NATHANAEL WAGNER SALES MORAIS

Influência dos teores de Nb e Zr e do processamento sobre a microestrutura
e propriedades mecânicas de ligas U - Nb – Zr

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

Orientador:
Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo
2018

NATHANAEL WAGNER SALES MORAIS

Influência dos teores de Nb e Zr e do processamento sobre a microestrutura
e propriedades mecânicas de ligas U - Nb – Zr

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

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo
2018

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 _____ de _____

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Morais, Nathanael Wagner Sales

Influência dos teores de Nb e Zr e do processamento sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas U - Nb - Zr / N. W. S. Moraes - versão corr. -- São Paulo, 2018.
148 p.

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

1.Ligas de U 2.Processamento termo-mecânico 3.Transformação de fases
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

“O que vencer será vestido de vestes brancas, e de maneira nenhuma riscarei o seu nome do livro da vida; e confessarei o seu nome diante de meu Pai e diante dos seus anjos.”

Apocalipse 3:5

“Nada temas das coisas que hás de padecer. Eis que o diabo lançará alguns de vós na prisão, para que sejais tentados; e tereis uma tribulação de dez dias. Sê fiel até à morte, e dar-te-ei a coroa da vida.”

Apocalipse 2:10

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, toda honra e louvor ao Deus criador dos céus e terra, que através de seu plano me proporcionou a oportunidade de trabalhar nesse tema e nos tempos difíceis enviou-me força para continuar.

Meus agradecimentos à minha família, por suportar as noites sem dormir, suportar o papo estranho sobre transformações adifusionais e sobre ligas de U e por estar ao meu lado como instrumento divino de força e motivação constante.

Aos meus pais, por acreditarem em meu potencial e fazerem o impossível para que eu chegasse até aqui.

Sem financiamento, pesquisa nenhuma é possível, logo agradeço à Marinha do Brasil, nas pessoas do CA Luciano Pagano e CC André Ricardo, pelo suporte financeiro e por ceder seus laboratórios para a realização dessa pesquisa.

Ao senhor Roberto Macedo, ex-diretor do Sistema FIEC e aos meus ex-companheiros do SENAI CETAFR (não esqueci de vocês !) que me encorajaram a enfrentar a essa batalha.

Ao grande amigo "mestre" William Lacerda Mourão que me acolheu nos primeiros dias que estive em SP e através de sua amizade me proporcionou grandes momentos nesses anos.

Aos amigos e quase coorientadores Angelo José de Oliveira Zimmerman e Denise Adorno Lopes que foram de suma importância para esse projeto através de aconselhamento e auxílio durante a fase experimental. Ao grande amigo e cooperador científico Matheus Araújo Tunes, que através de seu conhecimento, tornou esse trabalho mais rico.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT), em especial ao Chefe de Departamento Ricardo Gomide pela inestimável ajuda durante esse projeto assim com as equipes 621/627/221 e 623 que me deram suporte técnico durante os experimentos realizados nesses projeto.

Aos meu irmãos, amigos, pais e filhos da Igreja Batista da Fé que me proporcionaram suporte espiritual durante esses anos.

Por último, mas de modo nenhum menos importante, ao Professor Cláudio Geraldo Schön que atuou na orientação desse projeto assim como amigo e mentor durante esse período.

RESUMO

Ligas de Urânio são candidatas ao uso como combustível nuclear em reatores avançados, dentre essas ligas se destacam as ligas de Urânio com Nióbio e com Zircônio. Este trabalho investigou como os teores de Nb e Zr, assim como a processamento termomecânico afetam as microestruturas e as propriedades mecânicas de 3 ligas U-XNb-YZr onde $X+Y=12$. Duas amostras contendo 50g cada, foram fabricadas através de fusão à plasma nos teores U-3Nb-9Zr (liga 39), U-6Nb-6Zr (liga 66) e U-9Nb-3Zr (liga 93). Uma das amostras de cada liga foi tratada termicamente por 5h a 1000°C para a realização de homogeneização química. A amostra homogeneizada e a amostra bruta de fusão de cada liga foram conjuntamente encapsuladas em aço para a realização de laminação a quente seguida de um recozimento final a 1000°C por 2h. À rota adotada pela amostra bruta de fusão chamou-se “Rota C” e a rota adotada pela amostra homogeneizada chamou-se “Rota H”.

A caracterização microestrutural foi feita por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Todas as amostras, independente do processamento, apresentaram precipitados ricos em Nióbio e Zircônio em adição a uma matriz rica em Urânio. A caracterização das amostras brutas de fusão mostra que os teores de elementos de liga influenciam diretamente a morfologia das dendritas evidentes na microestrutura assim como das demais fases presentes em cada amostra. A liga 39 apresentou predominantemente fase α' , a liga 66 a fase α'' com traços de fase γ e a liga 93 a fase γ com traços de fase α'' . Após o tratamento térmico de homogeneização, a liga 39 apresentou fase α'' na forma celular enquanto a liga 66 apresentou as fases γ^0 e γ e a liga 93 apresentou apenas fase γ .

As propriedades mecânicas das ligas foram avaliadas por ensaios de dureza e de dobramento simples. As amostras da Rota C apresentaram redução de dureza em relação à condição inicial. Todas as microestruturas das amostras laminadas a quente exibiram duas fases ricas em U. A liga 39 apresentou as fases α'' na forma celular e α' após a laminação a quente. Após o recozimento final na rota C, a liga 39 apresentou fase α'' na forma acicular enquanto as ligas 66 e 93 apresentaram as fases α'' e γ após a laminação e fase γ . A fração de área da amostra pobre em U elevou-se nas ligas 39 e 66 e reduziu-se na liga 93.

As amostras da Rota H apresentaram redução de dureza em relação à condição bruta de fusão. A liga 39 apresentou fase α'' na forma celular com orientação e traços da fase α , a liga 66 exibiu as fases γ^0 e γ e a liga 93 as fases γ e γ^0 . Após o recozimento final, a liga 39 mostrou-se novamente na forma α'' na forma celular, mas sem orientação. A liga 66 apresentou fase γ e a liga 93 fase γ^0 .

Os testes de dobramento simples mostraram que as ligas da Rota C exibem plasticidade, retraindo parte da deformação plástica após a ruptura das amostras testadas. Já as amostras da Rota H mostraram comportamento superelástico, possibilitando maiores deformações mas sem reter deformação plástica após a ruptura das amostras. A melhor relação entre deformação total e residual foi observada na liga 93 fabricada pela Rota C.

As análises nos perfis de fratura das amostras da Rota C mostram fraturas transgranulares em todas as amostras. O perfil de fratura da amostra recozida liga 39 mostra que a fase α'' na forma acicular tende a deformar-se por deslizamento.

As análises dos perfis de fratura nas amostras da Rota H confirmaram a ausência de deformação plástica mesmo em escala microscópica. Para essa condição, a fase α'' na forma celular com orientação (liga 39) aparenta deformar-se por maclação.

As análises de superfície de fratura indicam que a fase pobre em U tem participação durante o processo de crescimento e propagação da fratura na Rota H, atuando como caminho para bifurcação de trincas acelerando o processo de ruptura, enquanto na Rota C, a fase pobre em U deforma-se conjuntamente com a matriz de U.

Em uma segunda etapa do trabalho, a estabilidade das microestruturas resultantes nas amostras processadas foi investigada por Ensaios de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e por calorimetria de queda livre (esta apenas para a amostra 93 da rota H). O teor de Nb e Zr também afeta a estabilidade das fases presentes em cada amostra. Foram realizados com as amostras da condição homogeneizada e laminada. A quantidade de transformações assim como o estado final de cada liga diferiu de acordo com a razão Nb/Zr. Após o ciclo de aquecimento e resfriamento da análise térmica, a liga 39 apresentou fase α' , a liga 66 fase α'' e a liga 93 fase γ . No ensaio de calorimetria por queda livre foi possível observar as diferentes etapas de reação de envelhecimento da matriz γ , correspondendo a $\gamma \rightarrow \gamma^0$ (entre 525 e 530 K), a transformação $\gamma \rightarrow \alpha''$ (entre 623 e 651 K) e à transformação $\gamma' \rightarrow \gamma_3 + \alpha$ (entre 825 e 925 K).

ABSTRACT

Uranium alloys are candidates to be used as nuclear fuel in research reactors, among the U alloys, the Nb and Zr containing alloys are promising. This work evaluated how the Nb and Zr content and the thermomechanical processing affects the microstructure and mechanical properties of 3 alloys U-XNb-YZr where $X+Y=12$. Two 50g slugs of each sample were fabricated using plasma arc melting according to U-3Nb-9Zr (alloy 39), U-6Nb-6Zr (alloy 66) and U-9Nb-3Zr (alloy 93). One slug of each alloy was heat treated for 5h at 1000°C to perform the chemical homogenization. The homogenized sample and the as-cast one were encapsulated in the same steel frame in order to perform hot rolling. After the rolling process, the samples were annealed by 2h at 1000°C. The route that uses only as-cast samples was nominated "Route C" and the route that uses the homogenized sample was nominated "Route H".

The microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopy. All samples, regardless the processing route, presented Nb and Zr rich precipitates in addition to U rich matrix. The characterization of as-cast samples shows that the content of the alloying element has a direct influence on dendrite morphology as in the phases presented for each alloy. The alloy 39 presented predominantly α' phase, the alloy 66 the α'' phase with a small quantity of γ phase and the alloy 93 presented the γ phase with small quantity of α'' phase. After the homogenization, the alloy 39 presented cellular α'' phase, the alloy 66 presented γ^0 and γ , the alloy 93 presented only γ phase.

The mechanical properties were evaluated by hardness measurements and free bending tests. The Route C samples presented hardness reduction in comparison to the initial condition. All microstructures of hot-rolled samples of this route exhibit two U rich phases. The alloy 39 exhibited cellular α'' and α' , after the final annealing the alloy 39 presented acicular α'' . The alloys 66 and 93 exhibited $\gamma+\alpha''$ after hot rolling and γ phase after the final annealing. The area fraction of poor U phase increased in the alloys 39 and 66, but reduced in alloy 93.

The Route H samples presented hardness reduction in comparison to as-cast samples. The alloy 39 presented cellular oriented α'' phase and a small quantity of α phase. The alloy 66 exhibited γ^0 and γ , the alloy 93 γ and γ^0 . After the final annealing, the alloy 39 presented the α'' again, but without orientation. The alloy 66 presented γ phase and the alloy 93 presented γ^0 .

The free bending tests show that Route C samples have real plasticity, retaining part of deformation after rupturing as plastic strain. The Route H samples exhibited superelastic behavior,

allowing higher deformations but retaining no plastic strain after sample breaking. The better balance between total and residual strain was observed in alloy 93 fabricated by Route C.

The cracking profile analysis of Route C samples shows transgranular fractures in all samples. The Cracking profile of final 39 sample shows that acicular α'' tends to deform by slipping.

The cracking profile analysis of Route H samples confirmed the absence of plasticity even on the microscopic scale. This condition, the oriented cellular α'' phase (alloy 39) apparently deforms by twinning.

The crack surface analysis indicates that the U poor phase has a direct participation in crack growing and propagation, acting as forking points to the fracture and accelerating the fracture process. In the Route C samples, the poor U phase deforms alongside the U matrix.

The stability of resulting microstructures of homogenized and hot rolled samples was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Drop Differential Scanning Calorimetry (only for the homogenized hot rolled 93 sample). The Nb and Zr also affect the stability of present phases in each sample. The number of transformations and the final structure is directly influenced by the Nb/Zr ratio. After the thermal cycle imposed by the DSC analysis, the alloy 39 exhibited α' phase, the alloy 66 exhibited α'' phase and the alloy 93 exhibited γ phase. The Drop-DSC allowed observing the different stages of reaction in γ matrix, corresponding to $\gamma \rightarrow \gamma^0$ (between 525 and 530 K), $\gamma \rightarrow \alpha''$ transformation (between 623 and 651 K) and $\gamma' \rightarrow \gamma_3 + \alpha$ transformation (between 825 and 925 K).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Variação da condutividade térmica com a temperatura para o urânio metálico, carboneto de urânio e dióxido de urânio [1].....	1
Figura 2.1 – Estrutura cristalina do Urânio α . Construída a partir do CIF (“crystallographic information file” - arquivo de informações cristalográficas) 1527120.....	4
Figura 2.2 – Micrografias de U- α mostrando maclas de :a) fadiga térmica, b) deformação por tração e c) região cortada com serra manual (abrasão). Retirado de [5].....	6
Figura 2.3 – Modos de deformação por deslizamento e por maclação no U- α . adaptado de [4].....	6
Figura 2.4 – Resultados de Knezevic para deformação do U- α em 10% para compressão e tração. Retirado de [4].....	7
Figura 2.5 – Influência do tamanho de grão sobre a temperatura de transição dúctil-frágil do U- α	7
Figura 2.6 – Efeito do trabalho à frio sobre a temperatura de transição dúctil-frágil para o U- α	8
Figura 2.7 – Diagrama binário U-Zr.....	9
Figura 2.8 – Diagramas de fase binários propostos por a) Howlet e Knapton e por b) Saller, Rough e Bauer.....	10
Figura 2.9 – Diagrama TTT proposto por Largerberg par a liga U-2Zr.....	11
Figura 2.10 – Variação do coeficiente de difusividade térmica do U em função da temperatura [15].....	11
Figura 2.11 – Difusividade térmica das ligas U-Zr [15].....	12
Figura 2.12 – Capacidades caloríficas para as ligas de U-Zr. Retirado de [16].....	12
Figura 2.13 – Micrografias óticas das ligas U-Zr brutas de fusão. a) U2%Zr, b)U5%Zr, c)U7%Zr e d)U10%Zr. Reproduzido de [18].....	13
Figura 2.14 – Microestruturas das ligas a) U6%Zr resfriado ao forno [19] e b) U7%Zr temperada em água a partir de 850°C [11].....	14
Figura 2.15 – Micrografias eletrônicas para a liga U7%Zr envelhecida por 2880h e para a liga U35%Zr envelhecida por 240h. Reproduzido de [24].....	16
Figura 2.16 – Microestrutura da liga U6%Zr após o teste de “impression creep”. As setas indicam os locais de medição do EDS. Retirado de [19].....	17

Figura 2.17 – Microestruturas da liga U-2,4Nb para as condições 1 e 2, respectivamente, do trabalho de Chancellor. Retirado de [21].....	18
Figura 2.18 – Variação do módulo de elasticidade e do módulo de resistência ao cisalhamento para a liga U-2,4%Nb em função da temperatura. Reproduzido de [20].....	19
Figura 2.19 – Diagrama de fases binário U-Nb. Retirado de [11].....	19
Figura 2.20 – Modelos para as fases a) α'' e b) γ_0 construídos a partir dos CIF utilizados no refinamento dos espectros de DRX.....	20
Figura 2.21 – Padrões de DRX adquiridos “in-situ” para amostras tracionadas da liga U-5,8%Nb. a) Somente fase α'' . b) Amostra envelhecida a 200°C por 16h, fases $\alpha'' + \gamma_0$. Retirado de [31].....	21
Figura 2.22 – Distribuição atômica dos planos (-111) α'' e (111) γ_0 . Retirado de [31].....	21
Figura 2.23 – Micrografias óticas para amostras de liga U-5,8%Nb. Tamanho de grão a) 500-800 μ m, b) 30-100 μ m. Retirado de [40].....	22
Figura 2.24 – Difratogramas para amostras envelhecidas da liga U-5,8%Nb. Tamanho de grão a) 30-100 μ m, b) 500-800 μ m. Retirado de [40].....	22
Figura 2.25 – Microestruturas para as ligas a) U-1,73%Nb, b) U-2,01% e c) U-2,26%Nb mostrando a transição entre martensita acicular e bandeadas. Retirada de [41].....	23
Figura 2.26 – Dureza e fase obtida em função do teor de Nb em ligas U-Nb temperadas do campo γ . Reproduzido de [43].....	24
Figura 2.27 – Corte a 200°C para o diagrama ternário U-Nb-Zr. Reproduzido de [47].....	25
Figura 2.28 – Microestrutura da liga U-3,5%Nb-3,5%Zr laminada a quente e recozida. Reproduzido de [11].....	26
Figura 2.29 – Microestruturas da liga U-7,5%Nb-2,5%Zr laminada a quente e recozida a 700°C por 4h. Reproduzido de [50].....	26
Figura 2.30 – Liga U-10Mo laminada a partir do bruto de fusão. Retirado de [51].....	27
Figura 3.1 – Esquema de montagem do forno EDG-3PS para os tratamentos térmicos realizados nesse trabalho.....	30
Figura 3.2 – Corte isotérmico a 800°C do diagrama de fases ternário para o sistema U-Nb-Zr. Retirado de [55].....	31
Figura 3.3 – Esquema de montagem das caixa de aço para a laminação à quente. Em cinza, as partes de aço; em vermelho a amostra tratada termicamente, em azul a amostra bruta de fusão, em amarelo a folha de Ta. A parte preta na tampa inferior consiste na pintura com C coloidal.....	32

Figura 3.4 – Fluxograma de processamento das ligas U-Nb-Zr.....	33
Figura 3.5 – Esquema de aproveitamento das amostras laminadas e recozidas. A parte em azul foi destinada ao tratamento térmico posterior, a parte vermelha foi estudada como amostra HR ou CR dependendo da posição de origem.....	34
Figura 3.6 – Tiras utilizadas no dobramento da amostra 93CR.....	36
Figura 3.7 – Esquema de medição dos ângulos ϕ_{max} e ϕ_r	37
Figura 3.8 - Fotografia da amostra 66HR utilizada na análise de DSC.....	38
Figura 4.1 – Projeção da temperatura 'liquidus' para o sistema ternário U-Nb-Zr. As estrelas mostram as posições das 3 ligas estudadas. Retirado de [55].....	39
Figura 4.2 – Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição Bruta de Fusão (C). Em ordem : a) e b) 39C, c) e d) 66C e e) e f) 93C.....	40
Figura 4.3 – Micrografias Eletrônicas para a amostra 39C. Imagem SE (a) e BSE (b)	42
Figura 4.4 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 39C. a) BSE U; b)U, c) Nb e d) Zr.....	42
Figura 4.5 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 39C.....	43
Figura 4.6 - Micrografias Eletrônicas para a amostra 66C. a)SE e b)BSE	44
Figura 4.7 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 66C.....	45
Figura 4.8 - Micrografias Eletrônicas para a amostra 93C. a)SE e b) BSE	46
Figura 4.9 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 93C. a) BSE ; b)U, c) Nb e d) Zr.....	46
Figura 4.10 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 60° para o difratograma da amostra 93C.....	47
Figura 4.11 – Média de dureza para as amostras na condição bruta de fusão.....	48
Figura 4.12 – Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição Homogeneizada (H). Em ordem : a) e b) 39H, c) e d) 66H, e) e f) 93H.....	49
Figura 4.13 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39H. a)SE e b) BSE.....	50
Figura 4.14 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 39H. a) BSE U; b)U, c) Nb e d) Zr.....	51
Figura 4.15 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 39H.....	51
Figura 4.16 – Micrografias eletrônicas para a amostra 66H. a) SE e b) BSE.....	52
Figura 4.17 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 66H. b) U; c) Nb e d) Zr.....	53
Figura 4.18 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra	

66H.....	53
Figura 4.19 – Micrografias eletrônicas para a amostra 93H. Imagem SE e BSE respectivamente.....	54
Figura 4.20 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 93H.....	55
Figura 4.21 – Média de dureza para as amostras na condição homogeneizada.....	55
Figura 4.22 – Micrografias óticas da amostras a) 39CR, b) 66 CR e c) 93CR respectivamente.....	57
Figura 4.23 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39CR. a) Contraste SE e b) BSE.....	58
Figura 4.24– Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° para o difratograma das amostras 39CR e 39C.....	59
Figura 4.25 – Micrografias eletrônicas para as amostras a) 66CR e b) 93CR . Contraste BSE.....	60
Figura 4.26 – Mapeamento químico para a amostra 66CR. a) BSE, b) U, c) Zr e d) Nb.....	60
Figura 4.27 – a) Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° do difratograma obtido para a amostra 66CR e b) intervalo de 2θ variando entre 32° a 42° do difratograma obtido para a amostra 93CR.....	61
Figura 4.28 – Micrografias óticas para as amostras a) 39CA, b) 66CA e c) 93CA respectivamente.....	63
Figura 4.29 – Frações de área das partículas de fase rica em Nb e Zr.....	64
Figura 4.30 – Micrografia eletrônica para a amostra 39CA. Contraste SE.....	65
Figura 4.31 – Mapeamento químico para a amostra 39CA. a) SE, b) U, c) Zr e d) Nb.....	65
Figura 4.32 – Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° para o difratograma das amostras 39CA, 39CR e 39C.....	66
Figura 4.33 – Micrografias eletrônica para as amostras a) 66CA e b) 93CA.....	67
Figura 4.34 – Mapeamento químico para a amostra 39CA a) SE, b) U, c) Zr e d) Nb e 93CA e) SE, f) U, g) Zr e h) Nb.....	67
Figura 4.35 – a) Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° para os difratogramas das amostras 66C,	

66CR e 66CA, e b) 93C, 93CR e 93CA, respectivamente.....	68
Figura 4.36 – Comparação entre as durezas médias para as amostras nas condições C, CR e CA.....	70
Figura 4.37 – a) Perfil de fratura para a amostra 39CR observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 39CR, contraste SE.....	72
Figura 4.38 – a) Perfil de fratura para a amostra 39CA observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 39CA, contraste SE.....	73
Figura 4.39 – Fractografia para a amostras 39CR. Imagem com contraste BSE.....	74
Figura 4.40 – Fractografias para a amostra 39CA. Seção apresentando fratura dúctil (contraste BSE) e seção apresentando clivagem (50% SE + 50% BSE).....	75
Figura 4.41 – a) Perfil de fratura para a amostra 66CR observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 93CR observado por microscopia ótica.....	76
Figura 4.42 – a) Perfil de fratura para a amostra 66CA observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 93CA observado por microscopia ótica.....	77
Figura 4.43– Seção isotérmica a 750°C para o diagrama ternário U-Nb-Zr[64].....	78
Figura 4.44- Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição Tratada termicamente e laminada a quente (HR). a) e b) 39HR, c) e d) 66HR e e) e f) 93HR.....	79
Figura 4.45– Micrografias eletrônicas para a amostra 39HR. a) 750X, b) 1500X.....	80
Figura 4.46 – Mapeamento químico para a amostra 39HR. a) SE, b) U, c) Nb, d) Zr.....	80
Figura 4.47 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 39HR e 39H.....	81
Figura 4.48 – Micrografia eletrônica para a amostra a) 66HR e b) 93HR.....	82
Figura 4.49 – a) Intervalo de 2θ variando de 34° a 38° para o difratograma da amostra 66HR sobreposto ao da amostra 66H, e b) Intervalo de 2θ variando de 35° a 54° para o difratograma da amostra 93HR sobreposto ao da amostra 93H.....	83
Figura 4.50 - Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição homogeneizada e laminada a quente e recozida a 1000°C por 2h. a) e b) 39HA , c) e d) 66 HA e e) e f) 93 HA.....	84
Figura 4.51 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39HA. a)750x b)1500x.....	85
Figura 4.52 – Medidas de EDS para as fases secundárias ricas em U nas amostras a) 39HR e b)39HA.....	86
Figura 4.53 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma das amostras 39H, 39HR	

e 39HA.....	86
Figura 4.54 – a) Intervalo de 2θ variando de 34° a 38° para o difratograma da amostra 66HR sobreposto ao da amostra 66H e 66HR, e b) Intervalo de 2θ variando de 35° a 38° para o difratograma da amostra 93HR sobreposto ao da amostra 93H e 93HR.....	87
Figura 4.55 – Fração de área para as partículas de fase ricas em Nb e Zr para as amostras da linha H.....	88
Figura 4.56 – Comparação entre as durezas médias para as amostras nas condições C, H, HR e HA.....	90
Figura 4.57 – a) Perfil de fratura para a amostra 39HR no contraste SE. b) Perfil de fratura para a amostra 39HR, contraste BSE.....	92
Figura 4.58 – Perfil de fratura obtido por microscopia ótica para a amostra 39HA.....	94
Figura 4.59 – Fractografias para as amostras a) 39HR e b) 39HA . Imagens com contraste BSE.....	95
Figura 4.60 – Perfis de fratura para a amostra a) 66HR e b) 93HR.....	97
Figura 4.61 – Fractografias para as amostras 66HR e 93HR respectivamente.....	98
Figura 4.62 – Perfis de fratura para a amostra 66HA e 93HA respectivamente.....	100
Figura 4.63– Fractografias para as amostras a) 66HA e b) 93HA.....	101
Figura 4.64 – Curvas de aquecimento de DSC para as amostras na condição HR.....	103
Figura 4.65 – Espectros de DRX para as amostras 39HR, 66HR e 93HR submetidas ao ciclo de DSC.....	104
Figura 4.66 – Micrografias eletrônicas para as amostras a) 39HR, b) 66HR e c) 93HR submetidas ao ciclo de DSC.....	104
Figura 4.67 – Curva para a entalpia de aquecimento da amostra 93HR medida por calorimetria “drop”.....	106
Figura 4.68 – Termograma (Heat flow) para as análises de calorimetria de queda livre das amostras tratadas a 483K, 503K e 523K.....	106
Figura 4.69 – Padrões de DRX para as amostras do segmento 1 após o DROP.....	107
Figura 4.70 – Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria calorimetria de queda livre a 483K.....	108
Figura 4.71 - Termograma para as amostras de 529K a 621K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.....	109
Figura 4.72 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 2 após ensaio de calorimetria de	

queda livre.....	109
Figura 4.73– Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria de queda livre a 601K.....	110
Figura 4.74 – Termograma para as amostras de 651K a 697K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.....	110
Figura 4.75 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 3 após o DROP.....	111
Figura 4.76 – Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria de queda livre a 676K.....	111
Figura 4.77 – Termograma para as amostras de 728K a 753K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.....	112
Figura 4.78 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 4 após o DROP.....	113
Figura 4.79 – Micrografias eletrônicas das amostras submetidas à calorimetria de queda livre a a) 728K e b) 738K.....	113
Figura 4.80 - Termograma para as amostras de 780K a 880K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.....	115
Figura 4.81- Padrões de DRX para as amostras do segmento 5 após o DROP.....	115
Figura 4.82 – Micrografias eletrônicas das amostras submetidas à calorimetria “drop” a a) e b) 780K , c) e d) 830K e e) e f) 880K.....	116
Figura 4.83 - Termograma para as amostras de 923K a 1023K.....	117
Figura 4.84 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 6 após o DROP.....	117
Figura 4.85 – Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria “drop” a 973K.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Densidade metálica e porcentagem de metal de diversos compostos de urânio utilizados como combustíveis em reatores nucleares [1].....	1
Tabela 2.1: Fases e transformações alotrópicas do urânio metálico.....	3
Tabela 2.2 – Coeficientes de expansão térmica para o U- α	5
Tabela 2.3 – Possíveis fases para o sistema U-Zr [11].....	9
Tabela 2.4 – Fases possíveis para o sistema U-Nb.....	17
Tabela 3.1 – Composição química, em ppm , das impurezas das matérias-primas utilizadas para a produção das ligas estudadas (ND = Não Detectado).....	29
Tabela 3.2 – Composição química nominal e real das ligas fundidas à plasma.....	30
Tabela 4.1 – Percentual de área escura em cada amostra bruta de fusão.....	41
Tabela 4.2 – Comparação entre os parâmetros de rede teóricos para uma liga U-9Zr e para a amostra 39C.....	44
Tabela 4.3 – Parâmetros de rede para as fases ricas em U da amostra 66C.....	45
Tabela 4.4 – Parâmetros de rede para as fases ricas em U da amostra 93C.....	47
Tabela 4.5 – Parâmetros de rede para as fase α'' da amostra 39H.....	52
Tabela 4.6 – Parâmetros de rede para as fases γ e γ^0 da amostra 66H.....	54
Tabela 4.7 – Parâmetros de rede para as fases α'_{39C} , α'_{39CR} , α''_{39CR}	59
Tabela 4.8 – Parâmetros de rede para as fases α''_{66C} , α''_{66CR} , γ_{66C} , γ_{66CR} , α''_{93C} , α''_{93CR} , γ_{93C} e γ_{93CR}	62
Tabela 4.9 – Parâmetros de rede para as fases α'_{39C} , α'_{39CR} , α''_{39CR} e α''_{39CA}	68
Tabela 4.10 – Parâmetros de rede para as fases α''_{66C} , α''_{66CR} , γ_{66C} , γ_{66CR} , α''_{93C} , α''_{93CR} , γ_{93C} e γ_{93CR}	
Tabela 4.11 – Ângulos crítico de dobramento (ϕ_{max}), ângulos de dobramento residuais (ϕ_r) e fases presentes para as amostras da linha C.....	71
Tabela 4.12 – Parâmetros de rede para as fases α''_{39H} , α''_{39HR}	81
Tabela 4.13– Parâmetros de rede para as fases γ e γ^0 nas amostras 66HR e 93HR.....	83
Tabela 4.14 – Parâmetros de rede para as fases α''_{39H} , α''_{39HR} e α''_{39HA}	87
Tabela 4.15 – Parâmetros de rede para as fases γ e γ^0 nas amostras 66HA e 93HA.....	88
Tabela 4.16 – Ângulos crítico de dobramento (ϕ_{max}), ângulos de dobramento residuais (ϕ_r) e fases presentes para as amostras da linha H.....	91

Tabela 4.17– Temperatura início da reação endotérmica.....	103
Tabela 4.18 – Relação dos intervalos de temperatura correlacionados com as transformações de fase observadas através da calorimetria de queda livre para a amostra 93HR.....	118

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contextualização.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO.....	2
1.3 ORGANIZAÇÃO.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 URÂNIO METÁLICO NÃO LIGADO.....	4
2.2 LIGAS U-Zr.....	9
2.2.1 MICROESTRUTURA DE LIGAS U-Zr.....	14
2.2.2 A FASE δ	15
2.2.3 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS U-Zr.....	16
2.2.4 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS U-Zr.....	17
2.3 LIGAS U-Nb.....	18
2.3.1 – AS TRANSFORMAÇÕES $\alpha'' \rightarrow \gamma_0$ e $\gamma_0 \rightarrow \alpha''$	21
2.3.2 – MARTENSITAS ACICULAR E BANDEADA NO SISTEMA U-Nb.....	24
2.3.3 DECOMPOSIÇÃO DA FASE γ	25
2.3.4 – COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS U-Nb.....	25
2.4 SISTEMA U-Nb-Zr.....	26
2.4.1 – MICROESTRUTURAS EM LIGAS U-Nb-Zr.....	26
2.5 – PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE LIGAS DE U.....	28
2.6 – EFEITO DE MEMÓRIA FORMA E SUPERELASTICIDADE.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS.....	31
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	32
3.3 LAMINAÇÃO À QUENTE.....	33
3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	36
3.4.1 METALOGRAFIA E MICROSCOPIA ÓTICA.....	36
3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X.....	36
3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	37
3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	37
3.5.1 MEDIÇÕES DE DUREZA VICKERS.....	37
3.5.2 DOBRAMENTO SIMPLES.....	38

3.5.3 – FRACTOGRAFIAS.....	39
3.5.4 – PERFIS DE FRATURAS.....	39
3.5 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	40
4 RESULTADOS.....	42
4.1 – LIGAS NO ESTADO NÃO DEFORMADO.....	42
4.1.1 AMOSTRA U3NB9ZR BRUTA DE FUSÃO (39C).....	44
4.1.2 AMOSTRA 66C.....	47
4.1.3 AMOSTRA 93C.....	49
4.1.4 – COMPARAÇÃO MECÂNICA.....	51
4.2 – AMOSTRAS NO ESTADO HOMOGENEIZADO (H).....	52
4.2.1 AMOSTRA U3NB9ZR HOMOGENEIZADA (39H).....	54
4.2.2 AMOSTRA U6NB6ZR HOMOGENEIZADA (66H).....	56
4.2.3 AMOSTRA U9NB3ZR HOMOGENEIZADA (93H).....	58
4.2.4 COMPARAÇÃO MECÂNICA ENTRE AS AMOSTRAS HOMOGENEIZADAS.....	59
4.3 ROTA DE PROCESSAMENTO C.....	60
4.3.1 CONDIÇÃO CR (39CR, 66CR E 93CR).....	60
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS DA ROTA C.....	73
4.4 ROTA DE PROCESSAMENTO H.....	82
4.4.1 Condição HR (39HR, 66HR e 93 HR).....	82
4.4.2 CONDIÇÃO HA (39HA, 66HA E 93 HA).....	88
4.4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS DA ROTA H.....	93
4.5 – ANÁLISE DE ESTABILIDADE DAS FASES RETIDAS DURANTE O PROCESSAMENTO CONVENCIONAL “HR”.....	106
4.5.1 – ANÁLISE POR DSC.....	106
4.5.2 – CALORIMETRIA DE QUEDA LIVRE (DROP CALORIMETRY).....	109
4.5.3 – ANÁLISE DA CURVA DO TERMOPAR DURANTE O ENSAIO.....	110
5 CONCLUSÕES.....	123
6 BIBLIOGRAFIA.....	125

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A constante necessidade de novas fontes de energia tem impulsionado várias pesquisas no campo de materiais. Em especial, a indústria nuclear tem investido de modo significativo em novos materiais para uso em reatores. Em particular, os materiais para compor os elementos combustíveis de reatores nucleares tem ganhado destaque.

Atualmente, os elementos combustíveis destinados à reatores PWR (*Pressurized Water Reactor*, Reator de água pressurizada) podem ser classificados de acordo com a geometria e tipo de material combustível:

- Varetas: Modelo de combustível nuclear mais usado na indústria nuclear. Consiste em pastilhas de cerâmicas de U ou combinações de cerâmicas de U e Pu. As pastilhas são dispostas em varetas tubulares de aços inoxidáveis ou ligas de Zr.

- Placa dispersiva : Esse modelo tem sido pesquisado para uso em reatores de pesquisa. Com intuito de elevar a densidade do combustível, realiza-se uma dispersão de combustível (silicetos, carbeto ou ligas de U) em matriz de Al ou Zr.

- Placa monolítica : Modelo pesquisado para uso em reatores de pesquisa e para reatores de propulsão. Consiste em uma placa de liga de U revestida em aço ou liga de Zr. Possuem as maiores densidades possíveis de elemento físsil.

Os combustíveis monolíticos tem como vantagem sobre os demais a combinação entre melhor condutividade térmica e densidade de elemento físsil. A comparação entre as condutividades térmicas dos três tipos de elemento e entre as suas densidades podem ser vistas nas Figuras 1.1 e na Tabela 1.1.

Figura 1.1 - Variação da condutividade térmica com a temperatura para o urânio metálico, carboneto de urânio e dióxido de urânio [1].

Tabela 1.1 – Densidade metálica e porcentagem de metal de diversos compostos de urânio utilizados como combustíveis em reatores nucleares [1].

Composto	Densidade metálica (g/cm ³)	Quantidade de urânio (%)
U	19,04	100
UO ₂	9,66	88,2
UC	12,97	95,2
Ligas de U	13,51	94,4

O presente trabalho se dedica a investigar o processamento de uma classe de ligas para uso em combustíveis monolíticos em placa.

1.2 MOTIVAÇÃO

A fabricação e aplicação de combustíveis metálicos apresenta desafios tecnológicos. o U metálico e suas ligas tem elevada reatividade química (baixa resistência à oxidação e elevada piroforicidade), anisotropia de propriedades mecânicas (em alguns casos) e dada a ausência de interfaces internas, inchamento por radiação (causadas por bolhas de gases de fissão).

Além dos problemas de operação, as ligas de U sofrem transformações de fase, precipitações indesejadas nas temperaturas de operação mesmo quando não expostas à radiação.

Dados esses fatos, as pesquisas em ligas de U tentam encontrar soluções que resolvam ou amenizem esses problemas.

Os objetivos desse trabalho serão:

- Investigar como os teores de Nb e Zr influenciam as propriedades mecânicas e microestruturais em ligas U-Nb-Zr com 12% de elementos de liga;
- Investigar as transformações de fase em cada liga proposta no trabalho;
- Verificar como o processamento termomecânico afeta a microestrutura e portanto as propriedades mecânicas das ligas U-Nb-Zr;
- Verificar como a estabilidade termodinâmica das fases formadas após o processamento é influenciada pelos teores de Nb e Zr de cada liga.

1.3 ORGANIZAÇÃO

A apresentação dos resultados deste trabalho está organizada em duas partes principais. Na primeira parte as microestruturas desenvolvidas no processamento das ligas investigadas e o seu comportamento mecânico serão descritas e discutidas. Na segunda parte a estabilidade dessas microestruturas quando expostas a temperatura será descrita.

A primeira parte discutirá as ligas estudadas nos estados bruto de fusão e termicamente tratados (homogeneizados), explorando as microestruturas exibidas por cada liga nesses dois estágios de processamento assim como as mudanças entre as fases apresentadas por cada liga.

Na sequência serão exploradas as diferenças microestruturais advindas da laminação, consistente com a obtenção das placas necessárias a montagem do elemento combustível, assim como a evolução das propriedades mecânicas em função das estruturas e das fases presentes em cada etapa.

A terceira parte explorará, com o auxílio de técnicas de análise térmica, a estabilidade térmica das microestruturas obtidas no processamento e seus possíveis mecanismos de evolução microestrutural.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 URÂNIO METÁLICO NÃO LIGADO

O urânio metálico apresenta três transformações alotrópicas até o seu ponto de fusão, conforme mostra a Tabela 2.1. Durante a solidificação ele apresenta contração de 2,2%. Durante o resfriamento a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ acarreta uma contração de 1%, enquanto a transformação $\gamma \rightarrow \beta$ causa 0,6% de contração. Durante a ciclagem térmica, urânio e ligas de urânio apresentam instabilidade dimensional que resulta em inchamento [1,2].

Diferente dos combustíveis cerâmicos, que ao iniciar-se o processo de inchamento sofrem fraturas, nos combustíveis metálicos, o inchamento tende a crescer devido à maior plasticidade das matrizes metálicas em comparação às matrizes cerâmicas.

Tabela 2.1: Fases e transformações alotrópicas do urânio metálico.

Fase	Estrutura cristalina	Faixa de estabilidade (°C)	Densidade (g/cm ³)
α	Ortorrômbica de base centrada $a = 0,2854 \text{ nm}$ $b = 0,5869 \text{ nm}$ $c = 0,4856 \text{ nm}$	$T \geq 661 \text{ °C}$	19,04 (25 °C)
β	Tetragonal $a = 1,0748 \text{ nm}$ $c = 0,5652 \text{ (677 °C)}$	$661\text{°C} \geq T \geq 769\text{°C}$	18,11 (720 °C)
γ	Cúbica de corpo centrado (CCC) $a=0,3535 \text{ nm(1100 K)}$	$769\text{°C} \geq T \geq 1133\text{°C (PF)}$	18,06 (805 °C)

A estrutura cristalográfica ortorrômbica possui 4 diferentes tipos de modos de deslizamento e ao menos três modos de deformação por maclação [3]. Sua estrutura cristalina pode ser visualizada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do Urânio α . Construída a partir do CIF (“*crystallographic information file*” - arquivo de informações cristalográficas) 1527120.

Os primeiros estudos sobre o comportamento mecânico do U foram realizados no metal livre de liga, geralmente com teores de impurezas em torno de 500 ppm, e em temperaturas próximas de 300°C devido à piroforicidade e baixa resistência à oxidação desse metal. Devido à sua estrutura cristalina, é necessário haver interação entre os planos de deslizamento e de maclação para que a deformação plástica seja acomodada, devido à esse fato, o encruamento e a anisotropia estão intimamente relacionados [3].

Poucos estudos tentaram modelar a resposta do urânio à deformação plástica devido a dificuldades experimentais,, no entanto estudos realizados utilizando um monocristal revelaram alguns fatos sobre o modo de deformação desse metal:

- Os modos de deformação dependem diretamente da temperatura de deformação:
 - Abaixo de 350°C : monodeslizamento (*easy-glide*) nos sistemas (001)[100]
 - Acima de 350°C : ‘easy-glide’ nos sistemas (010)[100] e deslizamento cruzado (*cross-slip*) (001)[100]

É importante ressaltar que cada modo de escorregamento possui apenas um sistema de deslizamento, de modo que a deformação plástica só é possível pela ativação dos sistemas $\frac{1}{2}\{021\}\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ e $\frac{1}{2}\{1\bar{1}2\}\langle021\rangle$ cada um contribuindo com mais dois sistemas de deslizamento independente da temperatura.

A presença de poucos sistemas de deslizamento tornaria o U dificilmente conformável , no entanto a fase ortorrômbica apresenta boa capacidade de redução à frio, sendo possível alongamentos de até 25%, esse fato se deve aos sistemas de maclação mecânica disponíveis mesmo à temperatura ambiente [3-4].

Cahn [5] estudou aprofundadamente a maclação na estrutura da fase α , mostrando que devido ao fato de os átomos não se encontrarem nos vértices de sua célula cristalina, os sistemas de maclação acabam contendo índices irracionais. Através de têmperas, deformação plástica à frio e fricção, Cahn conseguiu a geração de maclas como mostrado na Figura 2.2, e segundo o mesmo, o motivo para a facilidade em gerar maclas está na anisotropia de dilatação térmica do U- α , em um material policristalino a anisotropia gera diferentes esforços sobre os grãos em processo de fadiga térmica, os coeficientes de dilação térmica estão listados na Tabela 2.2, de modo que para acomodar as deformações, o material reorienta-se por maclação.

Figura 2.2 – Micrografias de U- α mostrando maclas de :a) fadiga térmica, b) deformação por tração e c) região cortada com serra manual (abrasão). Retirado de [5].

Em seu trabalho, Cahn, mostrou que os movimentos atômicos durante a maclação do U- α são complexos, de modo que um simples cisalhamento não seria suficiente para gerar as maclas como no caso dos materiais cúbicos.

Tabela 2.2 – Coeficientes de expansão térmica para o U- α .

Eixo	$\alpha \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
a	28
b	-1.5
c	22

Os sistemas mais proeminentes de maclação para o U- α são $\{130\}\langle\bar{3}10\rangle$, $\{172\}\langle\bar{3}12\rangle$ e $\{112\}\langle\bar{3}72\rangle$. A maclação tende a reorientar a rede cristalina em $69,3^{\circ}$ em relação ao plano $[001]$ e $92,6^{\circ}$ em relação à direção $\langle\bar{1}070\rangle$.

A fim de esclarecimento, a Figura 2.3 mostra a dependência do fator de Schmid para o modo de deformação (deslizamento ou maclação) com relação à tensão ou compressão em relação à direção de tensão ao cristal. Os sinais de '+' indicam os sistemas de deslizamento/maclação com fatores de Schmid iguais à 0,5 enquanto os sinais de '-' indicam os sistemas de deslizamento/maclação com fator de Schmid iguais à -0,5.

Figura 2.3 – Modos de deformação por deslizamento e por maclação no U- α . adaptado de [4].

Através dos dados acima é possível concluir que a maclação tem contribuição mais significativa na deformação do U- α que os sistemas de deslizamento. No estudo de Knezevic [4], amostras de U- α foram deformadas de diferentes modos e analisadas por EBSD. Os resultados entram em acordo com os encontrados anteriormente por Cahn [5], mostrando que a direção das maclas de deformação é dependente do tipo de esforço (compressão ou tração). A Figura 2.4 mostra

os resultados de EBSD obtidos Knezevic após deformações de tração e compressão no U- α [4].

Figura 2.4 – Resultados de Knezevic para deformação do U- α em 10% para compressão e tração. Retirado de [4].

Em outro trabalho, a equipe de Knezevic mostra que o volume de material que sofre a maclação pode chegar a 50% com apenas uma deformação de 0,2 por compressão, o mesmo trabalho mostra que a taxa de deformação aparentemente não apresenta influência sobre a o volume de material que passa pela maclação [6].

Taplin e Martin estudaram o comportamento mecânico de fraturas em amostras de U-a previamente trabalhados à frio [7], seus resultados indicam que quanto maior a quantidade de trabalho à frio realizada, menor é a temperatura de transição dúctil-frágil assim como a redução do tamanho de grão também contribui levemente para redução da temperatura de transição dúctil-frágil. As Figuras 2.5 e 2.6 mostram os resultados de obtidos por Taplin e Martin no trabalho citado:

Figura 2.5 – Influência do tamanho de grão sobre a temperatura de transição dúctil-frágil do U- α [7].

Figura 2.6 – Efeito do trabalho à frio sobre a temperatura de transição dúctil-frágil para o U-α.

Taplin e Martin chegaram à conclusão que o U-α não segue diretamente a regra de Hall-Petch devido especialmente seus modos de deformação, já que a maclação prevalece sobre o deslizamento de discordâncias.

2.2 LIGAS U-ZR

O urânio puro tem a melhor densidade de metal físsil que se pode atingir, no entanto, sua resistência às condições de operação de reatores, mesmo de pesquisa, são limitadas. Sua anisotropia mecânica acelera o processo de falha por fadiga térmica e sua baixa resistência à corrosão aquosa faz com que seja necessária a aplicação de um revestimento protetor, que pode ser de aço ou ligas de zircônio.

Devido à baixa seção de choque para absorção de nêutrons térmicos do Zr, este tem sido empregado não apenas como base para o revestimento de combustíveis monolíticos à base de U metálico, mas também tem sido utilizado como elemento de liga para o mesmo. Inicialmente usado como elemento em ligas U-Pu-Zr, o estudo do sistema U-Zr tornou-se necessário para a compreensão do sistema U-Pu-Zr.

Os efeitos do Zr como elemento de liga no U são a elevação da temperatura *solidus* e no caso de combustíveis revestidos com ligas de Zr, a presença do mesmo como elemento de liga facilita as interações com o revestimento. As ligas de U-Zr demonstraram excelente estabilidade

dimensional durante a ciclagem térmica e aumentam o campo de estabilidade da fase γ [8] como se pode ver no diagrama binário U-Zr mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Diagrama binário U-Zr.

A liga U-10%Zr foi utilizada como combustível de teste para o reator EBR – II (Experimental Breeder Reactor - II) e mostrou boa resistência ao inchaço com queima (*burn-up*) (>1.5 at. %) [9-10].

A presença do Zr no U proporciona ao mesmo uma maior variedade de fases possíveis dependendo do teor de elemento de liga adicionada, as possíveis fases de equilíbrio estável ou metaestável para o sistema U-Zr estão listadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Possíveis fases para o sistema U-Zr [11]

Fase	Descrição
γ	Fase CCC de equilíbrio em alta temperatura para U puro e ligas com elevados teores de Zr
γ_1	Fase CCC de equilíbrio em alta temperatura para U-Zr
γ^o	Fase tetragonal metaestável supersaturada em Zr
α	Fase ortorrômbica de equilíbrio para U puro e ligas com elevados teores de Zr, Nb e Mo
α'	Martensita ortorrômbica metaestável supersaturada em Zr
α''	Martensita monoclinica metaestável supersaturada em Zr

Diversos estudos foram realizados com as ligas U-2Zr, U-5Zr, U-6Zr e U-7Zr devido ao fato

de as mesmas pertencerem a outros sistema de ligas como U-10Pu-5Zr ou U-2Zr-5Nb.

Estudos com a liga U-2Zr traçaram as primeiras sequências de transformação de fases para essas ligas. O trabalho de Largerberg [12] investigou através de tratamentos térmicos e metalografia o comportamento dessa liga em diversas temperaturas. Sua motivação para o estudo foi a correção e comparação entre os diagramas de fase propostos por Howlet e Knapton [13] e Saller, Rough e Bauer [14] para o sistema U-Zr, os diagramas propostos pelas duas equipes podem ser visualizados na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Diagramas de fase binários propostos por a) Howlet e Knapton e por b) Saller, Rough e Bauer. Reproduzido de [13] .

Ao observar as Figuras 2.8a e 2.8b, nota-se que Howlet e Knapton na previam algumas transformações assim como previam temperaturas diferentes para as transformações em comum entre os dois diagramas.

Os resultados mostraram que mesmo com baixo teor de Zr, essa liga passa por uma série de transformações:

- Ao se temperar a partir da fase γ , a microestrutura é composta pela fase α' , sendo essa uma transformação martensítica ocorrendo por volta de 490°C.
- O envelhecimento da liga em temperaturas entre 730 a 700°C gera precipitação da fase β na forma de plaquetas de Widmanstätten tendo como fases de equilíbrio uma combinação de β e γ_1 (fase CCC pobre em Zr) sendo que a cinética desta reação é controlada pela difusão do Zr.
- Abaixo de 700°C, a fase γ se decompõe completamente em plaquetas de Widmanstätten de β e abaixo de 660°C em plaquetas de Widmanstätten de α .
- As fases secundárias γ_2 (Fase CCC rica em Zr) e δ podem precipitar em temperaturas abaixo de 610°C.

Largerberg resumiu seu trabalho em um diagrama TTT para a liga U-2Zr, esse diagrama pode ser visto na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Diagrama TTT proposto por Largerberg para a liga U-2Zr.

Largerberg concluiu que seus resultados apontavam para o diagrama de Howlet e Knapton, mas propôs que algumas reações fossem alteradas:

- A reação $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$ a 662°C deveria ser reescrita como $\beta + \gamma_2 \leftrightarrow \alpha$
- Para ligas com teores entre 2 e 5% de Zr, a transformação $\gamma_2 \leftrightarrow \delta$ ocorre efetivamente à 610°C, mostrando que a fase δ é estável e não metaestável.

Takahashi et. al. [15] realizaram estudos com ligas contendo maiores teores de Zr para cálculo dos coeficientes de difusividade térmica do Zr, U e de ligas U-Zr, seus resultados mostraram que a difusividade do U tem um aumento repentino à 940K, como pode ser visualizado na Figura 2.10, fato acreditado à transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Figura 2.10 – Variação do coeficiente de difusividade térmica do U em função da temperatura [15].

As análises de difusividade térmica dos metais puros serviram como base para comparação entre as difusividades de ligas U-Zr, determinando a influência da composição sobre essa propriedade. O resultado aponta para o fato que ao acrescentar Zr no U reduz a difusividade térmica da liga até certo ponto, onde a mesma volta a aumentar aproximando-se do Zr puro, o resultado pode ser observado na Figura 2.11. É notório o fato que todas ligas apresentam o salto de condutividade observado no U puro, mesmo as predominantes em Zr.

Figura 2.11 – Difusividade térmica das ligas U-Zr [15].

Em outro trabalho, Takahashi et. al. [16] relata a variação da capacidade calorífica com a variação da composição química em ligas U-Zr. Seus resultados estão mostrados na Figura 2.12 onde o mesmo fez comparação com os resultados publicados anteriormente.

Figura 2.12 – Capacidades caloríficas para as ligas de U-Zr. Retirado de [16].

Os resultados publicados por Fedorov [17] encontram-se em discrepância entre os encontrados por Takahashi, o segundo autor defende seus resultados com base nos avanços tecnológicos realizados entre as duas publicações. Takahashi também chama atenção para a mudança na inclinação apresentada pelas ligas com teor mais baixo de Zr, fato que não está presente na publicação de Fedorov. A mudança de inclinação é atribuída à transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e não está presente nas ligas com maior teor de Zr devido à não ocorrência dessa transformação e sim da transformação $\delta \rightarrow U(\gamma)Zr(\beta)$.

2.2.1 MICROESTRUTURA DE LIGAS U-Zr

Dado o baixo “poder de retenção” da fase γ pelo Zr, as microestruturas em ligas de Zr tendem a ser compostas pelas fases α e/ou α' . A Figura 2.13, retirada do trabalho de Basak mostra que ligas brutas de fusão com até 10% em peso de Zr são compostas basicamente pela fase α' e que o aumento do teor de Zr gera refino de grão [18].

Figura 2.13 – Micrografias óticas das ligas U-Zr brutas de fusão. a) U2%Zr, b) U5%Zr, c) U7%Zr e d) U10%Zr. Reproduzido de [18]

Os grãos das ligas mostrados acima possuem uma estrutura fina estrutura lamelar (similar à

perlita no aço) com espaço interlamelar seguindo a tendência do tamanho de grão. O aumento do teor de Zr também contribui para o aumento da dureza.

Além dos estudos realizados em amostras brutas de fusão, a literatura reporta estudos realizados em amostra laminadas a quente no campo de estabilidade da fase γ . Kutty et. al. [19] realizaram o trabalho a quente na liga U6%Zr de modo similar à Ghoshal com a liga U7%Zr, no entanto permitiu o resfriamento lento (resfriamento com o forno). A Figura 2.14 representa as microestruturas da liga U6%Zr obtida por Kutty (Figura 2.4a) e da liga U7%Zr (Figura 2.4b), obtida por Ghoshal no estado laminado a quente e posteriormente recozido, de modo que ambas, mesmo com históricos de resfriamento diferentes possuem microestruturas constituídas de fase α' na forma acicular.

Figura 2.14 – Microestruturas das ligas a) U6%Zr resfriado ao forno [19] e b) U7%Zr temperada em água a partir de 850°C [11].

2.2.2 A FASE δ

Para teores mais elevados de Zr em ligas U-Zr é possível aparecimento da fase δ como pode ser visto no diagrama de fases mostrado na Figura 2.7. Em uma situação de equilíbrio, a microestrutura de ligas com até 43% de Zr deveriam ser compostas por uma combinação entre as fases α e δ . Devido à pouca mobilidade do Zr na matriz da fase α não se observava a presença dessa fase mesmo em ligas com teores de Zr mais elevados [19-20], obtendo-se apenas uma estrutura de fase α' [20]. No entanto é necessário destacar a estrutura do tipo C32 (hexagonal ω) e os picos para essa fase aparecem em $2\theta \sim 28^\circ$ e 46° [21].

Dependendo da razão entre os parâmetros de rede 'a' e 'c' da estrutura C32 a mesma pode transformar-se na estrutura C6 (trigonal ω) e essa pode transformar-se em uma estrutura BCC A2

(mesma estrutura da fase γ do U) [22].

2.2.3 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS U-Zr

Devido os elevados teores de Zr necessários para estabilizar a fase γ em ligas binárias, os estudos sobre evolução microestrutural em ligas U-Zr concentram-se em dois polos: envelhecimento e processamento de placas de combustível dispersivo em ligas com menos de 20% em peso de Zr. Devido aos processos de fabricação aplicados nos estudos de envelhecimento estarem mais próximos dos adotados nesse trabalho, observar-se-á apenas o descrito sobre amostras envelhecidas.

Estudos envolvendo envelhecimento envolvem tempos de 500h a 2000h devido ao baixo coeficiente difusional do Zr na matriz de U, na ordem de $10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ [23].

No trabalho de Basak [24], amostras de liga U 7 %Zr foram envelhecidas em tempo de 500h e 2880h enquanto as amostras de liga U35%Zr foram envelhecidas por apenas 72h e 240h para se obter estruturas próximas ao equilíbrio. O motivo pelos diferentes tempos de envelhecimento é a quantidade de Zr em cada liga, pois para que se processassem as reações esperadas seria necessária mobilidade do Zr na matriz de U. Sendo de conhecimento da comunidade científica seu baixo coeficiente de difusão assim como o menor teor de Zr (implicando em menor disponibilidade de Zr para reagir) na liga U7%Zr, essa necessitou de maiores tempos para alcançar o “equilíbrio”.

Como mostrado na Figura 2.15, ambas ligas finalizaram seus tratamentos com microestruturas do tipo $\alpha + \delta$ e como esperado, com diferentes proporções entre as fases α e δ de modo que:

- A liga U7%Zr forma uma matriz α com precipitações de δ . As partículas de δ inicialmente tem orientação e unem-se na forma de hexágonos com o coalescimento.
- A liga U35%Zr forma uma matriz δ e precipita discos de fase α .

Embora as proporções de fase e natureza da matriz metálica mudem, os parâmetro de rede e composição química para as fases α e δ são basicamente os mesmos para ambas ligas.

Figura 2.15 – Micrografias eletrônicas para a liga U7%Zr envelhecida por 2880h e para a liga U35%Zr envelhecida por 240h. Reproduzido de [24].

2.2.4 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS U-Zr

Normalmente não se dá atenção às propriedades mecânicas de ligas de U devido fato que o principal quesito para operação é a quantidade de U físsil no combustível. No entanto, as ligas devem ter propriedades que possibilitem a fabricação assim como suportem os esforços térmicos durante a operação. O comportamento mecânico de ligas de U é princialmente investigado através de dureza, dada a simplicidade e não-destrutividade da análise.

Como mencionado acima, a adição de Zr tende a aumentar a dureza da fase α' , de modo que em teores de até 10% em peso, é possível estimar a dureza através da Equação 1, proposta por Basak [18].

$$H = 259,6 + 11,149X_{Zr} - 0,162X_{Zr}^2, \quad (1)$$

onde X_{Zr} corresponde à fração atômica em Zr na liga.

O aspecto parabólico da curva condiz com esperado para adições elevadas de Zr, dado que em teores mais elevados é esperado a estabilização da fase γ e assim, redução da dureza.

O comportamento da liga U6%Zr sob condições de fluência através da técnica “*impression creep*” foi investigado nos trabalhos de Kutty [19], que de modo similar à um ensaio de dureza, mede a resistência do material à deformação plástica localizada em temperaturas elevadas até uma penetração de 2 mm por uma esfera de carbeto de tungstênio.

Os resultados mostraram que a precipitação da fase δ gera um comportamento irregular nas curvas de impressão a 575°C. Esse fato foi explicado através da precipitação constante de fase δ . A

Figura 2.16 mostra a microestrutura da amostra testada sob fluência e é possível notar a precipitação da fase δ [19].

Figura 2.16 – Microestrutura da liga U6%Zr após o teste de “*impression creep*”. As setas indicam os locais de medição do EDS. Retirado de [19].

2.3 LIGAS U-NB

As ligas U-Nb também sido grandemente estudadas devidas suas propriedades de resistência à corrosão e boa plasticidade. Os efeitos mais conhecidos da adição de Nb em U são o aumento da resistência mecânica e da resistência à radiação [25].

Dependendo da concentração de Nb no U, as ligas U-Nb podem exibir uma série de fases a partir da têmpera a partir do campo de estabilidade da fase γ , assim como anteriormente mencionado para as ligas U-Zr [26]. A Tabela 2.4 mostra a relação entre o teor de Nb e as fases formadas a partir da têmpera.

Tabela 2.4 – Fases possíveis para o sistema U-Nb.

Fase	Teor de Nb em massa	Descrição
α'	0 – 4,2%	Martensita ortorrômbica rica em Nb similar ao U puro, mas com os parâmetros de rede alterados.
α''	4,2 – 6,9%	Martensita monoclínica rica em Nb gerada pelo cisalhamento da fase γ .
γ_0	6,9 – 8,9%	Fase tetragonal decorrente da deformação da fase γ deslocando os átomos do centro da célula.

Ligas com baixo teor de Nb apresentam comportamento mecânico anisotrópico similar ao U

puro, Kollie et. al. [27] realizaram estudos de extrusão com a liga U-2,4Nb, que em temperatura ambiente possui uma microestrutura composta pela fase α (ortorrômica, pobre em Nb) e γ_2 (cúbica, 55% de Nb). O estudo investigou como os parâmetros de extrusão afetaram a resistência mecânica e como se comportou a textura do material extrudado em função de parâmetros de extrusão, resultados encontrados por Kollie mostram que o parâmetro mais importante é a redução realizada e que os outros parâmetros tem baixa influência.

Kollie mostra que a extrusão à 630°C promove uma forte textura (alinhamento dos eixos ‘a’ e ‘c’ com a direção de extrusão e ‘b’ como direção transversa) no material além de aumentar consideravelmente a resistência mecânica do material.

Chancellor et al. [28] realizaram estudos também com a liga U-2,4Nb em diferentes condições para determinar o módulo de elasticidade e o módulo de resistência ao cisalhamento em função da temperatura através da técnica PUCOT (*piezoelectric ultrasonic composite oscillator technique*) que consiste em mapear a velocidade do som e assim o módulo de elasticidade e cisalhamento em um material. As condições descritas por Chancellor consistiam em temperado de γ (condição 1) para obtenção de fase α' , e temperado de γ acrescido de envelhecimento a 595°C (condição 2) para a obtenção de uma microestrutura composta por α e γ_2 . As microestruturas obtidas podem ser visualizadas na Figura 2.17.

Figura 2.17 – Microestruturas da liga U-2,4Nb para as condições 1 e 2, respectivamente, do trabalho de Chancellor. Retirado de [21].

Os resultados de seus estudos podem ser visualizados na Figura 2.18, no qual se mostra que há uma forte dependência entre microestrutura e as propriedades elásticas desse material. Esse comportamento é diferenciado dos materiais cúbicos como o aço, onde o módulo de elasticidade de uma liga tende a variar pouco de acordo com sua microestrutura.

Figura 2.18 – Variação do módulo de elasticidade e do módulo de resistência ao cisalhamento para a liga U-2,4%Nb em função da temperatura. Reproduzido de [20].

Com o aumento da temperatura as fases presentes em ambas as condições sofrem modificações até que por cerca de 500°C encontram-se nas mesmas condições como mostrado no diagrama de fases binário U-Nb na Figura 2.19.

Figura 2.19 – Diagrama de fases binário U-Nb. Retirado de [11].

Outro efeito interessante nas ligas U-Nb é que as transformações martensíticas podem gerar

efeito de memória de forma, assim como relatado por Jackson et al.[29] O EMF surge das transformações de fase entre $\gamma \rightarrow \gamma^0$ e $\gamma \rightarrow \alpha''$, de modo que é possível recuperar até 74% de deformação com a transformação entre $\gamma \rightarrow \gamma^0$ (U-7,1%Nb) e até 98% entre $\gamma \rightarrow \alpha''$ (U-5,8%Nb) aquecendo-se até 1100K [30].

2.3.1 – AS TRANSFORMAÇÕES $\alpha'' \rightarrow \gamma^0$ e $\gamma^0 \rightarrow \alpha''$.

As fases α'' e γ^0 surgem devido distorções da fase γ em função da menor solubilidade dos elementos de liga em baixa temperatura. A Figura 2.20 mostra as estruturas das fases α'' e γ^0 construídas a partir dos modelos utilizados CIF no refinamento dos padrões de DRX.

Ligas com teores próximos a 6% em peso de Nb podem formar tanto a fase γ^0 quanto a fase α'' . Zhang et. al. [31] utilizou a liga U-5,8%Nb para estudar as transformações $\alpha'' \rightarrow \gamma^0$ e $\gamma^0 \rightarrow \alpha''$. De acordo com Zhang, a transformação da fase monoclinica para a fase tetragonal acontece com o envelhecimento à baixa temperatura (até 200°C) e a transformação reversa ocorre induzida por deformação (maclação). A Figura 2.21 mostra os resultados de Zhang para amostras tracionadas na fase α'' e γ^0 . É notório que a amostra composta apenas por fase α'' mantém sua estrutura inalterada com a evolução da deformação enquanto a amostra envelhecida ($\alpha'' + \gamma^0$) sofre reversão total para a fase monoclinica.

Figura 2.20 – Modelos para as fases a) α'' e b) γ^0 construídos a partir dos CIF utilizados no refinamento dos espectros de DRX.

Figura 2.21 – Padrões de DRX adquiridos “*in-situ*” para amostras tracionadas da liga U-5,8%Nb. a) Somente fase α'' . b) Amostra envelhecida a 200°C por 16h, fases $\alpha'' + \gamma^0$. Retirado de [31]

A Figura 2.22 mostra as distribuições atômicas dos planos $(\bar{1}11)_{\alpha''}$ e $(111)_{\gamma^0}$. É notório que as distribuições são parecidas, de modo que com apenas um deslocamento de 0,022 nm na direção normal ao plano é possível transformar uma célula α'' em uma célula γ^0 . Somando-se ao fato que a transformação $\alpha'' \rightarrow \gamma^0$ ocorre em baixa temperatura pode inferir-se que trata-se de uma transformação martensítica [32-34].

Figura 2.22 – Distribuição atômica dos planos $(\bar{1}11)_{\alpha''}$ e $(111)_{\gamma^0}$. Retirado de [31].

A fase α'' pode ser diretamente formada, dentro da faixa de composição relatada na Tabela 2.4, sob o resfriamento rápido ($>20\text{K/s}$) [35-36]. Essa fase possui elevada resistência à corrosão e pode ser endurecida por envelhecimento à baixa temperatura [37-39].

O tamanho de grão da fase α'' é diretamente proporcional ao tamanho de grão da fase γ de origem. Zhang et. al [40] mostrou que a transformação $\alpha'' \rightarrow \gamma^0$ também sofre influência do tamanho de grão da fase α'' , de modo que quanto maior o tamanho de grão, mais rápido a transformação acontece. As Figuras 2.23 e 2.24 mostram a microestrutura de uma liga U-5,8%Nb em peso com dois tamanhos de grão distintos e os difratogramas de envelhecimento obtidos para cada amostra. É notório que nos difratogramas da amostra com grãos maiores, o pico correspondente à fase γ^0 é mais intenso que na amostra de grãos menores.

Figura 2.22 – Micrografias óticas para amostras de liga U-5,8%Nb. Tamanho de grão a) 500-800µm , b)30-100µm. Retirado de [40]

Figura 2.23 – Difratogramas para amostras envelhecidas da liga U-5,8%Nb. Tamanho de grão a)30-100µm , b)500-800µm . Retirado de [40]

2.3.2 – MARTENSITAS ACICULAR E BANDEADA NO SISTEMA U-Nb

A adição de Nb ao U gera estruturas metaestáveis como descrito acima. Para ligas com baixo teor de Nb (<3% em peso), há a possibilidade da formação de martensita (fase α') na forma acicular ou bandeada. Field [41] estudou os mecanismos de transformação da fase γ em martensita α' acicular e bandeada. A Figura 2.25 mostra as microestruturas para ligas diretamente temperadas da fase γ com teores de 1,73%, 2,01% e 2,26% de Nb. É possível notar a transição entre as microestruturas acicular e bandeada.

Figura 2.25 – Microestruturas para as ligas a) U-1,73%Nb, b) U-2,01% e c) U-2,26%Nb mostrando a transição entre martensita acicular e bandeada. Retirada de [41].

Field concluiu que a transição entre morfologia acicular e bandeada no sistema U-Nb está associada com a mudança entre estruturas da martensita em ripas e martensita maclada, o que representa uma mudança no modo com as tensões de transformação são acomodadas pela estrutura ortorrômbica. Para teores mais baixos de Nb, a transformação ocorre por deslizamento, gerando martensita em ripas/acicular e para teores maiores de Nb, as tensões de transformação são acomodados através de maclação, o que gera a martensita bandeada.

A transição entre a morfologia acicular à bandeada pode ser influenciada também pela taxa de resfriamento aplicada na têmpera. A microestrutura bandeada está relacionada à maiores taxas de resfriamento, sendo uma transformação de natureza atérmica assim como as martensitas ricas em C nos aços. A morfologia acicular está associada à regimes que exibem dependência térmica como função da taxa de resfriamento, com mecanismo similar à nucleação e crescimento, sugerindo martensita térmica, transformação bainítica ou algum processo localmente controlado por difusão [41].

2.3.3 DECOMPOSIÇÃO DA FASE γ

A fase γ é de interesse devido sua intrínseca isotropia, no entanto, a mesma é metaestável em temperaturas abaixo de 650°C.

Djúrc estudou a sequência de decomposição da fase γ entre 450 e 600°C utilizando DRX e metalografia. Os resultados obtidos mostram que a decomposição inicia-se através de uma precipitação descontínua em fase α e em uma fase cúbica supersaturada com composição dependente da temperatura (batizada como γ').

Após longos tempos de envelhecimento, a fase γ' decompõe-se euteticamente para as fases α e γ_2 (fase CCC supersaturada em Nb) formando uma estrutura lamelar [42]. A Figura 2.26 exibe a microestrutura da liga U-9,5Nb envelhecida a 600°C por 9h, onde é possível visualizar que a matriz γ decompôs-se parcialmente em uma estrutura lamelar composta por $\alpha+\gamma_2$.

Figura 2.26 – Liga U-9,5Nb envelhecida por 9h à 600°C. Reproduzido de [42].

2.3.4 – COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGAS U-Nb

Diferente do sistema U-Zr, o comportamento mecânico para ligas do sistema U-Nb foram estudadas por diversas técnicas.

A Figura 2.27, obtida por Anagnostidis [43], mostra a relação entre o teor de Nb, o tipo de microestrutura e dureza obtida em função de cada fase obtida após a têmpera a partir da fase γ .

Figura 2.27 – Dureza e fase obtida em função do teor de Nb em ligas U-Nb temperadas do campo γ . Reproduzido de [43].

2.4 SISTEMA U-NB-ZR

As ligas U-Nb-Zr unem as propriedades conferidas pelo Nb e Zr. A literatura reporta que as ligas U-Nb-Zr tem resistência ao inchaço superior às binárias U-Nb [44]. Além da maior resistência ao inchaço, a adição conjunta desses elementos de liga aumenta a estabilidade da fase γ em um maior intervalo de temperatura.

Várias ligas U-Nb-Zr foram irradiadas até 70% do “*burn-up*” em testes nos reatores RERTR-1 e RERTR-2. A liga U-6%Nb-4%Zr exibiu uma microestrutura pós-irradiação satisfatória e comportamento aceitável à 340K. Foram notadas poucas bolhas de gases gerados pela fissão, de modo que as mesmas estavam uniformemente distribuídas [45]. A distribuição uniforme é desejável pois indica que não há tendência à coalescência, que poderia gerar bolhas maiores e portanto pontos propensos a falhas mecânicas [46].

A Figura 2.28 mostra o segmento a 200°C para o diagrama ternário U-Nb-Zr segundo Williams [47]. O canto rico em U do sistema U-Nb-Zr forma um equilíbrio entre as fases 2 fases cúbicas (γ_1 – rica em Zr, e γ_2 – rica em Nb) com a fase α . A literatura reporta que a fase γ_1 possui elevada dureza e fragilidade, de modo que a mesma possui baixa ductilidade à temperatura ambiente enquanto a fase γ_2 possui baixa resistência fazendo com que a mesma sofra com fluência ou ruptura quando exposta à cargas mecânicas elevadas [48].

Figura 2.28 – Corte a 200°C para o diagrama ternário U-Nb-Zr. Reproduzido de [47].

Expostos esses fatos, é necessário encontrar boas combinações entre os teores de Nb e Zr, de modo a estabilizar a fase γ , prover resistência e ductilidade. Uma sugestão para esse balanço foi a liga U-7,5%Nb-2,5%Zr [49].

2.4.1 – MICROESTRUTURAS EM LIGAS U-Nb-Zr.

Devido ao efeito e “força” de retenção de fase gama serem diferentes para o Nb e o Zr, a microestrutura resultante da adição de Nb e Zr em cada elemento de liga depende essencialmente dos teores de Nb e Zr na liga.

A Figura 2.29 mostra a microestrutura da liga U-3,5%Nb-3,5%Zr, através dela, Ghoshal et. al [11] mostrou que a substituição parcial de Zr por Nb em uma liga U-Zr faz com a a microestrutura passe de martensita acicular para martensita bandeada.

Figura 2.29 – Microestrutura da liga U-3,5%Nb-3,5%Zr laminada a quente e recozida. Reproduzido de [11].

A Figura 2.30 mostra microestruturas para a liga U-7,5%Nb-2,5%Zr, de modo que a mesma apresenta grãos com recristalização secundária após o recozimento a 700°C [50].

Figura 2.30 – Microestruturas da liga U-7,5%Nb-2,5%Zr laminada a quente e recozida a 700°C por 4h. Reproduzido de [50].

A recristalização secundária é indesejável pois a mesma gera não uniformidade de propriedades. Após o envelhecimento em temperaturas próximas à 450°C, a microestrutura compõe-se de uma solução sólida de fase $\alpha + \gamma_3$ (fase γ saturada em Nb, transformação descontínua) de morfologia similar à perlita [50].

2.5 – PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DE LIGAS DE U.

Ligas metálicas frequentemente são submetidas a algum processo de conformação mecânica afim de obter-se um produto pronto para uso.

Normalmente faz-se um tratamento térmico de homogeneização antes do processamento mecânico para evitar que o material apresente heterogeneidades químicas e microestruturais após a conformação, entretanto Burkes realizou experimentos de laminação em ligas U – Mo sem utilizar o passo de homogeneização [51], mostrando que essa rota seria viável para a produção de combustíveis nucleares monolíticos. Seus resultados mostraram microestruturas com elevado grau de segregação química, que certamente podem influenciar a estabilidade das fases presentes assim como as propriedades mecânicas do material. A Figura 2.31 mostra as microestruturas apresentadas por Burkes para a liga U-10Mo após a laminação a partir do material bruto de fusão.

Figura 2.31 – Liga U-10Mo laminada a partir do bruto de fusão. Retirado de [51]

Mesmo com a microestrutura segregada, somente a fase γ foi detectada através de DRX, indicando que mesmo nas áreas mais pobres em Mo, a quantidade desse elemento foi suficiente para reter a fase γ .

Em contrapartida ao processamento anteriormente descrito, Ghoshal et. al [11] aplicou um tratamento térmico de homogeneização (900°C – 24h) antes de realizar a laminação obtendo assim amostras sem segregação.

Dada a baixa resistência à oxidação atmosférica em temperaturas elevadas, o processamento a quente de ligas de U requer uso de revestimento protetor ou atmosfera inerte. Por motivos econômicos, o uso de revestimentos é preferido. Nos trabalhos de Burkes e Ghoshal foi utilizado revestimento de folhas de cobre durante a laminação a quente, no entanto a temperatura de laminação empregada por ambos não excedeu 700°C, de modo que a oxidação do cobre é mínima.

Para temperaturas mais elevadas, a literatura registra uso de revestimento hermeticamente selado construído de aço carbono pintado internamente com carbono coloidal para evitar adesão do U ao aço[52].

O primeiro método é mais prático pois não envolve os cuidados para que a soldagem do revestimento afete o material a ser laminado, no entanto o revestimento necessita ser trocado várias vezes durante a laminação e o mesmo permite uma maior oxidação da amostra. O segundo em contrapartida, tem como vantagem a oxidação quase nula da amostra laminada.

A laminação a frio é o único processo realizado abaixo da temperatura de recristalização com registro na literatura para essas ligas [53]. Esse fato deve-se à baixa plasticidade das ligas de U, em especial as ligas U-Mo, quando comparados ao metal não ligado.

A literatura registra que a liga U-7,5Nb-2,5Zr possui capacidade de deformação a frio por

laminação em cerca de 80% em redução de área, sendo um exceção à baixa plasticidade [50].

2.6 – EFEITO DE MEMÓRIA FORMA E SUPERELASTICIDADE

O efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade são fenômenos correlatos, tendo como diferencial a temperatura de deformação, onde para o EMF ocorre abaixo da temperatura de temperatura de reversão à fase austenítica (A_f) e para a superelasticidade logo acima de A_f sendo que esta é afeta dela deformação de acordo com a equação de Claussius-Capyron.

$$\frac{dA_f}{d\sigma} = \frac{T \epsilon_0}{\Delta H} \quad (2)$$

Quando a deformação ocorre ligeiramente acima da temperatura A_f , as temperaturas M_s , M_f , A_s e A_f são ultrapassadas, de modo que durante o processo de deformação, o material sofre uma transformação martensítica e assume sua estrutura de baixa temperatura, mas quando o esforço é removido, a estrutura do material retorna à forma de alta temperatura [54]. Macroscopicamente é como dobrar uma borracha escolar de duas cores velha: enquanto a borracha é dobrada pode-se sentir um leve aquecimento próximo à região mais deformada, quando o esforço é retirado, a borracha logo retorna à posição inicial com apenas um resquício da deformação anteriormente aplicada. Desde que não se ultrapasse um limite (que varia de acordo com a qualidade e com o fabricante), pode-se dobrar a borracha sem receio que ela venha a quebrar, mas quando esse limite é atingido ou ultrapassado, o utensílio simplesmente se rasga sem maiores avisos.

Como já mencionado, as ligas U-Nb podem apresentar EMF, logo as mesmas também poderiam apresentar comportamento superelástico e desse modo, ligas U-Nb-Zr poderiam apresentar os mesmos comportamentos desde que passem pelas mesmas transformações descritas para as ligas U-Nb.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS

Nesse trabalho, foram utilizadas ligas fundidas a partir de urânio, nióbio e zircônio metálico com pureza nuclear, com composições químicas descritas na Tabela 3.1 para a produção das ligas estudadas:

Tabela 3.1 – Composição química, em ppm, das impurezas das matérias-primas utilizadas para a produção das ligas estudadas (ND = Não Detectado).

Urânio metálico									
B	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C
<0,01	25,70	<0,03	<0,02	146,79	19,05	<0,03	95,01	47,57	260
Zn	Ag	Si	Ti	V	Mo	W	H	O	N
7,31	<0,03	<0,03	1,32	<0,01	<0,06	<0,33	1,42	15	<0,0001
Zircônio metálico									
Na	Hf	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C
0,053	0,022	0,051	ND	0,002	0,166	ND	0,024	0,004	ND
Zn	Ag	Si	Ti	V	Mo	W	H	O	N
<0,001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nióbio Metálico									
B	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	C
<0,01	34,70	6,51	<0,02	1,84	183,33	<0,02	<0,02	<0,01	70
Zn	Ag	Si	Ti	V	Mo	W	H	O	N
<0,01	<0,01	631,2	8,8	27,8	<0,03	<0,03	16	1760	<0,01

Os materiais foram combinados de modo a formar as ligas ternárias descritas na Tabela 3.2. As fusões foram realizadas utilizando-se plasma de Ar em um forno EDG Discovery All Metals, pertencente à Divisão de Combustíveis Nucleares Avançados, do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, Campo Experimental ARAMAR (CTMSP-CEA), utilizando-se um cadinho/coquilha de cobre com eletrodo não consumível de tungstênio. Com intenção de reduzir o teor de impurezas não metálicas, as massas de urânio utilizadas passaram inicialmente por decapagem em ácido nítrico a 50% e por pré-fusão à plasma seguida de segunda decapagem em solução de ácido nítrico a 50%. Em cada pré-fusão utilizou-se exposição de 10s ao arco de plasma, com tempo de resfriamento de 6 minutos. Os demais metais foram apenas decapados em ácido nítrico a 50% e adicionados ao urânio em até 2g por fusão até atingirem o teor desejado. A exposição ao arco de plasma para a mistura dos elementos de liga foi de 17s com repetição mínima de 5 fusões após o acréscimo total dos elementos de liga. O tempo de resfriamento em todas as etapas após a pré-fusão foi de 10 minutos.

Para a aferição das composições químicas foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica

instalado no Departamento de Caracterização Química do LABMAT.

Tabela 3.2 – Composição química nominal e real das ligas fundidas à plasma.

Liga	%U	%Nb	%Zr	Massa total obtida
U3Nb9Zr	Bal	$3,22 \pm 0,45$	$9,22 \pm 0,20$	~180g
U6Nb6Zr	Bal	$6,49 \pm 0,06$	$6,63 \pm 0,27$	~120g
U9Nb3Zr	Bal	$9,03 \pm 0,34$	$3,27 \pm 0,45$	~250g

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Para a realização dos tratamentos térmicos de homogeneização e recozimento final, foi utilizado um forno tubular modelo EDG-3PS com reator composto por um tubo de alumina e acessórios para promover uma atmosfera inerte. O esquema de montagem do forno está mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema de montagem do forno EDG-3PS para os tratamentos térmicos realizados nesse trabalho.

Para os tratamentos térmicos de homogeneização, as amostras foram tratadas por 5h com programação do forno para 1050°C (1000°C dentro do reator de alumina) e para os tratamentos de recozimento pós-laminação, foi utilizada a mesma temperatura mas com tempo de tratamento de 2h.

O tratamento térmico de homogeneização é aplicado para promover a redistribuição dos elementos de liga segregados durante a solidificação na matriz metálica. Para as ligas U-Nb-Zr foi utilizada a temperatura de 1000°C. O corte do diagrama ternário U-Nb-Zr a 800°C, proposto por Ivanov [55] pode ser visualizado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Corte isotérmico a 800°C do diagrama de fases ternário para o sistema U-Nb-Zr. Retirado de [55].

Previamente aos tratamentos, a atmosfera interna do tubo já carregado com a amostra era purgada utilizando um fluxo de 20 l/min por 3 minutos de Ar de alta pureza. A atmosfera utilizada em todos os tratamentos foi Ar de elevada pureza (5ppm O) à vazão média de 2 l/min após iniciado o tratamento.

Para a finalização do tratamento, o fluxo de gás era elevado para 10 l/min e o empurrador era novamente inserido até que as amostras caíssem no béquer posicionado na saída do “joelho” de aço na extremidade do forno.

3.3 LAMINAÇÃO À QUENTE

Para a laminação à quente foi utilizado um laminador duo reverso laboratorial fabricado pela Industria de Artefatos de Metal Massaro com cilindros de 100mm de diâmetro e potência de 5CV. As amostras brutas de fusão e as amostras tratadas termicamente foram laminadas à quente com auxílio de caixa soldadas de aço carbono, conforme mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Esquema de montagem das caixa de aço para a laminação à quente. Em cinza, as partes de aço; em vermelho a amostra tratada termicamente, em azul a amostra bruta de fusão, em amarelo a folha de Ta. A parte preta na tampa inferior consiste na pintura com C coloidal.

Cada caixa continha 2 amostras da mesma liga : uma homogeneizada e outra bruta de fusão. A escolha de utilizar a mesma caixa para amostras diferentes teve como objetivo garantir as mesmas condições operacionais para as amostras brutas de fusão e tratadas termicamente, afim de identificar as amostras, foi realizada a pesagem de ambas e posta uma pequena tira de Ta metálico do lado da amostra bruta de fusão.

Para evitar reações entre as ligas de U e o aço foi utilizada pintura com carbono coloidal em ambas tampas e laterais das caixas de aço.

A temperatura utilizada foi de 750°C medida com pirômetro óptico com mira sobre a caixa de aço a ser laminada. Após cada passe, a caixa de aço era devolvida ao forno para reaquecimento por 10min antes do próximo passe. Para controlar a deformação aplicada, foram utilizadas peças de aço carbono com a mesma espessura das caixas a serem laminada, essas peças eram resfriadas em água e medidas a cada 4 passes. Foi aplicada uma redução real [54] aproximada de 0,75 a cada caixa de aço laminada.

Após a laminação, as caixas de aço foram abertas com auxílio de serra manual e as amostras seguiram para caracterização e pós processamento.

A decisão por utilizar uma amostra bruta de fusão e outra tratada termicamente veio da comparação dos trabalhos de Ghoshal [11] e Burkes [51], que embora tenham utilizado ligas

diferentes em seus trabalhos, é notório que no primeiro trabalho, onde é realizado um tratamento térmico de homogeneização não há sinal de segregação química na microestrutura, já no segundo trabalho, onde as amostras são diretamente laminadas, mesmo com um elevado grau de deformação a quente, as microestruturas apresentadas têm significativa segregação química.

Desse modo, foram definidas as duas rotas de fabricação para as ligas U-Nb-Zr: a rota A, onde as ligas foram laminadas a partir de amostras brutas de fusão e a rota B, onde as ligas foram laminadas a partir de amostras homogeneizadas. O fluxograma na Figura 3.4 ilustra os passos de processamento de cada rota.

Figura 3.4 – Fluxograma de processamento das ligas U-Nb-Zr

Para simplificar a nomenclatura das amostras nos diferentes estágios de processamento, será adotado o sistema XYK, onde:

- X: teor de Nb
- Y teor de Zr
- K: Etapa de processamento

Dada a pouca disponibilidade de material, as amostras laminadas foram divididas ao meio onde metade seguiu para o recozimento final e metade foi destinada às análises nas condições CR e HR. Para facilitar a compreensão das análises apresentadas, a Figura 3.5 ilustra onde cada análise foi realizada.

Figura 3.5 – Esquema de aproveitamento das amostras laminadas e recozidas. A parte em azul foi destinada ao tratamento térmico posterior, a parte vermelha foi estudada como amostra HR ou CR dependendo da posição de origem.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.4.1 METALOGRAFIA E MICROSCOPIA ÓTICA.

A preparação metalográfica das amostras em todas as condições seguiu a rota padrão de desbaste e polimento mecânico, sendo a primeira etapa manual e a segunda semi-automática.

Os abrasivos utilizados para o desbaste foram deposições simples de alumina e para a fase de polimento foram utilizadas suspensões de diamante nas granas de 6, 3 e 1 μ m. Para essa fase do trabalho foi utilizado a politriz Tegrapol-4 com rotação de base a 150 rpm e rotação de cabeça de 50 rpm, a carga aplicada sobre as amostras foi de 10N em todas as fases do processo e os tempo de polimento por grana foram de 20, 15 e 5 minutos respectivamente.

O polimento eletrolítico para as amostras de UNbZr consistiu em banho em solução de 50% de Ácido fosfórico com tensão aplicada de 2V por 30s, para a realização do ataque, foi utilizada a mesma solução com tensão de 5V por 40s.

As micrografias óticas foram obtidas em um microscópio ótico ZEISS, através do software AxioVision ®. A aquisição das imagens foi realizada na matriz RGB no formato .tif (Tag Image Format) para posterior processamento no software ImageJ.

3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

As difrações de RX foram realizadas utilizando-se um difratômetro PanAlitycal Empyrean, utilizando tubo de Cu ($K\alpha = 1,537$ nm), a varredura foi realizada no intervalo de 2θ de 25° a 70°

com passo de $0,01^\circ$ e 1s de permanência, esses parâmetros foram adotados segundo o trabalho de Goshal [11]. O software utilizado para a aquisição foi o “*Data Collector*®”. Para a análise dos resultados obtidos foi utilizado o software GSAS (*General Structure Analysis System*).

Os modelos utilizados no refinamento foram construídos através de dados obtidos na literatura [63]. Para a obtenção dos parâmetros de rede, foi utilizado o método de refinamento Rietveld.

Devido à elevada sobreposição de picos entre as fases apresentadas pelas ligas de U, como mostrado por Volz [49], e aos estudos realizados por Zhang [31,40], optou-se por exibir apenas intervalos até com 2θ até 45° .

3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

As micrografias eletrônicas foram obtidas no equipamento MEV Phillips XL30, com sistema de aquisição de EDS fornecido pela empresa EDAX.

Os mapeamentos foram realizados com resolução de 480×640 pixels com tempo de permanência (*Dwell time*) de 6 ms por pixel utilizando tensão de 25kV e “*spotsize*” 5,5.

As fractografias foram realizadas nos equipamentos MEV Phillips XL30, utilizando resolução 640×480 ; e MEV Quanta FEG, utilizando resolução 1024×940 . Devido à diferença entre as resoluções, as barras de escala terão medidas diferentes.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A medida de dureza fornece indícios de transformações de fase mas não é suficiente para inferir sobre plasticidade, desse modo, foi necessário combinar quatro técnicas de análise :

- dureza : Acompanhamento das transformações de fase;
- dobramento simples : Medidas de elasticidade e plasticidade;
- análise de fractografia : Mecanismos de falha e crescimento da fratura; e
- análise de perfil fractográfico : Comportamento da microestrutura durante a deformação.

3.5.1 MEDIÇÕES DE DUREZA VICKERS

As medições de dureza foram realizadas no durômetro Future Tech, pertencente à divisão de cerâmicas e absorvedores especiais do LABMAT. A carga utilizada foi de 3 kgf e o tempo de

contato de 15s. O número de medidas realizadas por amostra foi de 10. Por questões de planicidade, as amostras foram ensaiadas montadas em bases de PMMA, as mesmas geradas durante a preparação metalográfica.

3.5.2 DOBRAMENTO SIMPLES

Os testes de dobramento simples foram realizados com base na norma ASTM E-290 [57]. Os testes foram realizados em triplicata em amostras (16 x 2,0 x 0,7 mm) recortadas das amostras 93(CR, HR, CA e HA), 66(CR, HR, CA e HA) e 39(CR, HR, CA e HA) com o auxílio de cortadeira metalográfica de precisão. A Figura 3.6 mostra as tiras de teste da amostra 93CR. Dada a pequena espessura das tiras utilizadas, o corte das mesmas foi realizado em baixa rotação (1000 rpm, mínimo permitido pelo equipamento), baixa carga (100 gf, mínimo permitido pelo equipamento) e sob constante refrigeração.

Figura 3.6 – Tiras utilizadas no dobramento da amostra 93CR.

As tiras foram dobradas utilizando uma morsa de bancada com a aplicação da força, devido a motivos de segurança, através de alicate.

Cada teste foi filmado com uma câmera digital firmemente apoiada sobre uma superfície plana a fim de obter o ângulo crítico de fratura ($\varphi_{\max}$). O ângulo residual de dobramento (φ_r) foi medido através da reunião das peças fraturadas após o dobramento como definido na Figura 3.7.

Os ângulos crítico de fratura ($\varphi_{\max}$) e ângulo residual são medidos em relação à posição inicial da tira testada. Para a observação de ($\varphi_{\max}$), foi utilizado o último quadro de vídeo antes da amostra fraturar. A medida de ($\varphi_{\max}$) foi realizada através do software ImageJ.

Figura 3.7 – Esquema de medição dos ângulos $\varphi_{\max}$ e φ_r .

3.5.3 – FRACTOGRAFIAS

Após o dobramento, uma das partes do corpo de prova foi limpo com solução de acetona e álcool isopropílico em banho ultrassônico e presa com a superfície de fratura voltada para cima em um suporte de Al.

Para evitar a contaminação da superfície de fratura, os corpos de prova fraturados foram guardados em porta amostras selados até o momento da análise.

As análises das superfícies de fratura nas amostras de liga U-6Nb-6Zr foram realizadas no MEV XL30 enquanto as demais no MEV Quanta FEG.

3.5.4 – PERFIS DE FRATURAS

A parte restante da amostra de dobramento foi embutida em resina de PMMA e preparada de acordo com o item 3.5.1. com a intenção de analisar o comportamento microestrutural nas proximidades da fratura e compará-lo com a microestrutura da região não deformada.

Devido ao elevado grau de deformação, as imagens foram obtidas em forma de pilha e somadas através do software “ImageJ”.

3.5 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi realizada em todas as ligas na condição HR utilizando um calorímetro Netzsch Jupiter STA 449 F3 para as amostras 39HR e 93HR, para amostra 66HR foi utilizado um calorímetro Netzsch C7. A diferença entre a energia para aquecer/resfriar um padrão de safira foi medida através de termopares posicionados na câmara da amostra de referência e das amostras a serem analisadas.

A câmara de teste foi evacuada e purgada com Ar de alta pureza duas vezes antes de cada teste. Os testes foram realizados sob um constante fluxo de Ar (20ml/min) de alta pureza sob a taxa de aquecimento e resfriamento constante de 10°C/min.

Os sensores do equipamento foram previamente calibrados com padrões puros de Sn, Bi, Zn, Al, Ag e Au em cadinhos de alumina. As temperaturas de início de reação (T_m) e as temperaturas de referência (T_r) podem ser expressadas através da equação 3.1.

$$f(\Delta T) = -0,7822 + 0,3474 * 10^{-2} T_m + 0,1312 * 10^{-5} T_m^2 \quad \text{Eq.(3.1)}$$

Para fins de estudos mais apurados, o aumento da entalpia na liga U9Nb3Zr na condição HR (93HR) também foi medida através de calorimetria “drop” (DSC-drop) na faixa de temperatura entre 200°C e 750°C.

A calorimetria por queda livre (calorimetria “drop”) consiste em preaquecer e estabilizar o forno do calorímetro em temperaturas pré-determinadas. Após a estabilização do forno, uma amostra padrão (Al_2O_3 – safira) é inserida no forno sem quebrar o equilíbrio do mesmo, a energia absorvida pela safira é registrada através de um sinal gerado pelo termopar. Após a re-estabilização do forno, é inserida a amostra de modo que o calor absorvido/liberado pela mesma gera um sinal semelhante ao da amostra padrão, sendo assim possível calcular a entalpia de aquecimento da amostra da temperatura ambiente à temperatura pré-ajustada do forno.

Em uma tentativa de obter os pontos de fusão da amostra 93HR, foi realizado um ciclo DSC com aquecimento até 1500°C, no entanto, não se detectou a fusão da mesma. Após a retirada da amostra do calorímetro, não foram notadas bordas arredondadas ou sinal que indicasse início de fusão.

A caracterização térmica foi seguida de caracterização microestrutural afim de verificar

quais fases estavam presentes e como a microestrutura de cada aliga foi alterada após os ciclos térmicos realizados no DSC e/ou DSC-drop. A Figura 3.8 mostra a amostra 66HR utilizada na análise de DSC. Dado seu tamanho diminuto (compare à pinça), não se pôde realizar a caracterização mecânica da mesma.

Figura 3.8 - Fotografia da amostra 66HR utilizada na análise de DSC.

4 RESULTADOS

4.1 – LIGAS NO ESTADO NÃO DEFORMADO

As projeções das temperaturas “*liquidus*” e “*solidus*”, propostas experimentalmente por Badayeva[58], estão mostradas na Figura 4.1. As 3 ligas utilizadas nesse estudo estão indicadas através dos pontos e retas em cada diagrama. De acordo com os diagramas, as ligas teriam pontos de fusão estimado entre 1300°C e 1400°C e pontos de solidificação entre 1250°C e 1350°C.

Figura 4.1 – Projeção da temperatura 'liquidus' para o sistema ternário U-Nb-Zr. As estrelas mostram as posições das 3 ligas estudadas. Retirado de [58].

Pela Figura 4.1, é esperada uma pequena diferença entre os pontos de fusão das 3 ligas., No entanto, ao analisar as micrografias obtidas para as ligas no estado bruto de fusão, exibidas na Figura 4.2, pode-se observar que as mesmas tem pontos de fusão distantes uma da outra devido o tamanho das dendritas apresentadas por cada amostra. A amostra 39C possui maior espaçamento entre as dendritas, de modo que pode-se inferir que a solidificação da mesma iniciou-se em temperatura mais baixa, assim como esperado, no entanto a diferença entre a temperatura “*liquidus*” e “*solidus*” é pequena pois as dendritas não cresceram como as dendritas apresentadas pelas amostras 66C e 93C. Esse resultado sugere que as projeções das linhas “*liquidus*” e “*solidus*” devem ser revisadas .

Figura 4.2 – Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição Bruta de Fusão (C). Em ordem : a) e b) 39C, c) e d) 66C e e) e f) 93C.

Nas imagens de baixa ampliação da Figura 4.2 é notória a redução da quantidade de área 'escura' com o consequente aumento da área 'clara', a Tabela 4.1 mostra o percentual área escura medido nas amostras 39C, 66C e 93C. Dada a morfologia da área escura, pode-se indicar que esta corresponde à parte líquida que solidificou em temperatura mais baixa já que encontrar-se entre os contornos de dendrita da área clara.

Tabela 4.1 – Percentual de fase escura em cada amostra bruta de fusão

Amostra	Percentual de área escura
39C	53,8 +- 3,8
66C	40,96 +- 1,7
93C	36,00 +- 1,5

O tamanho e morfologia das dendritas exibidas por cada liga também muda de acordo com a liga exibida. Sob o microscópio ótico, regiões com níveis maiores de corrosão pelo reagente utilizado tornam-se escuras por espalhar a luz em direções difusas, indicando que as mesmas tem menor resistência à corrosão pela solução utilizada para o ataque metalográfico. Tanto o Nb quanto o Zr elevam a resistência à corrosão das ligas de U, de modo que pode-se apontar que as regiões escuras correspondem à regiões mais pobres em Zr e Nb. Logo, diferentemente da solidificação convencional, na qual o líquido final é mais rico em elementos de liga, as micrografias mostram que o metal menos rico em Nb e Zr solidifica por último, resultado esperado já que tanto o Nb como o Zr elevam o ponto de fusão das ligas de U. .

Nas imagens de maior magnificação é possível visualizar ainda uma terceira fase presente em cada material (círculos). Essa fase também tem morfologia dendrítica, mas seu tamanho, menor espaçamento interdendrítico e distribuição irregular mostram que essa fase solidifica-se de modo independente das fases predominantes, o que seria possível apenas se a mesma se solidificar antes das demais. Isso implica ou uma situação de dois líquidos (reação monotética) ou alguma reação degenerada no momento da solidificação [59].

A microestrutura mostrada pela amostra 39C exibe, na micrografia de maior magnificação, uma microestrutura similar à nuvens, onde a fronteira entre as fases clara e escura apresentam característica acicular, diferentes das estruturas apresentadas por Basak para ligas de alto Zr [18].

Dadas as peculiaridades de cada microestrutura, as amostras brutas de fusão serão analisadas separadamente para melhor compreensão.

4.1.1 AMOSTRA 39C.

Por análise de elétrons retroespalhados em MEV é possível notar que a região clara é rica em elementos de liga. Comparando-se com as imagens de micrografias ótica vemos que nessas, as regiões mais claras também correspondem a regiões com menor teor de urânio. Esses fatos podem ser notados na Figura 4,3 onde estão exibidas imagens de elétrons secundários e retro-espalhados da amostra 39C

Figura 4.3 – Micrografias Eletrônicas para a amostra 39C. Imagem SE (a) e BSE (b) .

A Figura 4.3a) mostra, no mínimo, duas fases presentes no material, sendo uma fase na forma de dendritas menores dispersas e a fase compondo a matriz da amostra tendo regiões com segregação química advinda da solidificação. É possível ver que a primeira fase cruza as dendritas da fase da matriz sem sofrer desvios ou apresentar curvaturas, confirmando que ela se formou no interior do líquido, antes da solidificação da matriz. A segunda fase apresenta regiões com variação de composição química e níveis de corrosão diferentes em região. A imagem BSE (Figura 4.3b) mostra que as regiões com morfologia similar à nuvens tem maior teor de elementos de liga enquanto das dendritas da primeira fase tem baixo teor de U.

A presença de fases com baixo teor de U é inesperada dado que os cortes do diagrama de fase U-Nb-Zr construídos por Ivanov não preveem fases pobres em U para essa liga [55].

Através de mapeamentos químicos via EDS, é possível notar, qualitativamente, os gradientes de concentração de Nb e Zr nas três fases. A Figura 4.4 mostra o mapeamento para a amostra 39C.

Figura 4.4 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 39C. a) BSE U; b)U, c) Nb e d) Zr.

A Figura 4.4 mostra que a concentração de elementos de liga é maior nas áreas centrais das regiões claras da imagem BSE, pode notar-se ainda que a fase com dendritas menores é pobre em U e rica em Nb e Zr. Dado que a fase pobre em elementos de liga tem maior fração de área (como mostrado na Tabela 4.1), o ponto de mínimo da superfície “*liquidus*” do sistema Nb-Zr pode ter sido ultrapassado para a liga 39.

Embora 3 fases sejam evidentes na microestrutura, apenas o sinal da fase predominante foi detectado pela difração de raios X. A Figura 4.5 mostra o difratograma obtido para essa amostra.

Figura 4.5 – Intervalo de 2 θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 39C.

Dado que os principais picos de difração para as ligas de U ocorrem entre 28 e 42 [40],

escolheu-se estudar apenas essa região. Embora a micrografia apresente nitidamente 3 fases, o difratograma apresenta apenas uma, a fase α' . O elevado fator de espalhamento do U e a maior fração volumétrica da matriz evita a detecção do sinal da fase rica em Nb e Zr.

Através do difratograma obtido, foi possível obter os parâmetros de rede da estrutura α' e compará-los com parâmetros de uma liga U-Zr com 9% de Zr, calculados pelas Equações 4.1, 4.2 e 4.3 propostas por Basak [18]. A comparação, mostrada na Tabela 4.2, entre os parâmetros possibilita visualizar o efeito combinado do Nb e Zr sobre a estrutura ortorrômbica de corpo centrado da fase α' .

$$a = 2.8536 + 4.3 \cdot (0.0001) \cdot X_{Zr} - 2 \cdot (0.00001) \cdot X_{Zr}^2 + 1.46 \cdot (0.0000001) \cdot X_{Zr}^3 \text{ (Eq 4.1)}$$

$$b = 5.8698 - 3.8 \cdot (0.0001) \cdot X_{Zr} + 2 \cdot (0.00001) \cdot X_{Zr}^2 - 7.77 \cdot (0.0000001) \cdot X_{Zr}^3 \text{ (Eq 4.2)}$$

$$c = 4.9555 + 26.9 \cdot (0.0001) \cdot X_{Zr} - 14 \cdot (0.00001) \cdot X_{Zr}^2 + 2.54 \cdot (0.0000001) \cdot X_{Zr}^3 \text{ (Eq 4.3)}$$

$$X_{Zr} = \%at \text{ de Zr no U.}$$

Tabela 4.2 – Comparação entre os parâmetros de rede teóricos para uma liga U-9Zr e para a amostra 39C.

Liga	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Variação do volume celular
U-9wt%Zr (BASAK)	2.8554	5.8641	4.9559	Referência
U-3wt%Nb-9wt%Zr	2.8875	5.8166	4.9924	Expansão 1.041%

A contração do parâmetro 'b' e a expansão dos parâmetros 'a' e 'c' mostram que a adição de Nb segue a mesma tendência da adição de Zr na estrutura da fase α' . A expansão observada no volume da célula com o acréscimo de Nb também é esperada, no entanto nota-se que, o efeito do nióbio na expansão do reticulado é menos potente.

Nb e Zr possuem raios atômicos próximos e completa solubilidade um no outro como pode ser evidenciado pelo diagrama de fases Nb-Zr [60] e ambos não possuem solubilidade na fase α do U. A variação dos parâmetros de rede pode ser um indicativo da atividade desses elementos na matriz em equilíbrio com a fase ortorrômbica do U, de modo que há uma mais forte interação entre o Zr e o U que entre o Nb e U.

4.1.2 AMOSTRA 66C

A análise micrográfica via MEV da amostra 66C, Figura 4.6, também mostra a presença de três fases, uma se encontra no centro das dendritas, a outra no contorno interdendrítico e a terceira fase ignora as fronteiras entre as demais. É possível notar que a fase de contorno tem formato acicular.

Figura 4.6 - Micrografias Eletrônicas para a amostra 66C. a)SE e b)BSE .

As fases mostradas na Figura 4.6 são morfologicamente distintas das apresentadas pela amostra 39C na Figura 4.3. É possível observar que a fronteira entre as fases apresenta contornos nítidos, sendo possível, mesmo na imagem em SE, identificar as interfaces.

A Figura 4.7 mostra o difratograma obtido para a amostra 66C. Diferentemente da amostra 39C, o difratograma da obtido para a amostra 66C indicou a presença de 2 fases: as fases cúbica (γ) e monoclinica de corpo centrado (α'') foram identificadas.

Figura 4.7 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 66C.

Embora a sobreposição dos picos (021) e (002) da fase α'' ao pico (110) da fase γ dificulte a visualização do mesmo, é possível notar que o picos picos da fase α'' (021) e (002) sofrem uma deformação em $36,5^\circ$, possibilitando a visualização de um “ombro” que corresponde ao pico (110) da fase γ . Os parâmetros de rede para as fases ricas em U da amostra 66C estão mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros de rede para as fases ricas em U da amostra 66C.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α''	2,824	5,639	4,941	93,823	78,508
γ	3,488	-	-	-	42,435

O volume específico de ambas células difere cerca de 7,5% em relação ao volume específico da fase γ . A razão entre os volumes de ambas células unitárias pode indicar que durante o resfriamento do processo de fusão, a fase γ original se decompõe para a fase α'' na proporção 2:1, de modo que a diferença de volume é compensada partição de soluto entre as fases.

4.1.3 AMOSTRA 93C

A terceira liga também exibe uma microestrutura dendrítica com, no mínimo 2 fases, como mostrado na Figura 4.8. A Figura 4.8a) mostra uma interface nítida entre as dendritas menores e a matriz de U.

Figura 4.8 - Micrografias Eletrônicas para a amostra 93C. a)SE e b) BSE .

Observando a Figura 4.8b) é possível notar que o centro das dendritas tem uma tonalidade mais escura, fato que indica menor concentração de U, assim como na amostra 39C. O mapeamento químico, mostrado na Figura 4.9, corrobora essa conclusão e mostra que as regiões mais pobres em U é ricas em Nb e Zr.

Figura 4.9 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 93C. a) BSE ; b)U, c) Nb e d) Zr.

É notória a presença da fase pobre em U em todas as amostras (39C, 66C e 93C). O diagrama binário Nb-Zr possui um ponto de mínimo em Nb-25Zr onde o ponto de fusão para qualquer composição líquida entre os dois metais é menor que o ponto de fusão dos elementos puros.

O forno a plasma utilizado possui capacidade para fundir pequenas quantidades de Ta e Mo, metais que possuem ponto de fusão mais elevado que os elementos que compõem as 3 ligas, o que pode ter gerado condições para uma reação monotética entre os líquidos de Nb e Zr durante a solidificação, dando origem à fase pobre em U.

O difratograma obtido para essa amostra apresenta características que fazem necessário exibir um maior intervalo, logo a Figura 4.10 que ilustra o difratograma obtido tem o intervalo 2θ entre 30° e 60° .

Figura 4.10 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 60° para o difratograma da amostra 93C.

O alargamento notado no pico (110) da fase γ não foi suficiente para inferir a presença da fase α'' nessa amostra, sendo necessário analisar uma maior extensão do difratograma. Observa-se que o alargamento do pico (200) é maior que o do pico (110), é possível notar também um pequeno 'ombro' próximo ao pico (110). Os alargamentos exibidos são consequência da sobreposição dos picos da fase α'' .

Tabela 4.4 – Parâmetros de rede para as fases ricas em U da amostra 93C

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α''	2,864	5,740	4,895	91,389	80,448
γ	3,468	-	-	-	41,710

Observando os parâmetros de rede calculados a partir do difratograma mostram uma contração significativa no volume da fase γ acompanhado de uma expansão no volume da fase α'' . Esse fato aproximou o volume específico de cada fase, de modo que a diferença entre as duas é de apenas 3,5%.

4.1.4 – COMPARAÇÃO MECÂNICA

Para comparar o efeito dos elementos de liga sobre as propriedades mecânicas nas ligas no estado bruto de fusão foi utilizada apenas medida de dureza Vickers. Essa comparação é imprópria, mas é comum na investigação de ligas de urânio e é feita aqui para manter a compatibilidade com a literatura. A Figura 4.11 mostra a média das durezas medidas para as amostras na condição C.

Figura 4.11 – Média de dureza para as amostras na condição bruta de fusão.

É possível notar que a liga com mais Zr possui dureza mais elevada em comparação as demais, esse fato vem das presença da fase α' , associada com elevação de dureza, na amostra 39C. As amostras 66C e 93C, mesmo possuindo as mesmas fases (α'' e γ), possuem frações volumétricas diferentes das mesmas e diferentes níveis de tensão residual associada e diferentes níveis de Zr e Nb, o que muda o grau de endurecimento por solução sólida.

Dado que a proporção entre as frações volumétricas das fase α'' e da fase γ também são diferentes para cada amostra, sendo $\alpha''/\gamma \sim 3,3$ para a amostra 66C e $\alpha''/\gamma \sim 0,25$ para a amostra 93C.

A dureza da amostra 66C é cerca de 25% maior que a dureza medida para a amostra 93C e a quantidade de fase α'' é cerca de 2640% maior, é possível inferir que a maior parcela do endurecimento entre as amostras 66C e 93C deve-se ao endurecimento por solução sólida que à presença de fase α'' .

4.2 – AMOSTRAS NO ESTADO HOMOGENEIZADO (H).

A partir do diagrama de fases, pode-se inferir que a 1000°C, todas as amostras estarão também no campo de fase γ . De acordo com o diagrama, as todas as amostras estiveram no campo γ até o momento onde foram temperadas. As micrografias óticas na Figura 4.12 mostram as microestruturas obtidas após a têmpera.

As micrografias revelam estruturas peculiares para cada liga, no entanto ao comparar as imagens das Figuras 4.12a), 4.12d) e 4.12f) é possível notar o efeito do Zr como refinador de grão. Observando as imagens nas Figuras 4.12a), 4.12 c) e 4.12e) pode-se notar que a razão Nb/Zr altera

o tamanho e a distribuição da fase da fase secundária.

Ao contrário do esperado, a fase secundária não dissolveu-se durante a homogenização, fato interessante dado o diagrama de fase da Figura 3.2 e demonstra que o domo de imiscibilidade no sistema ternário é muito mais extenso em composição e temperatura em comparação com a proposta de Ivanov [55].

A micrografia 4.12a), pertencentes à amostra 39H, mostram uma estrutura extremamente refinada onde é possível visualizar pequenos blocos formados dentro do grão original, a imagem 4.12b) mostra outra região capturada com contraste diferencial e é possível ver que os grãos mudam de coloração mas os blocos internos não, significando que os mesmos possuem orientação próxima.

As micrografias da amostra 66H mostram a forte presença de sub-grãos e uma forte presença da fase secundária. É possível ver que os grãos tem distribuição de tamanho não uniforme.

Comparando a presença, tamanho e morfologia da fase secundária nas amostras H, é possível inferir que a razão Nb/Zr controla a morfologia e distribuição das mesmas. Se $Nb/Zr < 1$, as partículas da fase tendem a se formar na forma de faixas orientadas como mostrado nas Figuras 4.12a e R2b, quando $Nb/Zr = 1$ as partículas tendem a apresentar morfologia dendrítica clássica, no entanto em maiores tamanhos e para $Nb/Zr > 1$, as partículas tendem à dendritas com menores espaçamentos que os exibidos pela amostra 66H.

Figura 4.12 – Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição Homogeneizada (H). Em ordem : a) e b) 39H, c) e d) 66H, e) e f) 93H.

4.2.1 AMOSTRA 39H

As micrografias obtidas via MEV da amostra 39H, Figura 4.13, mostram que os blocos internos aos grãos não são atravessados pelas dendritas da fase secundária.

Figura 4.13 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39H. a)SE e b) BSE

A imagem 4.13b) mostra que não há variação de composição entre os blocos internos e que não há variação de composição em relação ao contorno de grão. As micrografias mostram claramente que há apenas uma fase rica em U, o que indica que o tempo de 5h foi suficiente para promover homogeneidade química entre as fases ricas em U exibidas na pela amostra 39C. Por comparação, a microestrutura acima assemelha-se à da liga U-6Nb-5Zr mostrada por Wilkinson [61], sendo caracterizada como martensita celular.

Através do mapeamento por EDS, mostrado na Figura 4.14, é possível notar que entre os blocos há um leve enriquecimento de U, podendo essas regiões serem partes de fase α .

Figura 4.14 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 39H. a) BSE U; b)U, c) Nb e d) Zr.

Assim como é possível notar o enriquecimento de U nos contornos das células, é possível notar o enriquecimento de Nb e Zr no interior das mesmas. É possível notar novamente que a fase secundária não apresenta quantidades significativas de U, sendo composta basicamente de Nb e Zr.

A caracterização através de DRX mostrou que a fase presente consiste na fase monoclinica de corpo centrado. O difratograma obtido pode ser visualizado na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 39H.

O difratograma da Figura 4.15 não mostra a presença da fase rica em Nb e Zr assim como aponta para a presença apenas da fase α'' , os parâmetros de rede para essa fase na amostra 39H estão mostrados na Tabela 4.5. Para fins de comparação, os parâmetros de rede da fase α'' para as

amostras 66C e 93C também foram incluídos.

Tabela 4.5 – Parâmetros de rede para as fase α'' da amostra 39H

Fase α''	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
39H	2,874	5,773	5,005	91,487	83,013
66C	2,824	5,639	4,941	93,823	78,508
93C	2,864	5,740	4,895	91,389	80,448

Comparando os parâmetros para a fase α'' das amostras na Tabela R5, nota-se que a célula da amostra 39H tem maior volume celular quando comparada às demais, fato que indica uma maior quantidade de Nb e Zr dissolvidos na mesma. Esses resultados correlacionam com a fração volumétrica da fase rica em Nb e Zr, que é maior para a liga 66, assim justificando o empobrecimento da matriz. De acordo com Tangri [36], o ângulo γ (em graus) em ligas binárias U-Nb aproxima-se de 90° à medida que a célula unitária dissolve mais Nb, assumindo que o mesmo vale para o sistema U-Nb-Zr, a aproximação dessa ângulo de 90° na amostra 39H também indica uma maior quantidade de elementos de liga dissolvidos.

4.2.2 AMOSTRA U6NB6ZR HOMOGENEIZADA (66H)

A amostra 66H, entre as tratadas termicamente, exibe a maior fração de área para a fase secundária rica em Nb e Zr. As micrografias eletrônicas, mostradas na Figura 4.16, mostram que a microestrutura da amostra 66H é composta por grãos equiaxiais com a forte presença de subgrãos.

Figura 4.16 – Micrografias eletrônicas para a amostra 66H. a) SE e b) BSE

É possível notar através das micrografias eletrônicas que a fase dendrítica atua como sítio de nucleação para novos grãos, visto que as mesmas atravessam vários grãos diferentes e os contornos de subgrão de algum modo 'encontram' as dendritas.

Ao realizar o mapeamento químico, mostrado na Figura 4.17, dessa região, observa-se

novamente que as partículas de fase dendrítica são pobres em U.

Figura 4.17 – Mapeamento químico qualitativo para a amostra 66H. a) BSE, b) U, c) Nb e d) Zr

Mesmo com uma elevada quantidade da fase pobre em U, essa não foi detectada pela DRX. O difratograma obtido para essa amostra possibilita a identificação de duas fases, como mostrado na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 66H.

A coexistência das fases γ e γ^0 não é comumente relatada, pois a fase γ^0 surge através de uma transformação displaciva da fase γ . A coexistência de ambas nessa amostra aponta para uma metaestabilidade de γ_0 que é difícil de justificar apenas pelas características da transformação, já que transformações displacivas ocorrem sem partição de soluto e com deslocamentos mínimos

dos átomos. Uma fonte possível de metaestabilidade seria a supressão da transformação por tensões residuais na matriz . A Tabela 4.6 mostra os parâmetros de rede calculados para cada fase.

Tabela 4.6 – Parâmetros de rede para as fases γ e γ^0 da amostra 66H.

Fase	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
γ	3,554	-	44,890
γ^0	5,095	3,496	90,752

É possível notar que a variação de volume específico de cerca de 1% sendo a fase gama a mais compacta. Tensões residuais tem a tendência de serem compressivas, resultando em uma componente hidrostática de compressão, o que poderia indicar que a transformação seria suprimida em regiões de alta incidência de tensões residuais provenientes da têmpera.

4.2.3 AMOSTRA U9NB3ZR HOMOGENEIZADA (93H)

As micrografias eletrônicas para a amostra 93H, Figura 4.190, mostram que os grãos possuem uma rede de sub-grãos cujos contornos passam pelos pela fase dendrítica. Dado que esse fato foi observado também na amostra 66H, pode-se inferir que a fase dendrítica atua como sítio de nucleação para novos grãos.

Figura 4.19 – Micrografias eletrônicas para a amostra 93H. Imagem SE e BSE respectivamente.

O difratograma obtido para a amostra 93H, exibido na Figura 4.20, mostrou a presença de apenas uma fase..

Figura 4.20 – Intervalo de 2 θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 93H.

Os picos menores não indexados correspondem à picos de dióxido e trióxido de U, presentes na superfície da amostra durante a medida. O difratograma possibilita a observação de apenas uma fase rica em U, caracterizada como sendo a fase γ ($a = 3,472 \text{ \AA}$). Comparando-se os parâmetros da fase γ das amostras 93C e 93H é possível notar um leve aumento do volume específico, consistente com a redistribuição de soluto esperada no processo de homogeneização química.

4.2.4 COMPARAÇÃO MECÂNICA ENTRE AS AMOSTRAS HOMOGENEIZADAS.

A comparação entre as amostras foi realizada através da medição de dureza Vickers assim como para as amostras brutas de fusão. A Figura 4.21 mostra a média das durezas medidas para as amostras na condição H e para fins de comparação, as médias de dureza para as amostras na condição C.

Figura 4.21 – Média de dureza para as amostras na condição homogeneizada.

É notado que após a homogeneização as durezas, de modo geral, diminuem. Comparando-se as fases presentes é possível afirmar que a fase α'' na forma celular sofre um grande endurecimento devido à dissolução do Zr e ao particionamento da microestrutura em regiões menores, gerando efeito similar ao refino de grão.

As amostras de liga 66 e 93 dissolvem a fase α'' . Para a amostra 66C, a razão entre as frações volumétricas de fase α'' e fase γ é $>>3$, ou seja a fase α'' corresponde à maior fração em volume. Para a amostra 93C a razão entre as frações volumétricas de fase α'' e fase γ é 0,25. Conhecido o efeito endurecedor do Zr, seria esperado que a amostra 66H possuísse maior dureza que a amostra 93H, no entanto, a dureza da amostra 66H é 15% menor. Esse fato pode indicar que a transformação $\gamma \rightarrow \gamma^0$ atua inicialmente como fator de alívio de tensões.

4.3 ROTA DE PROCESSAMENTO “C”

O esquema de passes aplicados às amostras da rota “C” foram exatamente as mesmas aplicada nas amostras da rota “H”, de modo que a diferença entre as duas rotas é somente a aplicação da etapa de homogeneização química na última.

As microestruturas da condição C possuem todas mais de uma fase rica em U, logo será possível analisar a evolução microestrutural e a evolução do comportamento mecânico das ligas U-Nb-Zr com duas fases presentes, o que é uma situação mais complexa do que será visto no caso das amostras da rota H.

4.3.1 CONDIÇÃO CR (39CR, 66CR E 93CR)

A Figura 4.22 mostra as micrografias óticas para as amostras 39CR, 66CR e 93CR respectivamente. É perceptível que a microestrutura da amostra 39CR possui duas fases ricas em U, em que uma se assemelha à martensita celular e a outra fase mostra grãos alongados na direção TD (consistente com o processo de laminação e com recristalização impedida ou incompleta). A fase celular não mostra orientação como será visto ser o caso da amostra 39HR. O tamanho das células é irregular. Um outro destaque é que não há mais sinal da morfologia dendrítica na matriz, indicando que para essa liga, a laminação à 750°C e a redução aplicadas são suficientes para quebrar a estrutura de solidificação. As partículas de fase rica em Nb e Zr, já observadas nas amostras brutas de fusão, continuam presentes. No entanto, devido ao contraste gerado ataque, as mesmas são de difícil visualização. As elipses vermelhas na primeira imagem da Figura 4.23 destacam a presença das partículas na amostra 39CR.

As imagens das amostras 66CR e 93CR evidenciam duas regiões que aparentam possuir diferentes relevos, indicando a presença de duas fases ricas em U. Nota-se ainda a presença das partículas de fase rica em Nb-Zr em ambas ligas. A fase que aparenta ser de baixo relevo da amostra 66CR é contínua e na amostra 93CR, a fase que aparenta ser de alto relevo é contínua, porém com visível segregação interna.

As estruturas dendríticas presentes nas amostras com maior teor de Nb sugere que a difusão desse elemento na matriz de U mais lenta que a difusão do Zr.

Figura 4.22 – Micrografias óticas das amostras a) 39CR, b) 66 CR e c) 93CR respectivamente.

A Figura 4.23 mostra as micrografias eletrônicas para a amostra 39CR. As duas fases ricas em U são facilmente distinguíveis assim como as partículas de fase rica em Nb e Zr. A fase que aparenta ser de baixo relevo é mais pobre em elementos de liga. Ao contrário do registrado com as ligas U-Mo [51], o processamento termomecânico para essa liga possibilitou 'homogeneidade' dentro de cada fase. As fases secundárias, ricas em Nb e Zr não mostraram sinais de deformação plástica.

Figura 4.23 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39CR. a) Contraste SE e b) BSE respectivamente.

Ambas as fases ricas em U foram detectadas através de DRX. A Figura 4.25 mostra o intervalo de 2θ entre 30 e 42 para os padrões de difração da amostra 39CR sobreposto ao da amostra 39C. Diferente da amostra 39C, em que somente a fase ortorrômbica foi detectada, a amostra 39CR apresenta uma fase monoclinica (α''_{cel}) e uma fase ortorrômbica (α'). A relação aproximada entre as frações volumétricas $\alpha''_{\text{cel}}/\alpha' = 2,44$.

Para diferenciar os picos indexados de cada amostra, os índices subscritos 'c' apontam para os picos de fase α' da amostra 39C e os índices subscritos com 'cr' identificam os picos da fase α' da amostra 39CR. O largo 'ombro' exibido pelo padrão de difração da amostra 39CR é inconsistente com a existência de apenas uma fase, sendo esse alargamento advindo da sobreposição dos picos $(002)_{\alpha'}$ e dos picos $(110)_{\alpha''}$ e $(-110)_{\alpha''}$.

A Tabela 4.7 mostra os parâmetros de rede para as fases presentes nas amostras 39C e 39CR. Dado que a fase α'' normalmente se forma com maior quantidade de elementos de liga, é esperado que haja um empobrecimento em elementos de liga na fase α' , esse fato pode ser verificado pela significativa redução no parâmetro 'a' da fase ortorrômbica na amostra 39CR.

Figura 4.24– Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° para o difratograma das amostras 39CR e 39C.

Tabela 4.7 – Parâmetros de rede para as fases α'_{39C} , α'_{39CR} , α''_{39CR} e α''_{39HR} .

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α'_{39C}	2,887	5,816	4,992	-	83,810
α'_{39CR}	2,492	5,892	5,181	-	76,071
α''_{39CR}	2,927	5,914	5,077	91,270	87,863

A Figura 4.25 mostra as micrografias eletrônicas para as amostras 66CR e 93CR. O contraste BSE mostra que ambas apresentam ainda segregação química na forma dendrítica. As áreas mais escuras correspondem às fases ricas em Nb e Zr, que na amostra 66CR são maiores. A Figura 4.26 mostra o mapeamento químico por EDS para amostra 66CR.

As 'ilhas' de soluto formadas no centro das dendritas nas amostras 66CR e 93CR tem

diferentes tamanhos. A amostra 66CR possui um número maior número de ilhas, no entanto, em menor tamanho, esse fato pode vir do efeito refinador de grão atribuído ao Zr [18]. A morfologia das ilhas na amostra 93CR é diferente também, a segregação lembra claramente a morfologia das dendritas originais enquanto na amostra 66CR as 'ilhas' estão arredondadas, indicando que o progresso da difusão dos elementos de liga está mais avançado.

Figura 4.25 – Micrografias eletrônicas para as amostras a) 66CR e b) 93CR . Contraste BSE.

Figura 4.26 – Mapeamento químico para a amostra 66CR. a) BSE, b) U, c) Zr e d) Nb

As fases presentes nas amostras 66CR e 93 CR são, essencialmente, as mesmas presentes nas amostras 66C e 93C, no entanto, em proporções diferentes e com diferentes parâmetros de rede. A Figura 4.27 mostra o intervalo de 30 a 42 para os difratogramas das amostras 66CR e 93CR sobrepostos às condições iniciais de cada amostra.

O difratograma da amostra 66CR mostra ainda a presença da fase α'' , no entanto, é

perceptível que os picos $(110)_{\alpha''}$ e $(111)_{\alpha''}$ tiveram suas intensidades reduzidas enquanto o pico $(020)_{\alpha''}$ é completamente suprimido. O pico principal, correspondente aos planos $(021)_{\alpha''}$, $(002)_{\alpha''}$ e $(110)_{\gamma}$, é estreitado indicando que a fase predominante passa a ser a fase γ .

Embora, os difratogramas apontem para duas fases, não é prudente apontar que as regiões segregada com maior ou menor nível de segregação correspondem às fases γ ou α'' , visto que não se observam interfaces nítidas.

Figura 4.27 – a) Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° do difratograma obtido para a amostra 66CR e b) intervalo de 2θ variando entre 32° a 42° do difratograma obtido para a amostra 93CR.

A Tabela 4.8 mostra os parâmetros de rede para as fases presentes nas amostras 66C, 66CR, 93C e 93CR para fins de comparação. Inicialmente nota-se que os volumes molares sofreram incremento, sugerindo uma maior concentração de Nb e Zr.

Para que esse fenômeno seja compreendido, é necessário explicitar que as frações volumétricas entre as fases presentes também foi alterada. A razão entre as frações volumétricas, para a amostra 66C, das fases $\alpha''/\gamma \sim 3,3$ e para a amostra 93C é $\alpha''/\gamma \sim 0,25$. Nas amostra 66CR, a razão $\alpha''/\gamma = 2,33$ e na amostra 93CR $\alpha''/\gamma \sim 0,05$.

O processo de redistribuição de soluto alterou especialmente a fase γ_{93CR} , pois nessa amostra observam-se apenas traços da fase monoclinica. A fase α'' forma-se por uma transformação martensítica [49], mas sua decomposição pode ocorrer de modo difusional. Na temperatura de laminação, a fase α'' é instável e tende a reverter para a fase de equilíbrio γ .

Tabela 4.8 – Parâmetros de rede para as fases α''_{66C} , α''_{66CR} , γ_{66C} , γ_{66CR} , α''_{93C} , α''_{93CR} , γ_{93C} e γ_{93CR} .

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α''_{66C}	2,824	5,639	4,941	93,823	78,508
α''_{66CR}	2,903	5,580	5,051	91,251	81,800
γ_{66C}	3,488	-	-	-	42,435
γ_{66CR}	3,589	-	-	-	46,223
α''_{93C}	2,864	5,740	4,895	91,389	80,448
α''_{93CR}	2,827	5,693	5,143	92,298	82,705
γ_{93C}	3,468	-	-	-	41,710
γ_{93CR}	3,558	-	-	-	45,042

4.4.2 CONDIÇÃO CA (39CA, 66CA E 93CA)

Foi efetuado um tratamento térmico de recozimento final após a laminação para estudar o efeito de uma etapa de recozimento posterior à laminação. A Figura 4.28 mostra as micrografias óticas para as amostras 39CA, 66CA e 93CA respectivamente.

A amostra 66CA também apresenta grãos equiaxiais com tamanhos variados. Notam-se também duas populações da fase rica em Nb e Zr : uma ainda originária da fusão, conservando a morfologia dendrítica e a outra população consistindo de pequenas partículas com morfologia esferoidal. Como mostrado na literatura [62], a liga 66 (U-6Nb-6Zr) aparenta estar dentro do domo de imiscibilidade do ternário U-Nb-Zr, logo a formação dessas fases é uma consequência esperada da dissolução parcial na temperatura de homogeneização e precipitação na temperatura de laminação e recozimento

A amostra 93CA evidencia uma estrutura aparentemente deformada, contando relevos aparentes entre os grãos, indicando que o tempo de 2 h pode ter sido insuficiente para promover recristalização completa na amostra 93CA.

Figura 4.28 – Micrografias óticas para as amostras a) 39CA, b) 66CA e c) 93CA respectivamente.

O aumento no número das partículas de fase rica em Nb e Zr pode ser problemático pois

empobrece a matriz metálica em elementos de liga, diminuindo a estabilidade das fases presentes. A Figura 4.29 mostra as frações de área de partículas de fase rica em Nb e Zr das amostras da rota C. É necessário lembrar que as partículas menores podem não ter sido identificadas corretamente pelo programa de análise de imagens, o que pode explicar a aparente contradição da redução da fração volumétrica dessas partículas apenas nas amostras 93C, 93CR e 93CA.

Assim como notado nas micrografias óticas, a fração de área para as partículas de fase pobre em U para a liga 93 diminui com o processamento enquanto as demais tem essa fração de área aumentadas. Isso também ajuda a explicar como os parâmetro de rede das fases α e γ na amostra 93CR aumentaram em relação à condição anterior, pois a matriz de U também dissolveu os elementos de liga presentes nas fases secundárias.

O maior empobrecimento em elementos de liga na matriz, para a rota C, ocorreu para a liga 39, pois a mesma mostra a maior fração de área dessas fases secundárias.

Figura 4.29 – Frações de área das partículas de fase rica em Nb e Zr.

A Figura 4.30 exibe as micrografias eletrônicas para a amostra 39CA. A microestrutura observada assemelha-se à da liga U-7Zr mostrada por Ghoshal [11] em seu trabalho. A microestrutura da amostra 39CA é mais parecida com as relatadas na literatura [11,14,63] para ligas U-Zr com teores mais elevados de Zr.

Figura 4.30 – Micrografia eletrônica para a amostra 39CA. Contraste SE.

O tratamento térmico final também auxiliou a promover a homogeneidade química nas fase α'' como pode ser provado pela Figura 4.31.

Figura 4.31 – Mapeamento químico para a amostra 39CA. a) SE, b) U, c) Zr e d) Nb

O intervalo de 2θ variando de 30° a 42° o difratograma obtido para a amostra 39CA, sobreposto aos difratogramas das condições anteriores, está ilustrado na Figura 4.32. A curva azul, correspondente à amostra 39CA mostra um deslocamento para a esquerda no pico principal assim como a completa supressão dos picos da fase ortorrômbica.

Embora a estrutura mostre-se mais 'comportada' em relação à amostra 39CR, a largura à meia linha do pico principal é basicamente a mesma, indicando que a mostra conserva um nível

elevado de tensões no cristal.

Figura 4.32 – Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° para o difratograma das amostras 39CA, 39CR e 39C.

A Tabela 4.9 mostra os parâmetros de rede calculados a partir dos difratogramas obtidos para as amostras de liga 39 na rota C. O deslocamento do pico principal é reflexo da mudança nos parâmetros de rede da fase presente. Assim como mostrado na microestrutura, a fase α'' resultante do tratamento térmico na amostra 39CA é uma combinação das fases α' e α'' da amostra 39CR ($\alpha'_{39CR} + \alpha''_{39CR} \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha''_{39CA}$). O excesso de soluto na fase celular α''_{39CR} original é transferido para a região mais pobre em soluto, tornando-a capaz de transformar-se na fase α''_{39CA} , no entanto, a matriz também perde parte do Nb e do Zr para as partículas de fase pobre em U, o que a impede que a mesma retorne à forma celular.

Tabela 4.9 – Parâmetros de rede para as fases α'_{39C} , α'_{39CR} , α''_{39CR} e α''_{39CA} .

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α'_{39C}	2,887	5,816	4,992	-	83,810
α'_{39CR}	2,492	5,892	5,181	-	76,071
α''_{39CR}	2,927	5,914	5,077	91,270	87,863
α''_{39CA}	2,940	5,885	5,020	92,944	86,755

A Figura 4.33 mostra as micrografias eletrônicas para as amostras 66CA e 93CA. O contraste BSE permite visualizar as partículas de fase ricas em Nb e Zr em ambas amostras. As partículas visualizadas na amostra 93CA sofreram uma pesada dissolução derivada do ataque químico em comparação com as partículas da amostra 66CA, indicando menor resistência à

corrosão da matriz.

Como já mostrado, as partículas Nb-Zr da liga 93 na rota C estão em processo de dissolução, logo, é natural que o teor de urânio nas mesmas seja elevado, logo, diminuindo a resistência à corrosão das mesmas. A Figura 4.33 mostra os mapeamentos químicos para as amostras 66CA e 93CA. Nota-se que as mesmas tem distribuições homogêneas de Nb e Zr. Ao observar a imagem correspondente a Nb na amostra 93CA é possível ver que o sinal, para o Nb nas partículas pobres em U, é mais fraco enquanto o sinal para o U é levemente mais forte, confirmando que as fases estão em processo de dissolução.

Figura 4.33 – Micrografias eletrônica para as amostras 66CA e 93CA respectivamente.

Figura 4.34 – Mapeamento químico para a amostra 39CA a) SE, b) U, c) Zr e d) Nb e 93CA e) SE, f) U, g) Zr e h) Nb.

A Figura 4.35 exibe o intervalo de 2θ variando de 30° a 42° dos difratogramas obtidos para as amostras 66CA e 93CA sobrepostos aos difratogramas das condições anteriores. As ligas 66 e 93 também foram alteradas após o tratamento térmico final, de modo que ambas amostras apresentam apenas a presença da fase γ .

A completa dissolução da fase α'' nas amostras 66CA e 93CA já era esperada devido à completa homogeneidade química alcançada após o tratamento térmico final e aos elevados teores de Nb de ambas ligas, no entanto, também houve precipitação de fase pobre em U.

Figura 4.35 – a) Intervalo de 2θ variando entre 30° a 42° para os difratogramas das amostras 66C, 66CR e 66CA, e b) 93C, 93CR e 93CA, respectivamente.

A Tabela 4.10 mostra os parâmetros de rede para as fases presentes nas ligas 66 e 93 na

rota C. É facilmente perceptível que os parâmetros de rede da fase γ para ambas ligas aumentam com o desenvolvimento do processo ($C \rightarrow CA$), o que sugere uma maior quantidade de elementos de liga dissolvidos na matriz metálica, mesmo com o aumento da fração de área das partículas ricas em Nb e Zr o que só possível devido à dissolução da segunda fase (α'') rica em U.

Comparativamente, nota-se que a substituição do Zr pelo Nb causa contração no parâmetro de rede da fase γ pois os parâmetros para as amostras de 66 são sempre maiores que o da liga 93. O inverso pode ser notado em relação aos parâmetros da fase α'' , onde o Zr causa contração no volume da célula cristalina.

Tabela 4.10 – Parâmetros de rede para as fases α''_{66C} , α''_{66CR} , γ_{66C} , γ_{66CR} , α''_{93C} , α''_{93CR} , γ_{93C} e γ_{93CR} .

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α''_{66C}	2,824	5,639	4,941	93,823	78,508
α''_{66CR}	2,903	5,580	5,051	91,251	81,800
γ_{66C}	3,488	-	-	-	42,435
γ_{66CR}	3,589	-	-	-	46,223
γ_{66CA}	3,593	-	-	-	46,384
α''_{93C}	2,864	5,740	4,895	91,389	80,448
α''_{93CR}	2,827	5,693	5,143	92,298	82,705
γ_{93C}	3,468	-	-	-	41,710
γ_{93CR}	3,558	-	-	-	45,042
γ_{93CA}	3,580	-	-	-	45,882

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS DA ROTA C

A caracterização mecânica das amostras da rota C permitiu conhecer o comportamento mecânico das ligas U-Nb-Zr com combinações não ideais de fases. A Figura 4.36 mostra uma comparação das durezas das amostras da rota C juntamente com as fases presentes em cada etapa de processamento.

As amostras da condição C tem maior dureza, como esperado, pela presença de fases de baixa simetria, severa segregação química e pelas tensões derivadas do processo de solidificação.

Após a laminação, as amostras passam por um severo amolecimento em decorrência das alterações microestruturais já apresentadas, em especial a amostra 66CR tem sua dureza reduzida em $\sim 35\%$ mesmo conservando a fase α'' . A fase monoclinica se deforma fundamentalmente por maclação mecânica. Essa redução de dureza, portanto, sugere que a tensão crítica de maclação diminui após a laminação. Nota-se que o volume molar da fase aumenta com o processamento, o

que pode justificar essa redução.

A mudança nas durezas das amostras da liga 66 e 93 mostram, novamente, que a fase α'' não tem forte poder endurecedor sobre as ligas U-Nb-Zr. A fração volumétrica da fase α'' na amostra 66CR é 2,23 vezes maior que a da fase γ , mesmo assim, quando essa se dissolve completamente na amostra CA, a redução na dureza é muito pequena e dado o erro da medida, pode ser considerada a mesma. No caso da liga 93, a condição CR apresenta apenas uma pequena quantidade de fase α'' (~10%) no entanto, após a dissolução da fase α'' e completa transformação em fase γ , há uma elevação na dureza da liga. Alguns fatores podem ajudar a entender/explicar esse fenômeno:

- A amostra 66CA tem maior densidade de partículas, logo, tem uma matriz metálica mais pobre em elementos de liga.
- Nb e Zr causam endurecimento por formação de solução sólida nas ligas de U estabilizadas em γ .
- As partículas de fase rica em Nb e Zr são mais macias que a matriz.

A amostra 93CA, por dissolver mais Nb e Zr passa por endurecimento por solução sólida enquanto a amostra 66CA passa pelo efeito exatamente inverso.

A amostra 39CA apresenta a maior redução de dureza entre a condição inicial e final (~38%) e apresentou uma dureza significativamente menor que a condição HA para essa liga. Na passagem $C \rightarrow CR$, mesmo conservando a fase α'_{39CR} , o material tem sua dureza reduzida. A principal diferença entre as condições CA e HA é a microestrutura, onde a amostra 39HA tem estrutura martensítica celular e a amostra 39CA, martensita acicular.

Figura 4.36 – Comparação entre as durezas médias para as amostras nas condições C, CR e CA.

Normalmente, associa-se dureza à plasticidade, de modo que materiais duros são considerados mais frágeis que materiais menos duros. A Tabela 4.11 mostra os ângulos críticos

($\phi_{\max}$) de dobramento e os ângulos residuais (ϕ_r) para as amostras da rota C assim como as fases ricas em U presentes em cada liga.

A amostra 39CR teve o menor ângulo de dobramento entre todas as amostras/condições, assim como também não apresentou deformação residual, indicando superelasticidade. Esse comportamento era esperado devido à presença da fase α' .

Comparativamente, a dureza da amostra 39CR é levemente menor que a da amostra 39HR, logo seria esperado um aumento ou pelo menos a manutenção do ângulo de dobramento. No entanto, foi observada uma redução de $33,69^\circ$ para $24,52^\circ$, ou seja, perda de elasticidade, indicando que inferência dureza/plasticidade (ou dureza/elasticidade) não pode ser aqui corroborada.

Os resultados mostrados pela liga 39 também indicam que a presença da fase α''_{cel} confere ao material superelasticidade, mas não possibilita que o mesmo apresente deformação plástica. Em paralelo, a amostra 39CA exibiu a melhor relação entre os ângulos residuais e críticos, de modo que a amostra reteve plasticamente $\sim 70\%$ em deformação após a ruptura. Esse resultado aponta que a fase α''_{aci} apresenta comportamento plástico superior às demais fases.

Tabela 4.11 – Ângulos crítico de dobramento ($\phi_{\max}$), ângulos de dobramento residuais (ϕ_r) e fases presentes para as amostras da linha C.

Amostra	$\phi_{\max}$	ϕ_r	Fases
39CR	$24,52^\circ$	180°	$\alpha''_{\text{cel}} + \alpha'$
39CA	$46,77^\circ$	$146,74^\circ$	α''_{aci}
66CR	$53,07^\circ$	$148,54^\circ$	$\alpha'' + \gamma$
66CA	$67,26^\circ$	$145,81^\circ$	γ
93CR	$82,45^\circ$	$152,80^\circ$	$\alpha'' + \gamma$
93CA	$74,47^\circ$	$153,35^\circ$	γ

O perfil de fratura da amostra 39CR está mostrado na Figura 4.37. Na imagem obtida por microscopia ótica, nota-se que estrutura bifásica não está presente, dando lugar à uma estrutura de grãos equiaxiais. Não é possível ver, no entanto, sinais de deformação plástica na microestrutura, em consistência com os resultados apresentados pelo ensaio de dobramento. A micrografia eletrônica mostra que a fratura, assim como nos casos anteriores, foi transgranular e mostra que não há partículas de fase rica em Nb e Zr ao longo do caminho da fratura.

Figura 4.37 – a) Perfil de fratura para a amostra 39CR observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 39CR, contraste SE.

O perfil de fratura para da amostra 39CA está mostrado na Figura 4.38. A parte exibida do perfil corresponde à área da amostra que sofreu o esforço de compressão durante o dobramento. É perceptível conjuntos de linhas escuras (em destaque) nos grãos próximos à ponta da fratura. As linhas mudam de direção no contorno de grão, sugerindo que as mesmas são bandas de deformação. A imagem obtida por microscopia eletrônica mostra um dos grãos participantes da fratura onde é possível ver as bandas de deformação (observe que as linhas apresentam curvas, caso fossem maclas, teriam curvas fechadas ou seriam retas) assim como uma trinca secundária (em destaque) seguindo a direção das mesmas.

As bandas de deformação apresentadas pela amostra 39CA provam que fase monoclinica

de base centrada, com estrutura acicular, apresenta plasticidade real, assim como pode-se inferir que a deformação ocorre por deslizamento e não por maclação.

Figura 4.38 – a) Perfil de fratura para a amostra 39CA observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 39CA, contraste SE.

A Figura 4.39 mostra a fractografias da amostras 39CR. A fratura propagou-se por nucleação, crescimento e coalescência de 'dimples' na matriz de U. Uma observação interessante é que mesmo com a fase ortorrômbica, a superfície de fratura não mostra clivagem na matriz de U. Na amostra 39CR, a fase secundária apresenta seções planas na fratura, indicando que a mesma sofreu processo de fratura por clivagem. A presença de poucas fraturas internas à fase secundária é consequência da baixa deformação apresentada pela matriz, visto que essa obteve o ângulo mais

baixo de deformação, impedindo que a fase secundária sofresse tensões mais elevadas e fraturasse, esse fato mostra que a fratura iniciou-se na matriz rica em urânio e depois propagou-se para a fase secundária.

Figura 4.39 – Fractografia para a amostras 39CR. Imagem com contraste BSE.

A amostra 39CA apresentou 2 tipos de superfície de fratura, ambas estão mostradas na Figura 4.40.

A primeira imagem mostra 'dimples' assim como na amostra 39CR. É possível notar que a fase secundária apresenta uma quantidade elevada de fraturas internas com facetas de clivagem, sugerindo que a fratura iniciou-se nas mesmas e depois propagou-se para a matriz rica em urânio nessas regiões.

A segunda imagem mostra uma região onde a falha ocorreu completamente por clivagem, sendo possível visualizar as facetas dos grãos separados. As facetas apresentam regiões escuras não dendríticas no contraste BSE o que indica empobrecimento local em urânio. Através de medidas de EDS foi possível notar a presença de contaminantes (Al e Cu) nessas fases. Embora accidental, a contaminação da amostra 39CA auxilia a compreender como as impurezas afetam o comportamento mecânico da liga 39, pois o modo de fratura foi alterado de dúctil para frágil nesse local. Assim como relatado para liga U-Mo [51], a presença de contaminantes como Al e Sn alteram o modo de fratura de dúctil para frágil.

Figura 4.40 – Fractografias para a amostra 39CA. Seção apresentando fratura dúctil (contraste BSE) e seção apresentando clivagem (50% SE + 50% BSE).

A Figura 4.41 mostra o perfil de fratura para a as amostras 66CR e 93CR. Ambas imagens mostram as regiões que foram submetidas ao esforço de compressão.

Devido à estrutura dendrítica, é difícil observar os sinais de deformação plástica nas nos perfis de fratura, no entanto é possível visualizar que a fratura percorre ambas regiões, rasgando as dendritas sem preferência por qualquer região.

Figura 4.41 – a) Perfil de fratura para a amostra 66CR observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 93CR observado por microscopia ótica.

Os perfis de fratura para as amostras 66CA e 93CA estão mostrados na Figura 4.42. Ambas imagens correspondem às partes que foram submetidas ao esforço de tração durante o dobramento. É possível ver que a fratura novamente 'rasgou' os grãos em ambas amostras, sendo caracterizadas com fraturas transgranulares. A imagem para a liga 66 (Figura 4.42a) mostra uma elevada quantidade de grãos com bandas de deformação. Os grãos próximos às bordas esquerda (caminho da fratura) e inferior (região mais tracionada) apresentam uma maior quantidade de bandas de deformação, indicando que as tensões nessas regiões foram mais elevadas que nas demais.

A Figura 4.42b) corresponde ao perfil de fratura para a amostra 93CA. O ataque químico

severo foi evitado devido aos grandes vazios formados pela corrosão preferencial em torno das partículas de fase rica em Nb e Zr. Ainda é possível notar as formas dendríticas na superfície da amostra assim como é no centro da mesma . Diferente da amostra 66CA, não é possível notar as bandas de deformação próximas às bordas tracionada ou no caminho da fratura.

Figura 4.42 – a) Perfil de fratura para a amostra 66CA observado por microscopia ótica. b) Perfil de fratura para a amostra 93CA observado por microscopia ótica.

4.4 ROTA H

A Figura 4.43 mostra a seção isotérmica a 750°C do diagrama de fases para o sistema U-Nb-Zr, proposto por Udovskii [64]. Segundo o mesmo as 3 amostras, cujas composições estão marcadas com pontos, encontrar-se-iam no campo de fase γ .

Figura 4.43 – Seção isotérmica a 750°C para o diagrama ternário U-Nb-Zr[64]

Os processos de conformação, quando realizados a quente, podem induzir recristalização dinâmica, fator que gera refino de grão e melhoria de propriedades mecânicas. No entanto é desejável que os materiais combustíveis tenham os grãos maiores possíveis, pois os contornos de grão atuam como caminhos para a difusão dos gases de fissão, o que pode promover a formação de macro bolhas. As bolhas levam à formação de concentradores de tensão, que podem levar o combustível à ruptura.

4.4.1 Condição HR (39HR, 66HR e 93 HR)

A Figura 4.44 mostra as micrografias óticas para as amostras 39HR, 66HR e 93HR respectivamente, ou seja, as amostras laminadas, após a homogeneização.

Foram necessários maiores tempos de ataque químico para a revelação das microestruturas, sugerindo que a matriz apresenta maior resistência à corrosão. Isso, infelizmente, levou à dissolução das partículas de fase secundária.

Através das imagens de menor magnificação, pode-se ver que a fração volumétrica da fase secundária aumentou, como demonstrado pelo aumento das áreas escuras com morfologia dendrítica. A microestrutura da amostra 39HR, que apresenta martensita α'' com morfologia celular, mostra que as células formaram-se com orientação preferencial. Essa orientação aponta para um possível alinhamento com ND, que corresponde à direção horizontal na imagem. As microestruturas das amostras 66HR e 93HR mostram grãos achatados, consistentes com o processo de laminação à quente. Isso sugere que recristalização não ocorreu durante o processo de laminação, pelo menos não completamente.

As imagens b) d) e f) da Figura 4.44 mostram que os novos grãos não utilizaram as fases secundárias como ponto de nucleação já que as mesmas se encontram aleatoriamente distribuídas pelas matrizes metálicas.

Figura 4.44 – Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição Tratada termicamente e laminada a quente (HR). a) e b) 39HR, c) e d) 66HR e e) e f) 93HR

Na Figura 4.45a) mostra que há uma segunda fase rica em U na amostra 39HR. Na Figura 4.45b) observa-se que a segunda fase rica em U se encontra em baixo relevo, o que condiz com uma menor resistência à corrosão, que pode ser associada à quantidade menor de elementos de liga. Nota-se também que a mesma não possui células ou blocos de martensita visíveis. A morfologia dessa fase é alongada. A morfologia da fase secundária rica em U difere de modo significativo da matriz celular, tendo estruturas alongadas na direção TD sem divisão aparente de grãos. A Figura 4.46 consiste no mapeamento químico da amostra 39HR, pode-se ver que essa fase é mais rica em urânio que a martensita celular.

Figura 4.45 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39HR. a) 750X, b) 1500X

Figura 4.46 – Mapeamento químico para a amostra 39HR. a) SE, b) U, c) Nb, d) Zr.

A Figura 4.47 mostra o difratograma obtido para a amostra 39HR sobreposto ao da amostra 39H. É possível visualizar que os picos (1,1,0) e (-1,1,0) tem sua intensidade elevada. As linhas vermelhas na Figura 4.47 mostram as posições dos picos após a laminação à quente. Através das linhas vermelhas é possível ver que os picos sofreram deslocamento, que indica que houve uma mudança nos parâmetros de rede. Devido à menor quantidade de elementos de liga, a fase “secundária” rica em U mostrada nas micrografias não pode ser fase γ , e dada ausência de estruturas celulares ou aciculares, pode inferir-se que trata-se de fase α . Dada sua pequena fração volumétrica, a mesma não foi detectada via DRX, mas foi possível quantificá-la através de estereologia utilizando imagens com contraste BSE. Sua fração de área é cerca de 4%.

Figura 4.47 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma da amostra 39HR e 39H.

Através dos difratogramas foi possível calcular os parâmetro de rede para a fase α'' na amostra 39HR. A Tabela 4.12 mostra os parâmetros de rede das fases α'' para a amostra 39HR e 39H.. O aumento dos parâmetros b, c e ' γ ' indicam uma maior solubilização de elementos de liga na fase α'' . Visto que a microestrutura da amostra 39H apresentava homogeneidade química, há a possibilidade de ter havido partição de Nb e Zr durante o processo de laminação à quente. Novamente, de acordo com o diagrama de Udovskii [64], a amostra 39H foi laminada no campo de estabilidade da fase γ , sendo inesperada a formação de fase α . Esse fenômeno pode ter ocorrido pela formação de fase secundária rica em Nb e Zr, que localmente, reduziria a quantidade de elementos de liga, possibilitando o retorna da fase γ para a fase α .

Mesmo com a variação significativa entre os parâmetros, especialmente no ângulo ' γ ' , o volume específico para a célula da fase α'' sofreu pouca variação (0,06%).

Tabela 4.12 – Parâmetros de rede para as fases α''_{39H} , α''_{39HR} .

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α''_{39H}	2,874	5,773	5,005	91,487	83,013
α''_{39HR}	2,825	5,865	5,056	93,094	83,064

A Figura 4.48 exibe as micrografias eletrônicas para as amostras 66HR e 93HR. A principal alteração morfológica entre as condições H e HR para essas ligas foi o desaparecimento da estrutura de subgrãos.

Para a amostra 66HR, a vizinhança das fases secundárias mostra depressões condizentes com ataque excessivo, considerando que os tempos de ataque químico foram os mesmos para as condições H e HR, pode ter havido um empobrecimento de elementos de liga nas proximidades da fase secundária.

A amostra 93H teve sua resistência ao ataque químico aumentada, pois mesmo com tempos superiores de ataque, não foi possível obter um bom contraste nos contornos de grão sem danificara a fase secundária.

Figura 4.48 – Micrografia eletrônica para a amostra a) 66HR e b) 93HR.

A elevação da resistência à corrosão é um dos efeitos associados tanto ao Nb como ao Zr [11], no entanto, o efeito do Nb é maior que o do Zr. O aumento na resistência à corrosão da amostra 93HR, associado com os resultados das demais amostras mostra a existência de um domo de imiscibilidade à temperaturas próxima à 750°C (temperatura de laminação) entre as composições com menor teor de Nb.

A Figura 4.49a) mostra os difratogramas sobrepostos das amostras 66H e 66HR e a Figura 4.49b) os difratogramas sobrepostos para as amostras 93H e 93HR. Na Figura 4.49a), pode-se ver que o pico (110) da fase γ tornou-se mais intenso, 'abrindo' lateralmente o dubleto da fase γ^0 , a razão entre as frações volumétricas (γ^0/γ) passa a 2,33.

Na Figura 4.49b) nota-se o estreitamento do pico (110) e um alargamento do pico (200) em relação ao da amostra 93H. O deslocamento apresentado pelos picos da fase γ não consiste com um simples aumento dos parâmetro de rede, especialmente o deslocamento/alargamento do pico (200), logo foi percebido que havia ocorrido uma transformação parcial da fase γ na fase γ^0 . A razão das frações volumétricas γ^0/γ é estimada em apenas 0,09 (9%).

Figura 4.49 – a) Intervalo de 2θ variando de 34° a 38° para o difratograma da amostra 66HR sobreposto ao da amostra 66H, e b) Intervalo de 2θ variando de 35° a 54° para o difratograma da amostra 93HR sobreposto ao da amostra 93H.

A Tabela 4.13 mostra os parâmetro de rede calculados para as fases γ e γ^0 nas amostras 66H, 66HR, 93H e 93HR, assim como a relação c/a (tetragonalidade) para as fases γ^0 presentes nas amostras estudadas.

Como mostrado na literatura [62], a tetragonalidade é função da quantidade de soluto na matriz da fase γ antes da transformação. Yakel, previu a tetragonalidade ideal em $\sim 1,41$ [65] para a liga U-7,5Nb-2,5Zr. Pela Tabela 4.13 observa-se que a tetragonalidade (a/c) aumenta para a amostra 66HR em relação à amostra 66H, esse fato deve-se à redistribuição de soluto na matriz γ na

temperatura de laminação, que indica um empobrecimento em Nb e Zr.

Tabela 4.13– Parâmetros de rede para as fases γ e γ^0 nas amostras 66HR e 93HR

Fase	a (Å)	c (Å)	a/c	Volume (Å ³)
γ_{66H}	3,554	-	-	44,890
γ_{66HR}	3,552	-	-	44,815
γ^0_{66H}	5,095	3,496	1,457	90,753
γ^0_{66HR}	5,095	3,546	1,437	92,051
γ_{93H}	3,472	-	-	41,085
γ_{93HR}	3,483	-	-	42,253
γ^0_{93HR}	5,052	3,502	1,443	89,381

4.4.2 CONDIÇÃO HA (39HA, 66HA E 93 HA)

Após a conformação mecânica, é comum realizar um recozimento para alívio de tensões e dissolução de fases secundárias. É comum a precipitação de fases secundárias durante a laminação a quente de algumas ligas metálicas.

Os recozimentos realizados em ligas de U são feitos em temperaturas próximas à de laminação utilizada, no entanto, os trabalhos de Burkes [51] e Ghoshal [11] relatam longos tempos, 24h, de tratamento térmico. Os tempos elevados são consequência dos baixos coeficientes de difusão dos elementos de liga na matriz γ . Para reduzir esses tempos a “tempos praticáveis”, escolheu-se utilizar a mesma temperatura de homogeneização e o tempo de 2h para o recozimento final.

A Figura 4.50 mostra as microestruturas das amostras 39HA, 66HA e 93HA respectivamente. Percebe-se que a tendência de orientação na amostra 39HA é menor que na amostra 39HR, o que pode indicar que o tratamento térmico final enfraqueceu a textura impressa pela laminação. A quantidade de fase secundária também aumentou em comparação à condição anterior. Em todas as amostras também é perceptível o crescimento de grão, fato esperado devido à elevada temperatura do tratamento térmico.

Figura 4.50 – Micrografias óticas para as ligas 39, 66 e 93. Amostras na condição homogeneizada e laminada a quente e recozida a 1000°C por 2h. a) e b) 39HA , c) e d) 66 HA e e) e f) 93 HA.

A Figura 4.51 mostra a micrografia eletrônica para a amostra 39HA. É possível notar ainda uma região mais pobre em elementos de liga, no entanto essa região agora também aparece com as células assim o resto do material. A completa transformação do material em martensita celular mostra que o recozimento final ainda promoveu redistribuição de elementos de liga, o que possibilitou a transformação da região mais pobre em elementos de liga. Essa hipótese pode ser apoiada pela Figura 4.52 que mostra duas medidas de EDS, a primeira para uma área não

transformada da amostra 39HR e a segunda para uma área em baixo relevo da amostra 39HA. Ambas imagens mostram que tendência da fase mais pobre em ser alinhada com TD foi reduzida de modo que a parte alongada dessa concentra-se nos contornos de grão.

Figura 4.51 – Micrografias eletrônicas para a amostra 39HA. a)750x b)1500x.

Figura 4.52 – Medidas de EDS para as fases secundárias ricas em U nas amostras a) 39HR e b)39HA

A Figura 4.53 mostra os difratogramas das amostras 39H, 39HR e 39HA sobrepostos para fins de comparação. Nota-se que as intensidades relativas dos picos $(020)_{\alpha''}$, $(\bar{1}10)_{\alpha''}$, $(110)_{\alpha''}$, $(\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha''}$ e $(111)_{\alpha''}$ têm uma redução de intensidade em relação aos mesmos picos na amostra 39HR, resultado que condiz com a redução da tendência de textura exibida microestrutura da amostra 39HA. O deslocamento para ângulos menores apresentado pelos picos indica expansão nos parâmetros de rede.

A Tabela 4.13 mostra os parâmetro de rede para a fase α'' nas amostras 39H, 39HR e 39HA. Assim como esperado, há uma expansão nos parâmetros de rede da fase α'' na amostra 39HA. O resultado do cálculo é condizente também com o 'desaparecimento' da fase γ , o que forçaria à fase α'' a dissolver mais elementos de liga.

Figura 4.53 – Intervalo de 2θ variando de 30° a 42° para o difratograma das amostras 39H, 39HR e 39HA.

Tabela 4.14 – Parâmetros de rede para as fases α''_{39H} , α''_{39HR} e α''_{39HA} .

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Volume (Å ³)
α''_{39H}	2,874	5,773	5,005	91,487	83,013
α''_{39HR}	2,825	5,865	5,056	93,094	83,064
α''_{39HA}	2,853	5,924	5,056	93,160	85,322

A Figura 4.54a) mostra o intervalo de 2θ variando de 34° a 38° para o difratograma da amostra 66HA sobreposto aos das amostras 66H e 66HR, e a Figura 4.54b) mostra intervalo de 2θ variando de 35° a 54° para o difratograma da amostra 93HA sobreposto ao das amostras 93H e 93HR.

Pelos difratogramas, nota-se que as estruturas das amostras 66HA e 93HA diferem das estruturas das amostras 66HR e 93HR. A amostra 66HA tem estrutura γ não exibindo a presença de outras fases ricas em U enquanto a amostra 93HA exibe apenas fase γ^0 .

O deslocamento “para frente” do pico $(110)_\gamma$ na amostra 66HA indica uma contração no parâmetro de rede enquanto o difratograma da amostra 93HA, que tem a menor largura à meia linha entre as fases da linha H, indica um baixo nível de micro-tensão associada à fase γ^0 na liga 93.

Figura 4.54 – a) Intervalo de 2 θ variando de 34° a 38° para o difratograma da amostra 66HR sobreposto ao da amostra 66H e 66HR, e b) Intervalo de 2 θ variando de 35° a 38° para o difratograma da amostra 93HR sobreposto ao da amostra 93H e 93HR.

A Tabela 4.15 mostra os parâmetros de rede calculados a partir dos difratogramas das amostras 66HA e 93HA. Confirma-se que houve contração no parâmetro de rede da fase γ da amostra 66HA e que a tetragonalidade na fase γ^0 da amostra 93HA aproxima-se do ideal 1,414.

Tabela 4.15 – Parâmetros de rede para as fases γ e γ^0 nas amostras 66HA e 93HA

Fase	a (Å)	c (Å)	a/c	Volume (Å ³)
γ_{66HA}	3,543	-	-	44,474
γ^0_{93HA}	5,053	3,579	1,412	91,382

A evolução dos parâmetros de rede dever ser analisada em conjunto com a evolução microestrutural. A quantidade das fases ricas em Nb e Zr varia entre as condições e entre as amostras. A Figura 4.55 mostra a evolução da fração de área das fases ricas em Nb e Zr para as amostras da linha H. As medições da fração de área foram realizados vi estereologia quantitativa dada a impossibilidade de detectar essas fases através de DRX. As frações de área da fase rica em Nb e Zr aumentam com o evoluir das condições, no entanto, os níveis de crescimento são diferentes para cada liga. O aumento das frações de área sugere que o sistema U-Nb-Zr possui um domo de imiscibilidade estável em todas a composições analisadas a temperaturas superiores a 1000°C.

O aumento na quantidade de fases secundárias implica diretamente no empobrecimento da matriz rica em urânio. O empobrecimento das matrizes pode levar a transformações indesejadas como a reversão da fase γ em fase α'' . Analisando as quantidades de fase entre as amostras da condição HA, nota-se que a amostra 66HA está com a maior quantidade de fases secundárias. O aumento nas frações volumétricas das fases ricas em Nb e Zr também auxilia na compreensão das mudanças nos parâmetros de rede.

Com a dissolução das fases secundárias ricas em U, seria esperado que os parâmetros de rede expandissem, no entanto, os parâmetros da fase gama em todas as ligas decresce. Esse fato acontece devido à maior quantidade de partículas de fase ricas em Nb e Zr, mostrando que, ao contrário do que se espera, a matriz empobrece em urânio

Figura 4.55 – Fração de área para as partículas de fase ricas em Nb e Zr para as amostras da linha H.

O maior empobrecimento em elementos de liga na matriz, para a rota C, ocorreu para a liga 39, pois a mesma mostra a maior fração de área dessas fases secundárias. Esse fato auxilia a explicar a diferença entre as microestruturas das amostras 39CA e 39HA. Sendo a matriz de U da amostra derivada do bruto de fusão mais pobre em elementos de liga, essa não estava 'super saturada' o suficiente para sofrer a transformação para martensita celular, transformando-se assim em martensita acicular.

4.4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS DA ROTA H

As amostras na condição HR são as utilizadas para confecção de cernes de elementos combustíveis. Conhecer as propriedades mecânicas dessa condição torna-se fundamental para compreender e dimensionar as aplicações das ligas. As amostras na condição HA são uma alternativa às da condição HR, pois apresentam microestruturas mais próximas do equilíbrio.

A Figura 4.56 mostra a evolução das medidas de dureza para as amostras nas condições C, H, HR e HA. A condição C foi mostrada apenas para fins de comparação. Pode-se notar que há uma redução das durezas com a evolução das condições 'C' para 'H' e um leve endurecimento entre as condições 'H' e 'HR'. A redução inicial na dureza deve-se às transformações de fase assim como a quantidade das fases presentes, os endurecimentos subsequentes estão associados não só com as fases presentes, mas com o endurecimento por refino de grão e endurecimento por solução sólida da

matriz.

O endurecimento relativo nas amostras 93H para 93HR e 39H para 39HR é de ~5%, o endurecimento relativo para na amostras 66H para 66HR é de 15%.

A maior quantidade de fase γ^0 nas amostras 66HR e 93HR poderia explicar o endurecimento, no entanto, se o endurecimento for causado somente por isso, a redução da dureza seria inconsistente na transição entre as condições C e H, pois a quantidade de fase γ^0 .

Um fato importante é que mesmo com as transformações microestruturais, pelas medidas de dureza não seria possível diferir as amostras da linha H. Considerado o erro das medidas, especialmente com relação às ligas 39 e 93, as amostras H, HR e HA seriam iguais.

A liga 66, como já mostrado na Figura 4.54, sofre um severo empobrecimento em Nb e Zr na matriz através da precipitação de partículas de fase rica em Nb e Zr, fato que justifica a maior redução de dureza comparado às ligas 39 e 93 e a maior variação nas condições H, HR e HA.

Figura 4.56 – Comparação entre as durezas médias para as amostras nas condições C, H, HR e HA.

O dobramento simples foi realizado baseado nas instruções da norma ASTM E290. O objetivo do teste normatizado é verificar a ductilidade de materiais metálicos tentando dobrá-los em U e verificando a ocorrência de fraturas região dobrada.

Dado que nenhuma amostra completou a curvatura de meio U, utilizou-se o ângulo crítico de dobramento e o ângulo residual de dobramento como parâmetros comparativos entre as amostras e condições. Devido à geometria inconveniente (calota elipsoide) das amostras C e H, não foi possível retirar amostras para o dobramento dessas condições, logo somente as condições CR, CA, HR e HA foram testadas.

A Tabela 4.15 mostra os ângulos críticos de dobramento (ϕ_{max}), os ângulos de dobramento (ϕ_r) residual e as fases ricas em U presentes nas amostras da linha H.

De acordo com a norma ASTM E290, os ângulos residuais de dobramento (ϕ_r) são medidos em relação à forma inicial do material, de modo que 180° corresponde ao material reto, antes do dobramento, e 0° corresponderia ao 'U' perfeito. O ângulo crítico de dobramento ($\phi_{\max}$) corresponde ao ângulo no qual o material sofreu completa ruptura. Considerando ϕ_r uma medida de plasticidade, pode-se associar $\phi_{\max}$ com uma medida de elasticidade.

É notório que as amostras das ligas 66 e 93 na condição HR tem maior ângulo crítico de dobramento assim como os ângulos residuais são iguais a 180° para todas as amostras da linha H.

A perda de plasticidade entre as condições HR e HA é inesperada pois a última, de modo geral é a mais macia, o que nos leva a conclusão que não podemos correlacionar dureza com plasticidade nas ligas U-Nb-Zr.

A liga 39 é a única que apresenta elevação do ângulo crítico de dobramento. Esse fato pode estar associado com o enfraquecimento da textura cristalográfica, dado que o teste de dobramento simples é sensível à essa propriedade.

É importante também lembrar as fases presentes no material dado que o o comportamento mecânico do material está intrinsecamente ligado às mesmas. Novamente, na liga 39, a transformação da fase γ em fase α''_{cel} deveria ter acarretado em perda de elasticidade, mas o observado através do ângulo crítico de dobramento é que a essa propriedade aumenta em relação à condição anterior.

A redução no ângulo crítico de dobramento da amostra 93HA seria esperada devido à presença única da fase γ^0 , mas a redução no ângulo crítico de dobramento da amostra 66HA não, já que a fase γ^0 é eliminada.

Tabela 4.16 – Ângulos crítico de dobramento ($\phi_{\max}$), ângulos de dobramento residuais (ϕ_r) e fases presentes para as amostras da linha H.

Amostra	$\phi_{\max}$	ϕ_r	Fases
39HR	33,69°	180°	$\alpha''_{\text{cel}} + \gamma$
39HA	41,06°	180°	α''_{cel}
66HR	29,06°	180°	$\gamma + \gamma^0$
66HA	21,37°	180°	γ
93HR	50,93°	180°	$\gamma + \gamma^0$
93HA	39,93°	180°	γ^0

Para que os ângulos de dobramento sejam compreendidos, é necessário observar os perfis de fratura das amostras dobradas. A Figura 4.57 mostra o perfil de fratura para a amostra 39HR. Para essa amostra em específico, optou-se por realizar o registro através de MEV.

Na Figura 4.57a) nota-se que a fratura 'caminhou' à exatamente 90° em relação ao eixo

horizontal da amostra e que os 'contornos de célula' foram percorridos pela fratura, demonstrando que as células foram separadas e não clivadas durante a propagação da fratura. As células próximas à fratura não aparentam ter distorções geradas por processo de deformação, indicando novamente que a deformação foi completamente elástica até a ruptura.

A Figura 4.57b) mostra a mesma região no contraste BSE. A imagem mostra alguns grãos com tom mais claro que os demais, pode-se notar grãos claros nas partes superior e inferior assim como 'pedaços' de grão mais claro ao longo das fraturas. Para compreender esse fenômeno é necessário lembrar que os detectores BSE não são sensíveis à massa atômica e à orientação dos átomos na rede cristalina. Dependendo da orientação dos cristais em relação ao feixe de elétrons, pode haver ocorrer o fenômeno de interferência construtiva ou destrutiva, esse princípio é o mesmo utilizado na difração de elétrons retroespalhados.

O processo de dobramento é uma combinação de tração e compressão [50], de modo uma região da amostra é tracionada enquanto a outra é comprimida durante o processo. Pouco se conhece sobre os mecanismos de deformação em materiais de estrutura monoclinica, no entanto, crê-se que os mesmos deformam-se predominantemente por maclação [nitinol]. A maclação nada mais é que a reorientação do cristal, em torno de um plano e direção definidos, de modo a acomodar melhor o esforço mecânico. Desse modo, pode-se inferir que devido à textura preexistente na amostra 39HR, o processo de dobramento favoreceu a reorientação dos cristais nos grãos com maior tensão aplicada, de modo que os mesmos adquiriram tons mais claros. O mesmo pode-se inferir da região central, onde os grãos se reorientaram e, pela interferência destrutiva no feixe, adquiriram tons mais menos claros.

Figura 4.57 – a) Perfil de fratura para a amostra 39HR no contraste SE. b) Perfil de fratura para a amostra 39HR, contraste BSE.

A Figura 4.58 mostra o perfil de fratura para a amostra 39HA. Como a diferença entre os grãos no contraste BSE não foi notada, preferiu-se mostrar esse perfil como imagem de microscopia ótica. A estrutura celular da microestrutura ainda é fortemente notada e os grãos não mostram sinais de deformação plástica reforçando a ideia que toda a deformação sofrida pelo material foi recuperada elasticamente.

Figura 4.58 – Perfil de fratura obtido por microscopia ótica para a amostra 39HA.

Para compreender melhor o processo de fratura nas amostras 39HR e 3HA é necessário observar também superfícies de fratura para ambas amostras. A Figura 4.59 mostra as fractografias para as amostras 39HR e 39HA. A parte inferior de ambas imagens corresponde à região próxima à extremidade da porção tracionada durante o dobramento. Em ambas imagens é possível notar que a propagação das fraturas ocorreu através do crescimento e coalescência de 'dimples'.

A fractografia da amostra 39HR exibe 'dimples' de diferentes tamanhos, em especial é possível notar um alongado (detalhe marcado na Figura 4.59a)) com o sentido de tração. Através de medidas estereológicas, nota-se que o tamanho dos dimples menores corresponde ao tamanho médio das células de martensita observadas na microestrutura.

Figura 4.59 – Fractografias para as amostras a) 39HR e b)39HA . Imagens com contraste BSE.

Os perfis de fratura das ligas 66 e 93 possibilitam visualizar o comportamento mecânico de

ligas com diferentes proporções das fases γ e γ^0 . A Figura 4.60 mostra os perfis de fratura para as amostras 66HR e 93HR. A amostra 66HR possui as fases γ e γ^0 na proporção $\gamma^0/\gamma = 2,23$ de modo que a maior parte do comportamento mecânico dessa amostra será de responsabilidade da fase γ^0 . O perfil de fratura para a amostra 66H mostra que a propagação da trinca rasgou os grãos no caminho da mesma. A ausência de bandas de deformação ao longo da fratura indica pouco ou nenhum acionamento de sistemas de deslizamento. A parte inferior da imagem, correspondente à parte tracionada durante o dobramento, mostra-se reta, sem resquícios de deformação plástica.

Na imagem para a amostra 93HR é notório que as pontas inferior (tracionada – $22,2^\circ$) e superior (comprimida – $7,1^\circ$) da fratura têm leves deformações plásticas que não foram percebidas ao reunir as peças após o dobramento. O caráter da fratura também é intragranular, com o caminho da trinca rasgando os grãos durante a propagação. A presença dessas pequenas deformações plásticas associada com o empobrecimento da matriz metálica mostra que combinações das fases γ e γ^0 podem apresentar plasticidade dependendo dos teores de Nb e Zr dissolvidos nas mesmas.

Os destaques nas imagens da Figura 4.60 apontam para as partículas de fase rica Nb e Zr. Pode-se notar que os mesmos desviaram levemente as fraturas de seus caminhos originais, atuando como pontos para bifurcação da fratura.

A Figura 4.61 mostra as fractografias para as amostras 66HR em contraste SE e 93HR em contraste BSE. A imagem para a amostra 66HR confirma que a fase rica em Nb e Zr atua como ponto para bifurcação da fratura como apontado no detalhe.

A imagem para a amostra 93HR possibilita ver com maior clareza que o mecanismo de nucleação para a fratura nesses materiais é frágil, de modo que pode-se escrever a seguinte sequência para a falha para a condição HR:

- 1 – Fase_{Nb-Zr} fratura de modo frágil.
- 2 – A fratura da fase secundária propaga-se para a matriz de U
- 3 – A fratura cresce de modo intragranular.

Figura 4.60 – Perfis de fratura para a amostra a) 66HR e b) 93HR.

Figura 4.61 – Fractografias para as amostras 66HR e 93HR respectivamente.

A Figura 4.62 mostra os perfis de fratura para as amostras 66HA e 93HA. A amostra 66HA

possui apenas fase γ como fase rica em U. Nota-se novamente que a parte inferior (tracionada) é reta, não apresentando deformação plástica residual. Para melhor visualização, a imagem correspondente ao perfil de fratura da amostra 66HA foi excessivamente processada com filtro de nitidez. Após o processamento, tornou-se mais facilmente visível no perfil de fratura da amostra 66HA, em alguns grãos da borda e nos grãos rasgados pela fratura, linhas que restringem-se ao grãos e mudam de direção de acordo com os grãos.

Essas linhas não são consistentes com bandas de deformação devido o fato de serem perfeitamente retas, esse fato leva a crer que essas linhas tratam-se contornos de macla.

As mesmas linhas podem ser visualizadas no perfil de fratura da amostra 93HA, no entanto, diferente da amostra 66HA, as linhas preenchem apenas parte dos grãos onde aparecem. Um fato importante é observar que a ponta da fratura da amostra 93HA mostra plasticidade real, sendo levemente curvada para cima ($5,7^\circ$), o que indica que a fase γ^0 tem alguma plasticidade.

As superfícies de fratura para as amostras 66HA e 93HA estão mostradas na Figura 4.63. Os destaques na fractografia da amostra 66HA mostram participação da fase secundária como sítio para nucleação de novas fraturas, assim como ocorrido na amostra 66HR. Através de medidas de EDS, é possível notar que as fases secundárias mostram um maior teor de U na amostra 66HA em relação à condição anterior. Na amostra 93HA é possível notar também que as fases ricas em Nb e Zr atuam na nucleação de novas fraturas é possível notar também a presença de áreas lisas características de clivagem.

Figura 4.62 – Perfis de fratura para a amostra 66HA e 93HA respectivamente.

Figura 4.63– Fractografias para as amostras a) 66HA e b) 93HA.

4.5 – ANÁLISE DE ESTABILIDADE DAS FASES RETIDAS DURANTE O PROCESSAMENTO CONVENCIONAL “HR”

4.5.1 – ANÁLISE POR DSC.

Uma das maiores preocupações no design de um combustível nuclear é a estabilidade dimensional do mesmo durante a operação em reator. Uma das maneiras de avaliar a estabilidade dimensional é através da estabilidade das fases presentes no material. Naturalmente outros fatores são importantes nesse quesito (em particular, inchamento pela formação de bolhas de gases de fissão), a presente seção não trata desse fenômeno.

O processamento convencional (tratamento térmico seguido de laminação à quente com ou sem uma etapa de recozimento subsequente) é a condição que mais se aproxima da condição candidata para aplicação, logo essa seção será focada nas condições HR e HA.

As transformações de fase podem ser avaliadas através de métodos de análise térmica como DSC e dilatometria. A Figura 4.64 mostra as curvas de aquecimento para a análise de DSC das amostras 39HR, 66HR e 93HR.

Para compreender a curva correspondente à amostra 39HR é necessário lembrar que sua microestrutura pós-processamento apresenta duas fases: $\alpha''_{\text{cel}} + \alpha$. A fase α''_{cel} forma-se a partir da fase γ pelo resfriamento rápido desde a temperatura de fim de laminação, semelhante à tempera dos aços, resultando em uma martensita em matriz de γ retida, ambas as fases supersaturadas em nióbio e zircônio. A primeira etapa da curva, em que o material absorve energia, pode ser comparada à um revenimento por analogia, nessa etapa a martensita celular formada dá espaço a fases mais estáveis, presumidamente a fase α' e γ supersaturada, como é comum em ligas U-Nb-Zr envelhecidas em temperaturas próximas a 300°C [31]. A segunda etapa é caracterizada por um aquecimento seguido de uma série de picos exotérmicos, caracterizando um processo enantiotrópico de dissolução, provavelmente da fase γ supersaturada em α e γ_2 . A segunda etapa finda-se com uma transformação fortemente endotérmica seguida de um patamar entre 660°C e 750°C. Acima de 750°C, a curva não indica mais sinais de transformação, tendo o material provavelmente revertido completamente à fase γ .

Na curva corresponde à amostra 66HR nota-se que a mesma possui uma mudança na linha de base próxima a 375°C seguido por um novo patamar linear, finalizando-se em uma reação endotérmica. Após a reação endotérmica, a curva não mostra nenhum desvio, novamente sugerindo que o material reverteu à fase γ .

Finalmente, as mesmas transformações são observadas, mas com tendências que indicam que transformações de fase mais suaves que na amostra 39HR. No entanto é possível notar

variações nas linhas de base encerrando-se novamente com uma reação endotérmica. A Tabela 4.16 lista as temperaturas de início da reação endotérmica para cada amostra.

Figura 4.64 – Curvas de aquecimento de DSC para as amostras na condição HR.

Tabela 4.17– Temperatura início da reação endotérmica.

Amostra	Temperatura (°C)
93HR	565,2
66HR	586,3
39HR	624,7

As amostras foram analisadas por DRX e MEV após a realização do ensaio de DSC. A Figura 4.65 mostra os espectros de DRX obtidos. Nota-se que a amostra 39HR apresentou fase α' , já o espectro da amostra 66HR mostra a fase α'' , enquanto que o espectro de difração para a amostra 93HR evidencia apenas a presença de fase γ . Os espectros de DRX mostram que os teores de Nb e Zr presentes em cada liga tem influência direta sobre a fase retida após o DSC: quanto mais Zr, mais “metaestável” se torna a microestrutura após o ciclo de DSC.

A amostra 93HR apresentou apenas o pico da fase γ após o DSC (taxa de resfriamento de 10°C/min), o que mostra que essa taxa de resfriamento é suficiente para manter a fase γ até a temperatura ambiente. A amostra 93HA original apresentou fase γ_0 após o resfriamento súbito. Essa condição é semelhante à amostra no estado após o DSC. Esse resultado pode indicar que a fase γ_0 pode ter sido formada devido às tensões de compressão do resfriamento súbito.

Figura 4.65 – Espectros de DRX para as amostras 39HR, 66HR e 93HR submetidas ao ciclo de DSC.

A Figura 4.66 exibe as microestruturas das amostras 39HR, 66HR e 93HR submetidas ao ciclo de DSC. A morfologia acicular presente na imagem da amostra 39HR (Figura 4.66a) confirma a presença da fase α' (o espectro é muito semelhante ao da fase α , a diferenciação entre as duas tem que ser feita por morfologia). Na Figura 4.66b é possível visualizar as paredes das células de fase α'' em formação e na Figura 4.66c, apenas a presença de grãos equiaxiais de fase γ com partículas de fase rica em Nb e Zr.

Figura 4.66 – Micrografias eletrônicas para as amostras a) 39HR, b) 66HR e c) 93HR submetidas ao ciclo de DSC.

4.5.2 – CALORIMETRIA DE QUEDA LIVRE (*DROP CALORIMETRY*)

As medições de calorimetria de queda livre “*drop-calorimetry*” foram realizadas para se ter uma melhor compreensão das transformações de fase, pois essa técnica permite realizar ensaios isotérmicos, propiciando a análise das microestruturas. A entalpia de aquecimento foi calculada utilizando-se um padrão de safira lançado no forno antes de cada medida. A amostra foi resfriada a uma taxa controlada de 10°C/min após o ensaio e não apresentou sinais indicativos de transformações de fases na curva do termopar após a retirada da amostra do forno, logo é possível afirmar que as fases formadas durante o período de repouso da amostras no forno do calorímetro “*drop*” não foram alteradas pelo resfriamento posterior ao desligamento do mesmo.

Os resultados para a diferença de entalpia no aquecimento em função da temperatura estão mostrados na Figura 4.67. É possível notar que, após 525K, há uma transformação de fases de primeira ordem (caracterizada por um salto na curva) e em 675K há uma transformação de segunda ordem (caracterizada por uma mudança de inclinação na curva). A curva da Figura 4.65 permitiu o cálculo da capacidade térmica a pressão constante (C_p) através de ajustes lineares dos pontos em três segmentos distintos até 830 K e dos pontos acima de 830K por um polinômio de grau 2. A equação 4.4 corresponde à reta ajustada para o cálculo da variação de entalpia entre 483 K e 525 K, a equação 4.5 a reta ajustada para o intervalo entre 530 K e 623 K e a equação 4.6 o polinômio de segundo grau para o intervalo entre 650K e 1023K mostram os coeficientes para o cálculo da variação de entalpia em J/mol.

$$\Delta H_{T-298K} = 1,92 T - 49,49 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

$$\Delta H_{T-298K} = 1,64 T + 232,10 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$\Delta H_{T-298K} = 0,011 T^2 - 15,45 T + 7118,43 \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Figura 4.67 – Curva para a entalpia de aquecimento da amostra 93HR medida por calorimetria “drop”.

4.5.3 – ANÁLISE DA CURVA DO TERMOPAR DURANTE O ENSAIO .

A Figura 4.68 mostra o termograma (heat flow) para as amostras entre 483K e 503K. Os pontos correspondem à entalpia calculada no drop da amostra e seus valores podem ser lidos diretamente. A curva da amostra a 523K é a única a mostrar uma variação significativa no termograma, iniciando-se com uma reação endotérmica 1293s (21.55 min) após o drop e finalizando-se exotermicamente 504s (8,4 min) depois. Logo após a o fim da reação endotérmica, a curva do “heat flow” adquire uma tendencia endotérmica até o fim do experimento.

Figura 4.68 – Termograma (*Heat flow*) para as análises de calorimetria de queda livre das amostras tratadas a 483K, 503K e 523K.

Após a retirada do forno, as amostras mostraram ter passado pela transformação $\gamma \rightarrow \gamma_0$. Esse fato foi observado nos padrões de DRX, exibidos na Figura 4.69, realizados nas amostras após o ensaio. O alargamento do pico $(110)_\gamma$ em direção a ângulos mais baixos, assim como a mudança de posição do pico $(200)_\gamma$ e a geminação no mesmo são condizentes com a transformação acima citada. A amostra de 523K apresentou a maior quantidade de fase γ_0 , exibindo completa geminação do pico $(220)_{\gamma_0}$. A maior quantidade dessa fase é condizente com o caráter térmico da formação da fase γ_0 [31].

A Figura 4.70 mostra a micrografia eletrônica para a amostra retirada do forno após o “drop” a 210°C. O contraste por elétrons retroespalhados não revelou a presença de mais de uma fase rica em U, o que é esperado devido a transformação $\gamma \rightarrow \gamma^0$.

Para explicar esse resultados podemos assumir que o estado (de equilíbrio metastável) das amostras seria γ^0 , mas a formação dessa fase seria suprimida devido às tensões residuais introduzidas na têmpera a partir da temperatura de laminação. No aquecimento posterior essas tensões são aliviadas, resultando na formação de quantidades crescentes dessa fase, inicialmente a transformação é lenta e atinge pequena fração volumétrica da matriz, assim nenhum sinal é observado no termograma. A 523K, entretanto, a energia térmica e a fração volumétrica são altas o suficiente para que o sinal seja observado no termograma.

Figura 4.69 – Padrões de DRX para as amostras do segmento 1 após o DROP.

Figura 4.70 – Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria de queda livre a 483K.

Desvios na linha de base da equação da entalpia indicam transformação rápidas (ocorridas dentro do intervalo de queda da amostra), desse modo, os pontos correspondentes à 651K e 676K mostram-se deslocados acima em relação à curva indicando a presença de transformações exotérmicas. Outra possibilidade para o uso da calorimetria “drop” é envelhecer a amostra na temperatura de análise, permitindo acompanhar reações lentas através do “heat flow”.

A Figura 4.71 mostra os termogramas para as amostras de 529K a 621K. As curvas de 529K e 621K são as únicas a mostrar alguma variação significativa nessa faixa. Após 3114s (51,9 min) do drop, a curva da amostra submetida ao “drop” a 529K desvia-se da linha de base adquirindo um comportamento “endotérmico”, que pode ser notado pelo afastamento da linha tracejada da grade de leitura na Figura 4.71. As demais curvas, com exceção da curva para a amostra submetida ao “drop” à 621K, não mostram eventos significantes, o que pode indicar que a transformação observada a 529K pode ter ocorrido “dentro” do “drop”. A curva da amostra a 621K mostra duas reações sendo a primeira endotérmica, iniciando-se 410s (6,8 min) após o “drop” e finalizando-se 665s depois (11 min após o início da reação) , seguida por uma transformação exotérmica que finaliza-se 1304s (21,7 min) depois.

Figura 4.71 - Termograma para as amostras de 529K a 621K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.

A Figura 4.72 mostra os padrões de DRX para as amostras entre 529K e 621K. Nas temperaturas mais baixas desse segmento é possível visualizar o pico $(220)_{\gamma_0}$ já completamente dissociado do pico $(200)_{\gamma}$. É possível notar também o crescimento progressivo dos picos $(110)_{\alpha''}$ e $(111)_{\alpha''}$ assim como o alargamento e divisão dos picos $(111)_{\gamma_0}$ e $(200)_{\gamma_0}$ com o “surgimento” dos picos $(021)/(002)_{\alpha''}$. Dados os estudos de Zhang [31] e os resultados obtidos nesse trabalho, pode-se afirmar que esse trecho é caracterizado pela transformação da fase γ nas fases γ_0 e α'' seguindo a ordem $\gamma \rightarrow \gamma_0 \rightarrow \alpha''$. A Figura 4.73 exibe a microestrutura observada através de contraste BSE para a amostra submetida à calorimetria de queda livre a 601K. Pode notar-se que mesmo nesse estágio de transformação, a microestrutura não exibe mudanças significativas.

Figura 4.72 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 2 após ensaio de calorimetria de queda livre.

Figura 4.73– Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria de queda livre a 601K.

A Figura 4.74 mostra as curvas para as amostras submetidas à calorimetria de queda livre entre 651K e 697K. Todas as curvas mostram eventos térmicos. Na curva para a amostra de 651K há o início de uma reação endotérmica 9261s (154,35 min) após a queda. Na curva de 676K é possível notar um trecho com flutuações de caráter exotérmico iniciando-se 1037s (17,3 min) após a queda e finalizando-se 7179s (119,65 min) depois. A curva para a amostra de 697K mostra uma transformação exotérmica iniciando-se na queda e terminando após 6463s (107,7 min) depois.

Figura 4.74 – Termograma para as amostras de 651K a 697K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.

A Figura 4.75 mostra os padrões de DRX para as amostras submetidas ao ensaio de calorimetria de queda livre entre 651K a 697K. O difratograma da amostra de 651K mostra uma pequena quantidade de fase γ através do pico $(110)_\gamma$ enquanto os demais padrões exibem apenas picos para a fase α'' . Os padrões de difração mostram que esse trecho é caracterizado pela transformação direta $\gamma \rightarrow \alpha''$. A Figura 4.76 mostra a microestrutura da amostra submetida ao ensaio a 676K. É possível ver que a microestrutura sofreu alterações, mostrando fase α'' em forma celular orientada.

Figura 4.75 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 3 após o DROP.

Figura 4.76 – Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria de queda livre a 676K.

Os resultados acima nos permitem diferenciar microestruturalmente a fase α'' formada a baixas temperaturas, da formada nesse estágio. A fase α'' formada em temperatura mais baixa,

derivada da fase γ_0 , teria caráter térmico, ou seja, a transformação depende do tempo e da temperatura, e não apresenta modificação microestrutural enquanto a fase formada em temperatura mais elevada tem caráter atérmico, onde a fração de fase γ transformada em fase α depende essencialmente da temperatura. Os resultados parecem indicar que a máxima temperatura em que γ^0 é observada correlaciona com o início desse estágio, indicando que a mudança de mecanismo tem a ver com a substituição de γ_0 por γ .

A Figura 4.77 mostra as curvas para as amostras de 728K a 753K. A curva da amostra de 728K não mostra eventos significativos até próximo de 10458s (fora da escala do gráfico), onde há o início de uma reação endotérmica. As demais curvas mostram reações exotérmicas iniciando-se no “drop” e finalizando-se 3870s (64,5 min) e 2700s (45 min) após.

A Figura 4.78 mostra os padrões de DRX para as amostras submetidas ao “drop” entre 728K e 753K. Os padrões mostram a presença da fase α , caracterizada pelo tripleto $(110)_\alpha$, $(002)_\alpha$ e $(021)_\alpha$, e a presença de uma fase cúbica de corpo centrado (γ'). O alargamento dos picos de ambas as fases, em especial do pico $(111)_\alpha$ mostra que as fases estão com elevada microtensão. Esse segmento pode ser caracterizado pela transformação $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$, seguindo a ordem proposta por Djúrc[42] para a liga U-9%Nb.

Figura 4.77 – Termograma para as amostras de 728K a 753K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.

Figura 4.78 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 4 após o DROP.

A Figura 4.79 mostra as micrografias eletrônicas obtidas com contraste BSE para as amostras submetidas ao drop a 728K e 738K. A fase clara (α – rica em urânio) precipita-se nos contornos de grão enquanto a fase escura (γ' – rica em Nb e Zr) comporta-se como matriz e possui aspecto nebuloso.

Figura 4.79 – Micrografias eletrônicas das amostras submetidas à calorimetria *de queda livre* a a) 728K e b) 738K.

A Figura 4.80 mostra as curvas para as amostras de 780K a 880K. É possível visualizar o início de uma reação endotérmica na curva para a amostra de 780K 545s (9,08 min) após a queda. As curvas de 830K e 880K mostram reações exotérmicas, iniciando-se em 507s (8,45 min) e 356s (5,9 min) respectivamente após a queda. A curva de 880K apresenta também o fim da reação

6726s (112,1 min) após o início.

A Figura 4.81 mostra os padrões de DRX obtidos para as amostras de 780K a 880K. Todos os padrões de difração mostram a presença da fase α , no entanto o alargamento dos picos diminui com a elevação da temperatura, mostrando que a microtensão nessa fase é reduzida. O padrão para a amostra de 780K mostra duas fases cúbicas com elevada superposição, mas ainda perceptíveis devido à geminação do pico (110) de ambas. Seguindo a ordem proposta por Djurić [], os picos correspondem às fases γ' e γ_3 . Os demais padrões mostram apenas fase α e γ_3 . Esse segmento pode ser caracterizado pela transformação descontínua: $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_3$, onde essa fase α seria gerada pelas decomposições $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ e $\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma_3$.

A Figura 4.82 mostra as micrografias eletrônicas para as amostras submetidas ao ensaio de calorimetria de queda livre nas temperaturas de 780K, 830K e 880K. As imagens nas figuras 4.82a) e 4.82b) mostram que a formação do precipitado descontínuo $\alpha + \gamma_3$ inicia-se nos contornos de grão da fase γ_2 assim como nos contornos entre as fases γ' e α . Pode-se visualizar que a frente de crescimento do precipitado $\alpha + \gamma_3$ nos contorno de fase é menor que nos contornos γ'/γ' . Dado que a reação para a formação do precipitado descontínuo é $\gamma' \rightarrow \alpha + \gamma_3$, nos contornos de fase, o crescimento é “unilateral” enquanto nos contorno de grão, o crescimento ocorre em duas frentes.

Nas imagens das Figuras 4.82c) é visível que a precipitação descontínua se completou e não há mais sinais de fase γ' . A Figura 4.82d) mostra pequenas agulhas orientadas (fase α' possivelmente) no interior de regiões de fase α próximas à regiões apresentando maclações. O que indica que os esforços gerados pela transformação foram acomodados mecanicamente através da maclação da fase α . A imagens da Figura 4.82e) mostra que a precipitação finalizou-se, sendo a matriz metálica composta por grãos de fase α e um precipitado descontínuo $\alpha + \gamma_3$ com lamelas as lamelas de fase α já coalescidas. A Imagem da Figura 4.82f) mostra que algumas regiões da fase γ_3 estavam em processo de esferoidização.

Dado que a reação a 880K tem início e fim registrados no termograma da Figura 4.80, somado à baixa microtensão no reticulado mostrado na Figura 4.81 e o início da esferoidização da fase γ_3 , pode inferir-se que a amostra 93HR submetida a queda a 880K representa o equilíbrio termodinâmico nessa temperatura.

Figura 4.80 - Termograma para as amostras de 780K a 880K. As setas indicam início ou fim de transformações de fase.

Figura 4.81- Padrões de DRX para as amostras do segmento 5 após o DROP.

Figura 4.82 – Micrografias eletrônicas das amostras submetidas à calorimetria “drop” a a) e b) 780K, c) e d) 830K e e) e f) 880K.

A Figura 4.83 mostras as curvas para as amostras de 923K a 1023K. Nenhuma das curvas apresenta evento térmico, o que já esperado pois a amostra se encontra no campo de estabilidade da fase γ .

A Figura 4.84 mostra os padrões de DRX para as amostras de 923K a 1023K. Somente o pico $(110)_\gamma$ é visível, mais uma vez indicando que não houve transformação nesse estágio.

Figura 4.83 - Termograma para as amostras de 923K a 1023K.

Figura 4.84 - Padrões de DRX para as amostras do segmento 6 após o DROP.

A Figura 4.85 mostra a micrografia eletrônica em contraste SE para a amostra submetida ao “drop” em 983K. Somente grãos de fase γ são visíveis.

Figura 4.85 – Micrografia eletrônica da amostra submetida à calorimetria “drop” a 973K.

A Tabela 4.18 mostra a relação dos intervalos de temperatura correlacionados com as transformações de fase observadas através da calorimetria de queda livre para a amostra 93HR.

Tabela 4.18 – Relação dos intervalos de temperatura correlacionados com as transformações de fase observadas através da calorimetria de queda livre para a amostra 93HR.

Intervalo de temperatura (K)	Transformação	Caráter
483 - 523	$\gamma \rightarrow \gamma^0$	Térmica – dependente do tempo
530 - 623	$\gamma \rightarrow \gamma^0$	Instantânea
	$\gamma^0 \rightarrow \alpha''$	Térmica – dependente do tempo
650 a 697	$\gamma \rightarrow \alpha''$	Instantânea – quantidade de α'' dependente da temperatura.
728 - 753	$\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$	Térmica – dependente do tempo
780 - 880K	$\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$	Térmica – dependente do tempo
	$\gamma' \rightarrow \alpha + \gamma_3$	Térmica – dependente do tempo

O processamento termomecânico realizado nesse trabalho teve como base os procedimentos adotados por Lopes [49], Burkes[51] e Ghoshal [11]. Onde os materiais foram laminados em temperaturas elevadas para evitar transformações de fase. As janelas de processo para essa liga mostram-se estreitas abaixo das temperaturas abaixo de 650°C. Dados os resultados obtidos nessa seção, é totalmente desaconselhável processar essa liga abaixo de 650°C, especialmente entre as temperaturas de 455°C (728K) a 607°C (880K) devido à decomposição da fase γ (pseudoelástica) na fases γ_2 e γ_3 , que possuem baixa plasticidade e elevada dureza.

5 CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados nesse trabalho é possível inferir as seguintes conclusões sobre a influência dos teores de Nb e Zr e do processamento sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de U-Nb-Zr.

- A introdução do tratamento térmico de homogeneização antes da laminação à quente afeta fortemente a microestrutura das ligas U-Nb-Zr.
- A persistência da fase pobre em U até as últimas etapas do processamento mostram a existência de um domo de imiscibilidade em alta temperatura no sistema U-Nb-Zr.
- A existência da fase pobre em U também afeta a matriz metálica, tendo influência sobre as fases presentes.
- A liga 39 mostra que o endurecimento causado pela fase α'' depende da morfologia da mesma, de modo que a forma celular possui dureza mais elevada que a forma acicular.
- As propriedades mecânicas, especialmente a dureza está relacionada à microestrutura, elevando-se com a presença de versões da fase α'' e reduzindo à medida que a fase γ domina a matriz.
- A presença de fase CCC tetragonalmente distorcida γ^0 aumenta levemente a dureza nas ligas 66 e 93.
- Os testes de dobramento simples mostraram que a maior plasticidade pode ser obtida utilizando-se a Rota C. Também identificou-se que as matrizes $\gamma+\gamma^0$ podem apresentar superelasticidade.
- A condição que apresentou o melhor balanço entre dureza, ductilidade e propriedades microestruturais para a fabricação de um possível cerne combustível para reatores de pesquisa foi a 93CR. A mesma liga quando processada pela Rota H apresenta os maiores ângulos de fratura assim como comportamento superelástico.
- O teor de Nb e Zr influencia fortemente a estabilidade térmica das ligas processadas na Rota H. A elevação do teor de Nb faz com as ligas “avancem” um estágio nas transformações de fase após o ciclo de aquecimento e resfriamento imposto no DSC.
- A transformação de fase $\gamma \rightarrow \gamma^0$ não gera modificações na morfologia da microestrutura, não importa se a formação é térmica ou atérmica. A transformação de fase $\gamma^0 \rightarrow \alpha''$, quando ocorre

de modo térmico, também não altera a morfologia da microestrutura.

- De acordo com a curva de entalpia obtida pela técnica de DSC por queda livre, as transformações $\gamma \rightarrow \gamma^0$ (instantânea) e $\gamma \rightarrow \alpha''$ são transformações de primeira ordem e a decomposição da fase γ' em $\gamma_3 + \alpha$ mostra-se uma transformação de segunda ordem.
- As transformações de fase na amostra 93HR tendem a seguir a mesma ordem proposta para a liga U-9Nb. Dados os resultados apresentados pelo envelhecimento durante o DSC por queda livre, a liga pode ser conformada até 350°C e acima de 650°C.

Referências

- [1] – Blackburn, W. S.: **α - β Thermal cycling of uranium**, Journal of Nucl. Mater, vol. 2, issue 2, June, p. 191, 1960.
- [2] – Gentile, E. F.: ***Estudo sobre a instabilidade dimensional do urânio metálico sujeito à alternância térmica***, Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 1970.
- [3] – McCabe, R.J.; Capulongo, L. ; Marshall, P.E. ; Cady, C.M. ; Tomé, C.N. ; ***Deformation of wrought Uranium: Experiments and modeling***. Acta Materialia 58, 2010, 5447-5459.
- [4] – Knezevic, M. ; Capulongo, L. ; Tomé, C.N. ; Lebensohn, R.A. ; Alexander, D.J; Mihaila, B. ; McCabe, R.J.; ***Anisotropic stress-strain response and microstructure evolution of textured α -uranium***. Acta Materialia 60, 2012, 702-715.
- [5] – Cahn, R. W.; ***Plastic deformation of alpha-uranium: Twinning and slipping***. Acta Metallurgica 1, 1953, 49-70.
- [6] – Knezevic, M. ; Capulongo, L. ; Tomé, C.N. ; Lebensohn, R.A. ; Cady, C.M; Gray III, G.T. ; Chen, S.R; Mihaila, B. ; McCabe, R.J.; ***Modeling Mechanical response and texture evolution of α – Uranium as function of strain rate and temperature using polycrystal plasticity***. International journal of Plasticity 43, 2013, 70-84.
- [7] – Taplin, D. M. R ; Martin, J.W. ; ***The effect of grain size and cold work on the tensile properties of alpha-uranium***. Journal of Less Common Materials 7, 1964, 89-97.
- [8] – Kaity ,S., Banerjee , J., Nair, M.R., Ravi, K., Dash, S., Kutty, T.R.G., Kumar, A., Singh, R.P. ; ***Microstructural and thermophysical properties of U-6 wt.%Zr alloy for fast reactor application***. Journal of Nucl. Mater. 427 (2012) 1–11.
- [9] – Lahm C.E.; Koenig, J.F.; Pahl, R.G; Porter, D.L.; Crawford, D.C.; ***Experience with advanced driver fuels in EBR – II***. Journal Of Nuclear Materials 204, 1993, 119 – 123.
- [10] – Walters, L.C. ***Thirty years of fuels and materials information from EBR – II***. Journal of Nuclear Materials 270, 1999, 39-48.
- [11] – Ghoshal, K. ; Kaity, S. ; Mishra, S. ; Kumar, A ; ***Microstructural investigation of rich U-Zr-Nb ternary alloy system***. Journal of Nuclear Materials, 2014, 217-223.
- [12] – Largerberg, G. ; ***Phase transformation in Uranium-Zirconium alloy containing 2 weight per cent zirconium***. Journal of Nuclear Materials 9, 1963, 261-276.
- [13] – Howlett, B. W. ; Knapton, A. G. ; Second Geneva Conference 15/P/1459. 1958
- [14] – Saller, H. A. ; Rough, F. A.; Bauer, A. A.; Battelle (USA) Report. BMI-1300. 1958.
- [15] – Takahashi, Y. ; Yamawaki, M.; Yamamoto, K.; ***Thermophysical properties of Uranium-***

zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials 154, 1988, 141-144.

[16] – Takahashi, Y.; Yamamoto, K.; Ohsato, T.; Shimada, H.; Terai, T.; Yamawaki, M.; **Heat capacities of Uranium-zirconium alloys from 300K to 1100K**. Journal of Nuclear Materials 167, 1989, 147-151.

[17] – Fedorov, G.B.; Smirnov, E.A.; Sov, J. em Energy 25 (1968) 795; citado em **The chemical and thermodynamics of Actinides elements and compounds. Part 5.**; (IAEA, Viena, 1981) p 187.

[18] – Basak, C.; Prasad, G.J.; Kamath, H.S.; Prabhu, N.; **An evaluation of the properties of AS-cast U-rich U-Zr alloys**. J. Alloys Compd, 480. 2009. 857-862 .

[19] – Kutty, T.R.G., Kaity, S., Kumar, A. **Impression Creep Behaviour of U-6%Zr alloy: Role of Microstructure**. Procedia Engineering 55 (2013) 561 – 565

[20] – Chiswik, H.H., Dwight, A.E., Lloyd, L.T., Nevitt, M.V., Zegler, S.T., in: Proc. 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Report No. A/CONF. 15/P/713, June 1958, 1.

[21] – Basak, C.B., Keswani, R., Prasad, G.J., Kamath, H.S., Prabhu, N. **Phase transformations in U-2-wt%-Zr alloy**. J. Alloys Compd. 471 (2009) 544.

[22] – <https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/c32.html> acessado em 21/11/2017 às 18:00.

[23] – Paz y Puente, A.; Dickson, J.; Keiser Jr., D.D.; Sohn, Y.H.,; **Investigation behavior in the Mo-Zr system via diffusion couples**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 43, 2014, 317-321.

[24] – Basak, C. B.; **Microstructural evaluation of U-rich U-Zr alloys under near equilibrium condition**. Journal of Nuclear Materials 416, 2011, 280-287.

[25] – Dwigh, A.E.; Mueller, M.H.; Argonne National Laboratory, Report, **ANL-5581**. 1957.

[26] – Brown, D.W.; Bourke, M.A.M; Field, R.D.; Hults W.L.; Teter, D.F.; Thoma, D.J.; Vogel, S.C.; **Neutron diffraction study of deformation mechanism of the U-7wt% niobium shape memory alloy**. Materials Science Engineering A 421, 2006, 15-21.

[27] – Kollie, T.G.; Anderson, R.G.; Carpenter, D.A.; Smith, D.D.; **The effect of extrusion texture on the linear thermal contraction and mechanical properties of the Uranium-2,4%wt Niobium alloy**. Journal of Nuclear Materials 125, 1984, 160-169.

[28] – Chancellor, W.; Wolfenden, A.; Ludtka, G.M.; **Temperature dependence of Young's Modulus and Shear Modulus in Uranium-2,4% wt Niobium alloy**. Journal of Nuclear Materials 171, 1990, 389-394.

[29] – Jackson R.J.; **Reversible Martensitic Transformations Between Transition Phases of Uranium-Base Niobium Alloys**. Rocky Flats Division, The Dow Chemical Company, Golden

Colorado, 1970.

- [30] – Vandermeer, R.A.; Ogle, J.C.; Northcutt, W.G.; ***A phenomenological study of the shape memory effect in polycrystalline uranium-niobium alloys***. Met. Trans. A 12 #5, 1981, 733-741.
- [31] – Zhang, Y., Wang, X., Xu, Q., Li, Y.. ***X-ray diffraction study of low temperature aging in U–5.8wt.%Nb***. Journal of Nuclear Materials 456 (2015) 41–45
- [32] – R.D. Field, D.J. Thoma, P.S. Dunn, et al. ***Martensitic structures and deformation twinning in the U–Nb shape-memory alloys***. Philos. Mag. A 81 (2001) 1691.
- [33] – R.D. Field, D.W. Brown, D.J. Thoma. ***Texture development and deformation mechanisms during uniaxial straining of U–Nb shape-memory alloys***. Philos. Mag. 85 (2005) 2593.
- [34] – L.L.M. Hsiung, ***Spinodal decomposition and ordering transformation in U– 6 wt.% Nb***, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, 2005. Report UCRL-PROC-214640.
- [35] – M. Anagnostidis, M. Colombie, H. Monti,. ***Phases metastables dans les alliages uranium-niobium***. J. Nucl. Mater. 11 (1964) 67.
- [36] – K. Tangri, D.K. Chaudhuri,. ***Metastable phases in uranium alloys with high solute solubility in the BCC gamma phase. Part I — the system U-Nb***. J. Nucl. Mater. 15 (1965) 278.
- [37] – A. Clarke, Actinide Research Quarterly 3 (2007) 20.
- [38] – A.J. Clarke, R.D. Field, P.O. Dickerson, et al., ***A microcompression study of shape-memory deformation in U–13 at.% Nb***. Scr. Mater. 60 (2009) 890.
- [37] – A.J. Clarke, R.D. Field, R.J. McCabe, et al. ***EBSD and FIB/TEM examination of shape memory effect deformation structures in U–14 at.% Nb***. Acta Mater. 56 (2008) 2638.
- [39] – Brown D. W., Bourke M. A. M., Dunn P. S., Field R. D., Stout M. G., and Thoma D. J. ***Uniaxial tensile deformation of uranium 6 wt pct niobium: a neutron diffraction study of deformation twinning***. Metall. Mater. Trans. A 32A, (2001) 2219–2228.
- [40] – Zhang, Y; Zhang, X; Chen, X; Weijun, G; Wang, X. ***Effect of grain size on phase stability of monoclinic U-Nb alloy during low-temperature aging***. Journal of Nuclear Materials 465 (2015) 167e169.
- [41] – R.D. Field, D.J. Thoma. ***Crystallographic and kinetic origins of acicular and banded microstructures in U–Nb alloys***. Journal of Nuclear Materials 436 (2013) 105–117.
- [42] – Djuric, B. ***Decomposition of gamma phase in a uranium-9.5%wt niobium alloy***. Journal of Nuclear Materials 44 (1972) 207-214.
- [43] – Anagnostidis, M., Colombié, M., Monti, H. ***Phases metastables dans les alliages uranium-niobium***. Journal of Nuclear Materials. Vol. 11, 1964, p 67-76
- [44] – Dwight, A.E., Mueller, M.H.. Argonne National Laboratory, Report, ANL-5581, 1957.
- [45] – Meyer, M.K., Hofman, G.L., Wiencek, T.C., Hayes, S.L., Snelgrove, J.L.,. ***Irradiation***

- behavior of U–Nb–Zr alloy dispersed in aluminum.** J. Nucl. Mater. 299 (2001) 175–179.
- [46] – Hofman, G.L.. **Crystal structure stability and fission gas swelling in intermetallic uranium compounds.** J. Nucl. Mater. 140 (1986) 256.
- [47] – Williams R.O., **Stability of the body-centered cubic gamma phase in the uranium-zirconium-niobium system,** J. Nucl. Mater., Vol. 82, 1979, p 184-192.
- [48] – Ghoshal, K. ; Kutty, T.R.G., ; Mishra, S. ; Kumar, A.,. **Creep studies on U–7%Zr, U–7%Nb and U rich U–Nb–Zr alloys.** J. Nucl. Mater. 432 (2013) 20–22.
- [49] – 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.** J. Alloys Compd, 444-445. 2007, 217-225.
- [50] – Lopes, D.A., Zimmerman, A.J.O., Restivo, T.A.G., Padilha, A.F.; **Hardness Response Surface for U-7.5Nb-2.5Zr Alloy: A Study of Recovery/Recrystallization and Phase Transformation Interactions.** METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS E. Volume 2E. 2015 – 147-156.
- [51] – Burkes, D.E.; Hartmann, T.; Prabhakaram, R; Jue, J.F.; **Microstructural characteristics of DU-xMo alloys with x = 7 to 12 wt%.** Journal of Alloys and Compounds 479, 2009, 140-147.
- [52] – Lopes, D. A., Zimmermann , A.J.O., Silva, S.L., Piqueira, J.R.C.. **Thermal cycling effect in u-10mo/zry-4 monolithic nuclear fuel.** Journal of Nuclear Materials , v. 473, n. Supplement C, p. 136 – 142, 2016. ISSN 0022-3115.
- [53] – Lopes, D. A.; Restivo, T.A.G.; Padilha, A. F.; **Mechanical and thermal behavior of U-Mo and U-Nb-Zr alloys.** Journal of Nuclear Materials 440, 2013, 304-309.
- [54] – Hosford, W.F.; **Mechanical Behavior of Materials.** Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [55] – Ivanov O.S., and Gomofov L.I., **Phase diagram of uranium-zirconium-niobium. Sections with constant uranium content and the polythermal diagram of the system.** Struct. Alloys Certain Systems Cont. Uranium Thorium, Vol. , 1963, p 98-117.
- [56] – Larson, A.C., Von Dreele, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS).** Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748 (1994)
- [57] – ASTM E-290. Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility.
- [58] - Badayeva T.A., and Kuznetsova R.I.; **Investigation of the solidus and liquidus temperatures in the U-Zr-Nb system.** Russ. Metall. Vol. (2), 1971, p 126-128
- [59] – Rhines, F.N. **Phase Diagrams in Metallurgy.** McGraw-Hill Inc.,US (1956) p 340.
- [60] – Sopousek J., and Svobodova M., **Thermodynamic prediction of Zr-Nb-O-H phase diagram sections,** Diffus. Defect Data, Pt. B or Solid State Phenom., Vol. 172/174, 2011, p 487-492

- [61] – Wilkinson, W. D.; ***Uranium Metallurgy***, Interscience Publishers (New York, 1962) Vol. II, p. 1231
- [62] – Morais, N. W. S.; Lopes, D. A.; Schön, C. G. ***Effect of thermo-mechanical processing on microstructure and mechanical properties of U – Nb – Zr alloys: Part 1 - u-6 wt. % Nb –6 wt. % Zr***. Journal of Nuclear Materials v. 488, p. 173 – 180, 2017.
- [63] – Lopes, D. A.; ***Interação entre precipitação e recristalização em liga de urânio contendo zircônio e nióbio (Mulberry alloy)***. Tese de doutorado. EPUSP. 2014.
- [64] – Udovskii A.L., and Ivanov O.S., ***Thermodynamic calculations of the phase equilibrium boundaries of two- and three-component body-centred cubic solid solutions of uranium***, Thermodyn. Nucl. Mater., Proc. Symp., 4th, Vol. 2, 1975, p 285-302
- [65] – YAKEL, H. L. ***Crystal structures of transition phases formed in u/16.60 at% nb/5.64 at%zr alloys***. Journal of Nuclear Materials, v. 33, n. 3, p. 286 – 295, 1969.