  100. de CAMPOS, M. F., FARIAS, M. C. M., PADILHA, A. F. Uma compilação crítica de valores de energia de defeito de empilhamento para diversos metais. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, 1999.
  101. BACON, D. L. Dislocations in crystals. In R.W. CAHN, P. HAASEN E E. J. KRAMER, volume editor GEROLD, E. V. **Material science and technology: a comprehensive**



- treatment.** v. 1, p. 411-482, 1993.
102. SANDIM, H. R. Z. **Heterogeneidades de deformação: uma visão microscópica (Capítulo 2)**, In: Textura e Relação de Orientação, A. P. TSCHIPTSCHIN e outros (Eds), 2<sup>a</sup>. edição, p. 19-34, São Paulo, 2003.
  103. SABATO, J. A., CAHN, R. W. The recrystallization of uranium during cold or hot forging. **Journal of Nuclear Materials**, v. 3, p. 115-119, 1961.
  104. HAYES, E. E. **Recrystallization of cold-rolled uranium.** In: USAEC report TID-2501 (Del.), Massachusetts Institute of Technology. p. 217-236. 1949.
  105. SERGEEV, G. YA., TIMOVA, V. V., KOLOBNEVA, L. I. Recrystallization of cold-rolled uranium. **Journal of Nuclear Energy Parts A/B**, v. 17, p. 444-447, 1963.
  106. DUNN, P. S. (compiled by): **Uranium (U), Metals Handbook, v. 2**, Tenth Edition, ASM International, Ohio, p. 1197-1198, 1990.
  107. TAPLIN, D. M.R., MARTIN, J. W. The effect of annealing temperature on the ductility and fracture of uranium. **Journal of Less-Common Metals**, v. 6, p. 430-433, 1964.
  108. FERRAN, G., CIZERON, G., LACOMBE, P. Etude des differents stades de la recristallisation d'un uranium raffine après ecrouissage eleve a temperature ambiante. **Journal of Nuclear Materials**, v. 44, p. 1-23, 1972.
  109. FISHER, E. S. **Preparation of alpha uranium single crystals. Part II strain-anneal Method.** Argonne National Laboratory. Illinois. 1954 (ANL 5160).
  110. MCCABE, R. J., TETER, D. F. Analysis of recrystallized volume fractions im uranium using electron backscatter diffraction. **Journal of Microscopy**, v. 223, p. 33-39, 2006.
  111. LANDER, G. H., FISHER, E. S., BADER, S. D. The solid-state properties of uranium, a historical perspective an review. **Advances in Physics**, v. 43, p. 1-111, 1994.
  112. DICKERSON, R. F. Metallography of uranium. **Transactions of the American Society for Metals**, v. 52, p. 748-762, 1960.
  113. LINKE, U. Procedures for electrolytic polishing of a number of special materials. **Praktische Metallographie**, v. 17, p. 89-92, 1980.
  114. ECKELMEYER, K. H. **Uranium and uranium alloys.** In: Metals Handbook, v. 9, Ninth Edition, ASM International, Ohio, USA, p. 476-487, 1986.
  115. KELLY, A. M., THOMA, D. J., FIELD, R. D., DUNN, P. S., TETER, D. F. Metallographic preparation techniques for uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v.

- 353, p. 158-166, 2006.
116. Kelly, A.M., Field, R.D., Thoma, D.J. Metallographic preparation techniques for U-6 wt%Nb. **Journal of Nuclear Materials**, v. 429, p. 118-127, 2012.
117. VIANA, C. S. C, Paula, A. S. **Textura de deformação (Catítulo 3)**, In: Textura e Relação de orientação, A. P. Tschiptschin e outros (Eds), 2<sup>a</sup> edição, p. 35-54, São Paulo, 2003.
118. CHIN, G. Y. **Textured structures**. In: Metals Handbook, v. 8, 8<sup>th</sup> Edition, ASM International, Ohio, USA, p. 229-232, 1973.
119. CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Reading, Massachusetts, USA, Addison – Wesley Publishing Company, 3<sup>a</sup> edição, 2001.
120. KALLEND, J. S. **Quantitative analysis of texture data**. Cambridge, 1970.
121. MITCHELL, C. M., ROWLAND, J. F. Preferred orientation in alpha-uranium. **Acta Metallurgica**, v.2, issue 4, p. 559-572, 1954.
122. FIELD, D. P. **Textured structures**. In: Metals Handbook, v. 9, 10<sup>th</sup> Edition, ASM International. Ohio, USA, p. 215-226, 2004.
123. CHOI, C. S., STAKER, M. Neutron diffraction texture study of deformed uranium plates. **Jounal of Materials Science**, v. 31, p. 3397-3402, 1996.
124. BROWN, D. W., BOURKE, M. A. M., CLAUSEN, B., KORZEKWA, D. R., KORZEKWA, R. C., MCCABE, R. J., SISNEROS, T. A., TETER, D. F. Temperature and direction dependence of internal strain and texture evolution during deformation of uranium. **Materials Science and Engineering A**, v. 512, p. 67-75, 2009.
125. FIELD, R. D., BROWN, D. W., THOMA, D. J. Texture development and deformation mechanisms during uniaxial straining of U-Nb shape-memory alloys. **Philosophical Magazine**, v. 85, p. 1441-1457, 2005.
126. BROWN, D. W., BOURKE, M. A. M., FIELD, R. D., HULTS, W.L. Neutron diffraction sudy of the deformation mechanisms of the uranium-7 wt.% niobium shape memory alloy. **Material Science & Engineering A**, v. 421, p. 15-21, 2006.
127. HUMPHREY, F. J., HATHERLY M. **Recrystallization and Related Annealing Phenomena**. 2<sup>nd</sup> Edition. Pergamon, Oxford, 1996.
128. VIANA, C. S. C., LOPES, A. M. **Texturas de transformação de fases (Capítulo 12)**, In: Textura e Relações de Orientação, A. P. Tschiptschin e outros (Eds), 2<sup>a</sup> edição, p.

- 195-210, São Paulo, 2003.
129. BUTCHER, B. R., DAVERSTOCK, D. The effect of the ( $\rightarrow\beta\rightarrow$ alpha phase transformation on the preferred orientation of alpha uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 3, p. 30-40, 1961.
  130. RIETVELD, H. M. A. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
  131. LARSON, A. C., VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, USA, 2004.
  132. LIMA, N. B. **Influência da textura em medidas de tensão residual**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Tese de Doutorado, São Paulo, 1991.
  133. GALEGO, E. **Desenvolvimento de programa computacional para tratamento de dados de textura obtidos pela técnica de difração de raios X**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2004.
  134. PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo, Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, 2004.
  135. SOUZA, S. A. D. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. 5ª edição, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p. 103-137, 1982.
  136. ECKELMEYER, K. H. In: **ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructure: Uranium and uranium alloys: Techniques and microstructure**. ASM International, Ohio, USA: p. 1015-1042, 1992.
  137. ECKELMEYER, K. H., ROMIG Jr., A. D., WEIRICK, L. J. The effect of quench rate on the microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of U-6 Wt.Pct Nb. **Metallurgical Transactions A**, v. 15A, p. 1319-1330 , 1984.
  138. PETERSON, C. A. W. **A Study of the Isothermal Transformations of Some Binary-Uranium-Base Alloys Between 400°C and 650°C**. Lawrence Radiation Laboratory, University of California. Livermore, 1965 (UCRL-7824).
  139. LEHMANN, W., HILLS, R. F. Proposed nomenclature for phase in uranium alloys. **Journal Nuclear Material**, v. 2, p. 261-268, 1960.
  140. CHANDRABHANU B., KESWANIA, R., PRASAD, G.J., KAMATH, H.S., PRABHU, N., BANERJEE, S. Investigation on the martensitic transformation and the associated intermediate phase in U-2 wt%Zr alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 393, p. 146-

- 152, 2009.
141. KÖSTER, U. Recrystallization involving a second phase. **Metal Science Journal**, v. 8, p. 151-160, 1974.
142. CAPENTER, D.A., VANDERMMER, R. A. An X-ray diffraction study of a martensitic transformation in uranium alloys. **Journal de Physique**, v. 43, p. 395-400, 1982.
143. VOLZ, H.M., HACKENBERG, R.E., KELLY, A.M., HULTS, W.L., LAWSON, A.C., FIELD, R.D., TETER, D.F., THOMA D. J. X-ray diffraction analyses of aged U–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 444–445, p. 217–225, 2007.
144. DOHERTY, R. D. **Recrystallization of Metallic Materials**. Ed. by Frank Haessner, 2<sup>nd</sup> Edition, Dr. Riederer Verlag GmbH, Stuttgart, 1978.
145. MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2002.
146. RÖNNPAGEL, D., SCHWINK, C. Measurement of the stored energy of copper single crystals by means of a new deformation calorimetry method. **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 319-331, 1978.
147. GODFREY, A., CAO, W. Q., HANSEN, N., LIU, Q. Stored Energy, Microstructure, and Flow Stress of Deformed Metals. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36A, p. 2371-2378, 2005.
148. BEVER, M. B., HOLT, D. L., TITCHENER, A. L. The stored energy of cold work. *Progress in Materials Science*. 1<sup>a</sup> edição, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, v. 17, p. 5-117, 1973.
149. SCHMIDT, J. A calorimetric device for the investigation of transformations in solids in the temperature range 100 K–500 K. **Thermochimica Acta**, v. 151, p. 333-344, 1989.
150. SCHMIDT, J., HAESSNER, F. Stage III-recovery of cold worked high-purity aluminium determined with a low-temperature calorimeter. **Zeitschrift für Physik B**, v. 81, p. 215-222, 1990.
151. KNUDSEN, T., CAO, W. Q., GODFREY, A., LIU, Q., HANSEN, N. Stored energy in nickel cold rolled to large strains, measured by calorimetry and evaluated from the microstructure. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39A, p. 430-440, 2008.
152. REED-HILL, R. E. **Physical metallurgy principles**. 3<sup>a</sup> edição, PWS Publishing Company, Boston, USA, p. 124-165, 1994.

153. CALLISTER, J. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7<sup>a</sup> edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 2008.
154. RAABE, D., LÜCKE, K. Texture of ferritic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 302-312, 1993.
155. ALTAN, T., OH, S., GEGEL, H. **Conformação de Metais - Fundamentos e Aplicações**. 1<sup>a</sup> edição, EESC-USP, 1999.