

Influence of heat treatment on Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe fuel rods: Microstructure evolution, mechanical properties and fretting wear behavior

D.A. Baêta, N. Medeiros*

Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda - Universidade Federal Fluminense

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8686-9529>*

neilmedeiros@id.uff.br*

Submitted August 14, 2023 - Accepted October 21, 2024

DOI: 10pts.15628/holos.2024.15893

ABSTRACT

In this work, the behavior of Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe fuel rods was studied by subjecting them to physical tests aimed at reproducing the occurrence of fretting. For that, heat treatments were carried out on the surfaces of the fuel rods at different temperatures to modify the microstructure (α -Zr to β -Zr) and improve the mechanical properties. Mechanical tests and microstructural characterization confirmed the improvement in the mechanical properties and the modification of the alloy

microstructure. The fretting tests were carried out in equipment designed to induce horizontal displacements to the fuel rods in relation to spacer grid. It was verified, through confocal microscopy, that the fretting wear mechanisms observed in the fuel rods include abrasion, adhesion, and plastic deformation, and that the increase in the heat treatment temperature decreases the mass loss, indicating a mild fretting wear regime.

KEYWORDS: Fuel rods, spacer grids, heat treatments, fretting wear, Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe alloy

Influência de tratamentos térmicos sobre varetas combustíveis de Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe: Evolução microestrutural, propriedades mecânicas e comportamento sob desgaste por fretting

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o comportamento de varetas combustíveis de Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe submetendo-as a ensaios físicos visando reproduzir a ocorrência de fretting. Para tanto, tratamentos térmicos foram realizados nas superfícies das varetas combustíveis em diferentes temperaturas para modificar a microestrutura (α -Zr a β -Zr) e melhorar as propriedades mecânicas. Os testes mecânicos confirmaram a melhora nas propriedades mecânicas e ensaios de caracterização microestrutural evidenciaram alterações da

microestrutura da liga. Os ensaios de fretting foram realizados em equipamentos projetados para induzir deslocamentos horizontais das varetas combustíveis em relação à grade espaçadora. Verificou-se, por microscopia confocal, que os mecanismos de desgaste por fretting observados nas varetas combustíveis incluem abrasão, adesão e deformação plástica, e que o aumento da temperatura de tratamento térmico diminui a perda de massa, indicando desgaste por fretting menos severo.

Palavras chave: Elementos combustíveis, grades espaçadoras, tratamentos térmicos, desgaste por fretting, liga Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe.

1. INTRODUÇÃO

A energia nuclear é a fonte mais eficiente entre as alternativas aos combustíveis fósseis, sendo responsável por uma parcela significativa do fornecimento de eletricidade nos países desenvolvidos. Portanto, é fundamental garantir a segurança das usinas nucleares, eliminando ou minimizando acidentes inesperados.

Durante anos, o desgaste por fretting foi reconhecido como uma deficiência significativa em várias aplicações industriais. O desgaste por fretting está associado ao serviço de longo prazo da operação de componentes mecânicos e de engenharia, incluindo acoplamentos de motores de aeronaves (Leen *et al.*, 2002), eixos de locomotivas (Zhen *et al.*, 2010) e combustível nuclear (Lee *et al.*, 2013). Uma visão geral das falhas por fretting em estruturas reais é apresentada por Hoepfner (2006). O dano por fretting ocorre quando duas superfícies de contato são submetidas a um movimento oscilatório relativo de pequena amplitude, o que causa uma redução na vida útil do componente.

Um dos problemas mais comuns e caros que apresenta uma grande preocupação de segurança em usinas nucleares é o dano causado pelo desgaste por fretting devido à vibração induzida por fluxo, VIF, entre a vareta de combustível e a grade, que é a principal contribuição para a falha da vareta de combustível em reatores de água pressurizada, PWRs. Este é um problema sério, pois os danos causados pelo desgaste por contato nas varetas de combustível podem levar à perfuração e consequente vazamento de material radioativo. Mais da metade dos incidentes de vazamento resultam de desgaste por fretting entre a grade e as varetas combustíveis, de acordo com Kim (2009) e Lorenzo-Martin *et al.* (2019).

O material usado em revestimentos de combustível nuclear em reatores nucleares é feito de ligas de zircônio, Zr, que são suscetíveis ao desgaste por fretting. As ligas de zircônio têm grande interesse industrial devido ao seu comportamento mecânico, resistência à corrosão e baixa absorção térmica na seção transversal de nêutrons. No entanto, sua resistência ao desgaste é inferior à das ligas de níquel e dos materiais nucleares de aço inoxidável. Nas últimas décadas, ligas de Zr, como as chamadas Zircaloy, foram desenvolvidas e tiveram sua resistência ao desgaste por fretting testada, conforme avaliado por Cho *et al.* (1998), Lin e outros (2016) e Qu *et al.* (2016). Ligas mais recentes desenvolvidas para melhorar a resistência à corrosão e resistência mecânica, como a Zirlo (ZrNbSnFe), substituíram a liga Zircaloy em reatores tipo PWR (Sabot 2006), Jiao *et al.* (2023), Kumara *et al.* (2022), Reed *et al.* (2021) e Fazi *et al.* (2023).

A liga comercial Zr-1,0Nb-0,7Sn-0,1Fe tem sido amplamente empregada na fabricação de componentes que compõem elementos combustíveis utilizados em usinas nucleares, tais como varetas combustíveis e grades espaçadoras. Este material possui características bastante interessantes para a aplicação nuclear, tais como, elevada resistência ao desgaste e à corrosão além de considerável resistência mecânica. Estes aspectos foram também amplamente abordados por Li *et al.* (2021).

Guo *et al.* (2018), ao realizarem testes de fretting com uma liga 405 como recebida e tratada termicamente, demonstraram que a amostra com maior dureza apresentou menos danos por fretting.

Tang *et al.* (2014) concluíram que o comportamento da interface de contato mecânico de amostras de tubos de paredes finas é significativamente diferente quando comparado ao

comportamento de uma amostra de espessura padrão sob o efeito da mesma carga. Portanto, é necessário estudar o comportamento do fretting diretamente sob a parede fina da vareta combustível.

Fu *et al.* (2000) reportaram que várias abordagens são usadas para mitigar ou reduzir o desgaste por fretting em usinas nucleares. Dentre tais, destacam-se alterações de projetos em componentes de elementos combustíveis. Essa abordagem nem sempre é possível e pode ser dispendiosa pois qualquer alteração no projeto deve passar por testes rigorosos e, frequentemente, recertificação.

A lubrificação das superfícies de contato é outra abordagem frequentemente considerada. Esta abordagem é fácil de implementar, mas nem sempre eficaz, devido ao papel limitado do lubrificante durante as condições de desgaste (baixa velocidade de deslizamento e alta pressão de contato). Nessas condições, a composição e a topografia da superfície dos materiais em contato são mais importantes. A terceira abordagem para a redução do desgaste é a engenharia de superfície/transformação de fase. Essa abordagem é mais promissora porque o dano por fretting é um mecanismo relacionado à superfície que envolve eventos mecânicos e químicos na superfície do material.

Park *et al.* (2019) observaram uma menor perda de massa durante testes de desgaste por fretting em amostras tratadas termicamente. Em seus estudos, os autores demonstraram que a perda por desgaste da amostra tratada termicamente era relativamente menor quando comparada ao material como recebido. Portanto, as estratégias que otimizam a composição, como liga com outros elementos e/ou manipulação de procedimentos de tratamento térmico, são frequentemente adotadas para melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão das ligas de zircônio.

Baêta *et al.* (2020) mostraram que o desalinhamento promoveu um desgaste prematuro porque há a intensificação do desgaste por fretting ocorrido pelo aparecimento de esforços complementares que influenciaram no desgaste micro-superficial nas regiões de contato, acelerando o fenômeno do fretting. No mesmo estudo foi possível avaliar o desgaste por fretting do material a partir de ensaios realizados a frio e a seco em função do aumento do número de ciclos e tendo em conta o efeito de desalinhamento. Os resultados indicaram que o mecanismo de desgaste foi controlado pela geração de detritos ao longo das superfícies de contato da grade espaçador-amostra.

Baêta *et al.* (2021) observaram que os mecanismos de desgaste por fretting nas varetas de combustível incluem abrasão, adesão e deformação plástica, e amostras não tratadas termicamente mostrando um mecanismo de desgaste por fretting mais severo (abrasão).

Com base nesse contexto, no presente trabalho foram investigados os efeitos do tratamento térmico e da evolução microestrutural na resistência mecânica e no comportamento do desgaste por fretting fora do reator nuclear de varetas combustíveis de elementos tipo Angra 1 fabricadas a partir de uma liga de Zr-1,0Nb-0,7Sn-0,1Fe. Para tanto, foi proposto um aparato mecânico para reproduzir o fenômeno de desgaste por fretting, que permite a análise do comportamento de fretting na interface grade-vareta diretamente na parede fina da vareta combustível e utilizar um conjunto completo da grade. O protótipo elaborado permite a avaliação do desgaste superficial das varetas combustíveis a partir do comportamento mecânico do material

e da ocorrência de fadiga por fretting nos componentes do elemento combustível em condições secas para um número distinto de ciclos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Varetas tubulares utilizadas em combustíveis nucleares do tipo 16x16 com 1000mm de comprimento e 9,13mm de diâmetro externo, fabricadas a partir de uma liga comercial Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, foram utilizadas para investigar a resistência ao desgaste por atrito deste material. As propriedades típicas para este material se encontram disponíveis no trabalho de Baêta *et al.* (2020). A grade espaçadora utilizada neste estudo foi composta por 256 células distribuídas em 16 linhas horizontais e 16 colunas verticais. Esta grade foi fabricada por estampagem da mesma liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe nas dimensões de 200mm x 200mm e 60mm de espessura. As células internas da grade espaçadora, onde estão posicionadas as varetas de combustível nuclear, possuem dimensão interna nominal de 12 mm de diâmetro com um conjunto de duas molas e quatro reentrâncias que mantêm as varetas de combustível nuclear na direção de seu eixo longitudinal. Esses suportes são posicionados igualmente e espaçados radialmente por 90° um do outro em cada célula, conforme a Fig. 1.

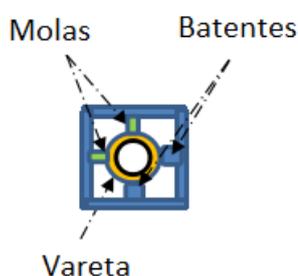


Figura 1: Representação da interface de contato entre a vareta e as molas e batentes da grade espaçadora. Fonte: Autores (2024)

2.2. Métodos

2.2.1. Tratamentos térmicos

Os tratamentos termomecânicos são realizados comercialmente para restaurar ou melhorar as propriedades mecânicas dos materiais durante ou após sua fabricação. Dependendo do tratamento aplicado, diferentes microestruturas podem ser produzidas. A fim de melhorar a resistência ao desgaste por atrito da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, amostras de varetas combustíveis foram encapsuladas a vácuo (10^{-2} bar) em tubos de quartzo com diâmetro de 10 mm. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno Brasimet K 250 NZ a 580 °C, 630 °C, 830 °C e 960 °C por um tempo total de 4 horas e, em seguida, resfriados em água para preservar a microestrutura de alta temperatura.

2.2.2. Composição Química

Análises de fluorescência de raios X foram realizadas no difratômetro analítico AXIO MAX PAN, a fim de determinar a composição química da liga em estudo. A partir da composição química da liga, os diagramas de fase Zr-Nb e Zr-Sn foram calculados usando o software comercial ThermoCalc.

2.2.3. Caracterização microestrutural

Os difratogramas de raios X (DRX) para cada amostra foram registrados com o difratômetro de raios X BRUKER D8 ADVANCED usando radiação $\text{CuK}\alpha$. O 2θ variou de 20° a 100° com uma varredura de passo de $0,02^\circ$. O tempo por passo foi de 0,1 segundos.

As técnicas de Microscopia Óptica (MO) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para a caracterização microestrutural do material para cada condição analisada. As amostras de varetas foram cortadas e tiveram suas microestruturas analisadas ao longo da seção longitudinal. Após os cortes, as amostras foram submetidas a lixamento com lixas de granulometria entre 220-4000. Em seguida, as amostras foram polidas com alumina $1\ \mu\text{m}$ e ácido oxálico na proporção de 1:4. Por fim, as amostras foram submetidas a ataque químico com solução de 50% H_2O , 45% HNO_3 e 5% HF por fricção com algodão por 30 segundos. A presença de precipitados de segunda fase, bem como da fase matriz, foi avaliada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As micrografias foram obtidas utilizando o microscópio Olympus GX71 e o microscópio eletrônico de varredura Zeiss JEOL JSM 6460LV, equipado para espectroscopia de energia dispersiva.

2.2.4. Ensaios mecânicos

Ensaios de microdureza Vickers foram realizados em amostras de Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe nas condições como recebidas e tratadas termicamente em um microdurômetro Shimadzu HVM com carga de 200g e tempo de indentação de 20 segundos.

Ensaios de tração uniaxial foram realizados em amostras tubulares de Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe também para condições como recebidas e tratadas termicamente em uma máquina universal Instron 5585H à temperatura ambiente e para uma taxa de deformação nominal de $2,8 \times 10^{-2}\ \text{s}^{-1}$. Estes ensaios foram realizados de acordo com ASTM E8 - Métodos de Teste Padrão para Teste de Tração de Materiais Metálicos (2011).

2.2.5. Ensaios de fretting

Um aparato mecânico para a realização de ensaios de fretting diretamente sobre a vareta combustível inserida na grade espaçadora foi desenvolvido conforme mostrado na Figura 2. Este dispositivo consiste em um conjunto de elementos mecânicos que produzem movimento oscilatório horizontal através de um conversor de frequência. Dessa forma, foi possível realizar ajustes precisos nas posições vertical e horizontal da vareta combustível, visando o seu alinhamento em uma determinada célula da grade. A amplitude de oscilação de teste, produzida por um mancal excêntrico, foi mantida constante e igual a 0,07 mm.

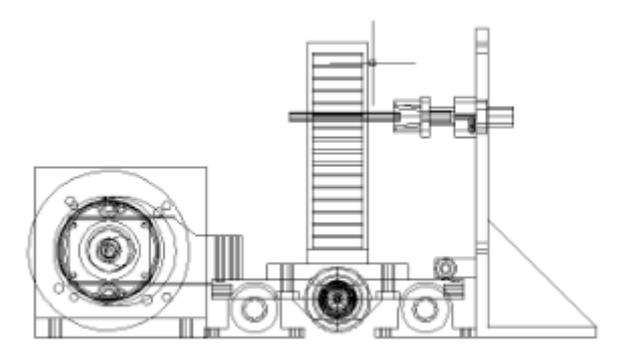


Figura 2: Equipamento para ensaios de fretting. Fonte: Autores (2024)

Kim e Suh (2009) relataram que os primeiros sinais de vazamento em varetas de um elemento combustível semelhante ao usado neste trabalho, em uma ampla faixa de tempo de operação, foram observados principalmente na periferia do núcleo do reator e nas sete primeiras e quatro últimas linhas da grade espaçadora, respectivamente. Assim, as amostras de vareta combustível utilizadas no presente trabalho foram posicionadas na célula da grade conforme mostrado na Figura 3. A vareta combustível foi fixada posicionada no início do ensaio de desgaste por fretting considerando uma distância de referência constante. Os testes de desgaste por fretting foram realizados em temperatura ambiente e com umidade relativa de 50-60%, sem fluido lubrificante ou presença de refrigerante. Adicionalmente, foi definido um movimento oscilatório com frequência de 30 Hz e 106 ciclos. Após o teste, as amostras foram limpas por meio de banho de ultrassom com acetona por 5 minutos e secas em ar comprimido para análise da perda de material e área de desgaste.

A perda de massa de cada amostra foi calculada pesando-as antes e depois dos ensaios de fretting em uma balança Bel Engineering Module M214AI Classe 1. A área afetada pelo desgaste nas amostras foi calculada usando o software ImageJ.

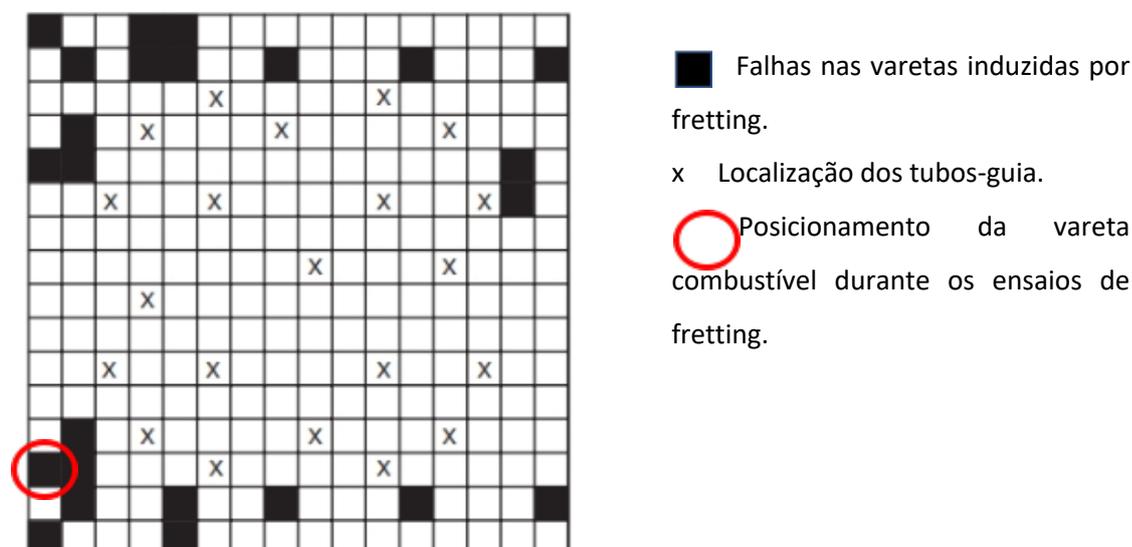


Figura 3: Células da grade espaçadora em que as varetas combustíveis que apresentaram falhas por fretting no elemento combustível 16x16 KOFA e posicionamento das amostras nos ensaios de fretting. Adaptado de Kim e Suh (2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a composição química (% em peso) da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe. Os resultados obtidos se mostraram coerentes com a composição química típica deste material reportada por Fazi *et al.* (2023).

Tabela 1: Composição química da liga Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe (% peso).

Elemento	(% peso)
Nb	1,03
Sn	1,0
Fe	0,11
Zr	Balanço

Estudos teóricos e experimentais de tendências de estabilidade de fase na tabela periódica têm sido um importante objetivo da ciência dos materiais e da física computacional. Em condições ambientais, o zircônio elemental cristaliza em uma estrutura hexagonal compactada (HC) ou fase α . Essa estrutura torna-se cúbica de corpo centrado (CCC), comumente chamada de fase β , em temperaturas acima de 600 °C, de acordo com Zhang *et al.* (2005).

A construção confiável do diagrama de fases é de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais e a previsão de suas propriedades mecânicas. As Figuras 4 e 5 mostram os diagramas de fase teóricos dos sistemas Zr-Sn e Zr-Nb, respectivamente. A análise dos diagramas teóricos nas porcentagens em peso de Sn e Nb da liga avaliada permite a verificação das fases esperadas nas respectivas temperaturas de tratamento térmico.

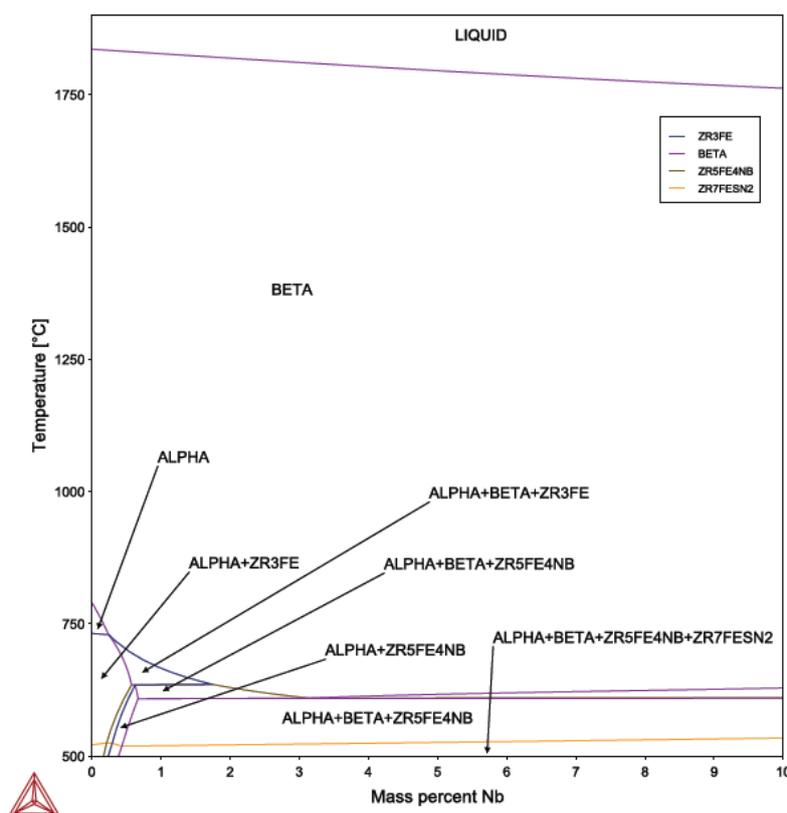


Figura 4: Diagrama de fases para o sistema Zr-Nb. Fonte: Autores (2024)

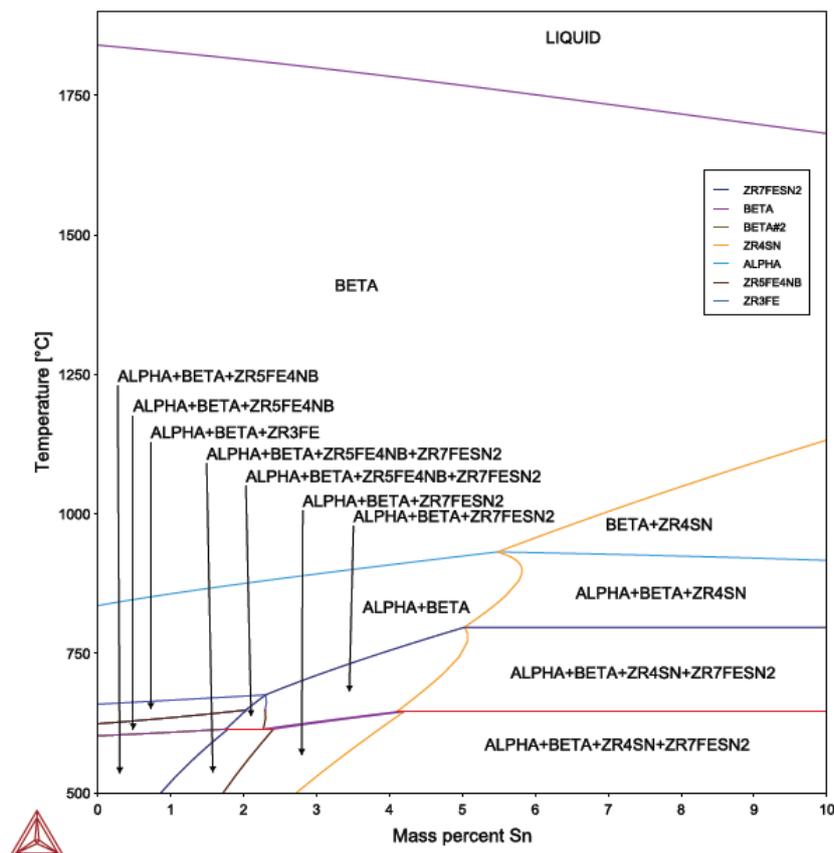


Figura 5: Diagrama de fases para o sistema Zr-Sn. Fonte: Autores (2024)

Após analisar os diagramas teóricos nas porcentagens em peso de Sn e Nb da liga em estudo, conforme a Tabela 1, pode-se inferir as fases esperadas nas temperaturas de tratamento térmico utilizadas:

- 580°C: α -Zr, β -Nb e ZrFeNb
- 630°C: α -Zr, β -Zr e ZrFeNb
- 830°C: α -Zr e β -Zr
- 960°C: β -Zr

Nas ligas comerciais de ZrNb e ZrNbSnFe podem existir várias fases, dependendo da composição da liga e da história termomecânica. As fases comumente relatadas nessas ligas são as fases α -Zr, β -Zr, β -Nb e ternárias de ZrNbFe. A precipitação da fase β -Nb e das fases ternárias ZrNbFe em α -Zr deve-se principalmente à baixa solubilidade sólida terminal (SST) do Nb na fase α . Harte *et al.* (2018).

O estanho, que é um α -estabilizador, reduz a solubilidade do Nb na fase α . Nos níveis de Sn aplicados às ligas ZrNbSnFe comerciais (Sn 1% em peso), Sn e Nb coexistem em solução sólida. Woo e Griffiths (2009).

O β -Nb pode coexistir com o β -Zr e pode ser encontrado em grãos isolados ou como um precipitado nos contornos dos grãos. Eventualmente, o estado de equilíbrio é alcançado de forma

que, no caso de fases binárias, existem BCC β -Nb e HC α -Zr com Nb em solução sólida (<1% em peso).

Northwood e outros (1991) relataram que existe uma pequena quantidade de Fe e Cr na maioria das partículas β na microestrutura Zr-2,5Nb (% em peso). Francis *et al.* (2014) relataram a segregação de Fe na interface β -Zr/ β -Nb no ZIRLO™ com baixo teor de Sn. Em ambos os casos, é importante considerar que Fe será segregado em toda a região interfacial 3D e, portanto, algum Fe pode ser detectado na região interfacial acima ou abaixo do precipitado.

A existência de intermetais ternários ZrNbFe foi demonstrada em ligas ZrNbSnFe quaternárias, como ZIRLO™ (Sabol, 2006) e (Francis *et al.*, 2014), NSF-2 (Kruger e Adamson, 1993) e E635 (Averin *et al.*, 2000) e (Kobylyansky *et al.*, 2008). Estudos recentes de ligas ternárias de ZrNbFe relataram a existência de duas fases ternárias dominantes de ZrNbFe: a hexagonal $Zr(Nb,Fe)_2$ e a cúbica de face centrada $(Zr,Nb)_2Fe$. Ramos *et al.* (2007), Toffolon-Masclat *et al.* (2008) e Toffolon-Masclat *et al.* (2008).

Para validar os diagramas de fases obtidos, e verificar as fases presentes nas amostras em estudo, foram realizados testes de Difração de Raios-X (DRX). A transição entre as fases α -Zr e β -Zr pode ser distinguida pelo aparecimento e desaparecimento de seus picos de difração característicos, conforme apresentado na Figura 6. Os padrões de DRX mostram um aumento da fase β com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O mesmo comportamento foi observado por Zhang *et al.* (2005) e Pushilina *et al.* (2015).

Kim *et al.* (2008) investigaram o efeito de diferentes taxas de resfriamento na microestrutura Zr-1,5Nb-0,4Sn-0,2Fe-0,1Cr empregando têmpera em água e resfriamento ao ar. A estrutura de Widmanstätten foi formada durante o revenimento com água a uma taxa de resfriamento rápida. Os precipitados são distribuídos aleatoriamente dentro dos grãos e ao longo dos contornos dos grãos (embora os contornos dos grãos não sejam muito claros). O tipo de precipitado de ZrNbFe não pôde ser determinado, pois a literatura relata dois tipos de Partículas de Segunda Fase (PSFs) em ligas de Zr. No entanto, pode-se inferir que a estrutura dos PSFs é fortemente dependente da composição química dos PSFs na liga, de acordo com Chen *et al.* (2015) e Burr *et al.* (2013). A quantidade de Fe/Nb (% em peso) também tem influência significativa na estrutura dos PSFs nas ligas do sistema ZrNbFe. Qiu *et al.* (2012).

Em geral, acima de 630 °C, as micrografias exibem a presença de duas características comuns na microestrutura. A primeira é a presença de grãos primários α -equiaxiais (α -Zr que não se transformam em β -Zr durante o aquecimento), que diminuem progressivamente na fração volumétrica com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A segunda é o aparecimento de estruturas do tipo Widmanstätten, que aumentam progressivamente na fração volumétrica com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Comportamento semelhante foi observado por Ahmmed *et al.* (2016) durante o tratamento térmico da liga Zr-Excel. A fase β -Zr persiste à temperatura ambiente devido à alta taxa de resfriamento. Assim, foi possível observar a presença da fase β mesmo sendo metaestável à temperatura ambiente.

Niculina *et al.* (1996) publicaram um artigo no qual descrevem a evolução da microestrutura nas ligas $Zr\pm 1Nb\pm 1Sn\pm 0,4Fe$ (% peso) sob irradiação. Os autores sugeriram que a temperatura de transformação da fase $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ é de cerca de 650°C e também precipitam $(Zr,Nb)_3Fe$, $Zr(Nb,Fe)_2$ e Zr_4Sn . Niculina *et al.* (1996) também indicaram que o limite $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ está localizado em 950 °C na mesma liga.

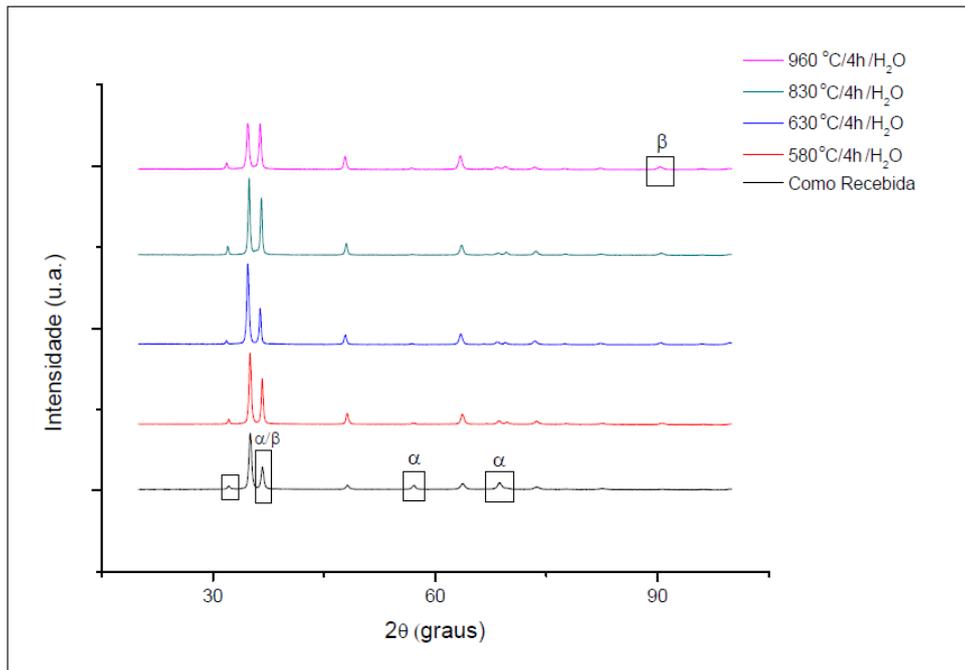


Figura 6: Padrões de DRX mostrando as fases α -Zr e β -Zr. Fonte: Autores (2024)

As técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e energia dispersiva foram realizadas para verificar as características das microestruturas das amostras e, quando aplicável, dos precipitados. As Figuras 7 a 11 mostram os resultados dessas análises. Observa-se a presença de precipitados no domínio α -Zr + Zr-Nb-Fe + β Nb. No domínio α -Zr + ZrNbFe + β -Nb, a precipitação da fase β -Nb e das fases ternárias de ZrNbFe em α -Zr deve-se principalmente à baixa solubilidade sólida terminal do Nb na fase α . Neste domínio, Fe e Nb estão presentes no composto intermetálico, enquanto o Sn está dissolvido na fase α . No domínio α Zr + ZrNbFe + β -Zr, o Sn está presente tanto em α -Zr quanto em β -Zr. Na região α -Zr + β -Zr, a concentração de Fe diminui durante o aquecimento, enquanto os níveis de Sn e Nb aumentam em β Zr.

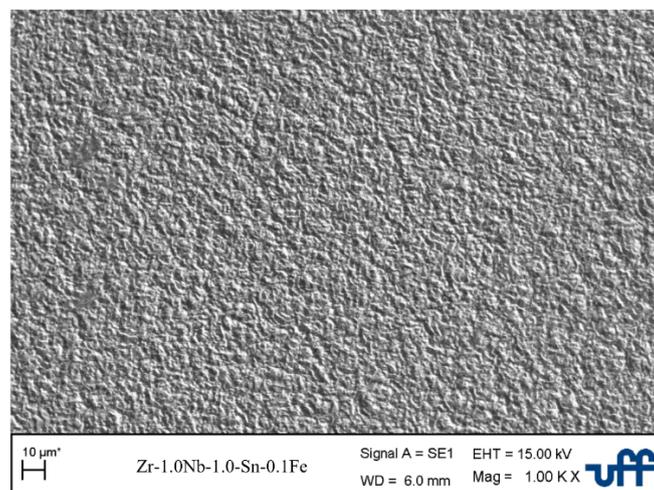
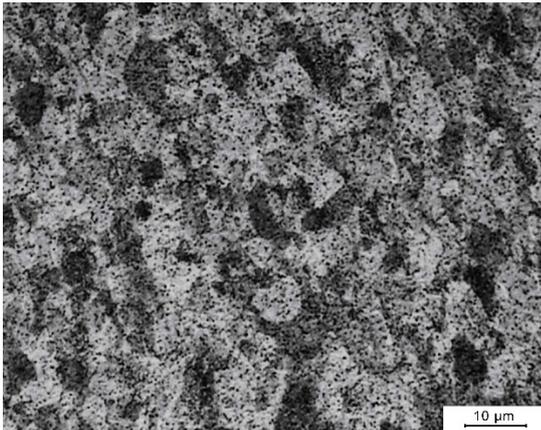
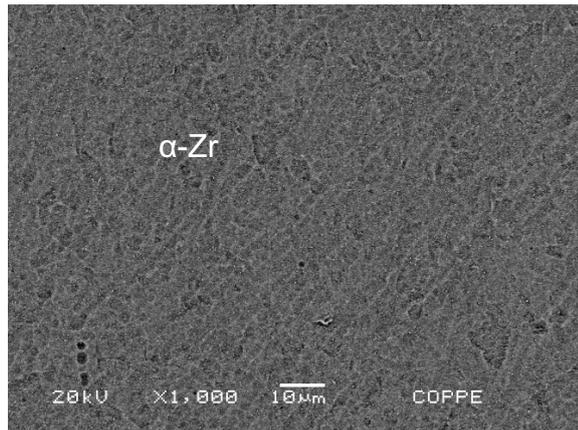


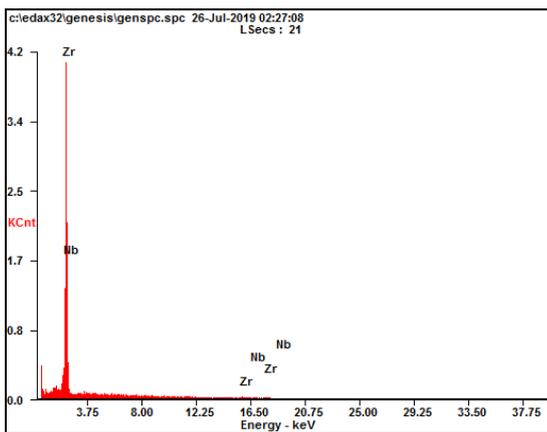
Figura 7: Micrografia obtida por MEV da liga Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.1Fe na condição como recebido. Fonte: Autores (2024)



a)

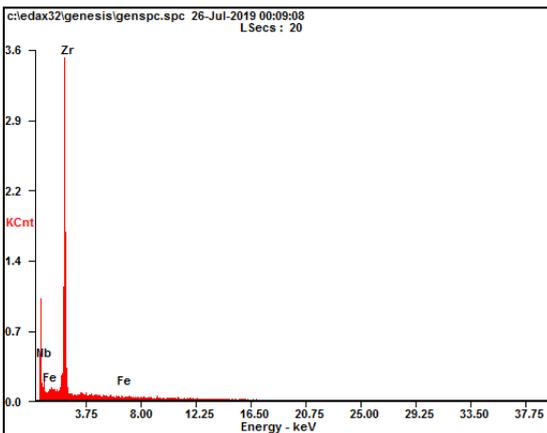


b)



c)

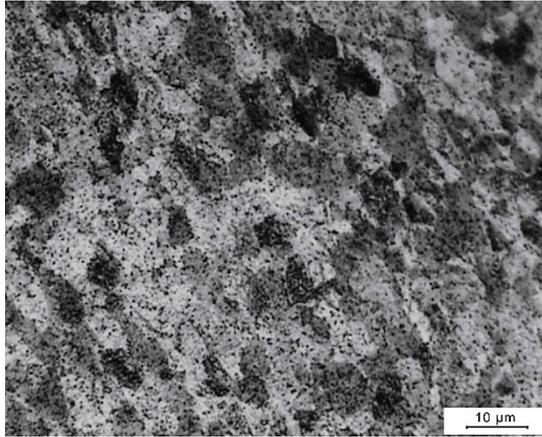
Elemento	% Peso	% Atom.
Zr	87,50	87,70
Nb	12,50	12,30



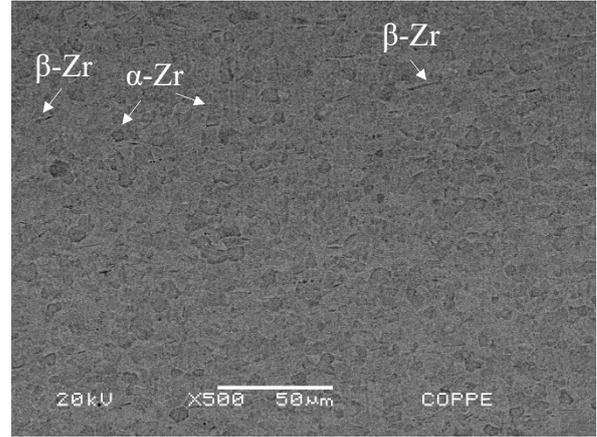
d)

Elemento	% Peso	% Atom.
Zr	88,36	87,78
Nb	9,07	8,31
Fe	2,57	3,91

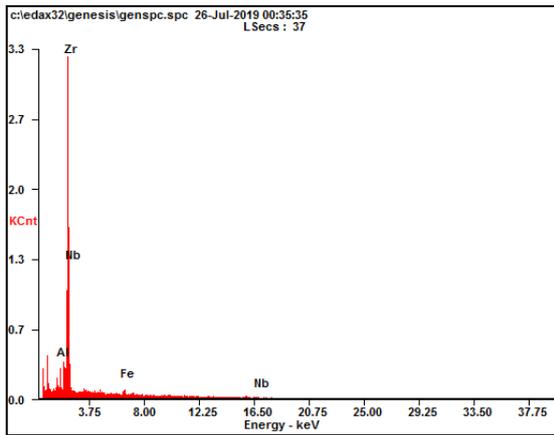
Figura 8: Micrografias obtidas por MO-a) e MEV-b) e espectros de energia dispersiva-c) e d) mostrando precipitados para a liga Zr–1Sn–1Nb–0,1 após tratamento térmico a 560°C por 4 horas. Fonte: Autores (2024)



a)



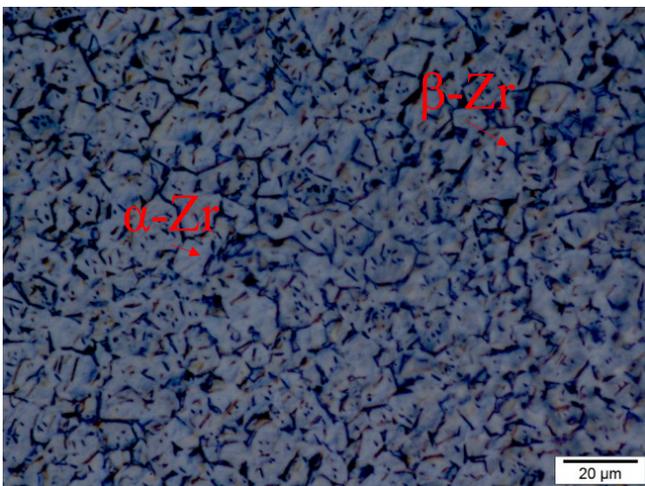
b)



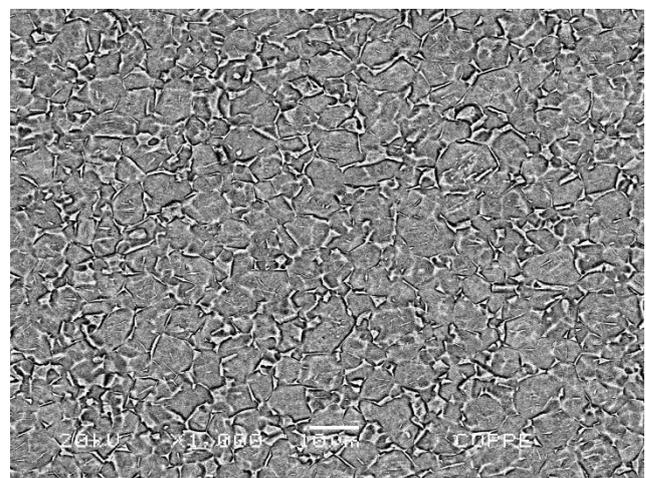
c)

Elemento	% Peso	% Atom.
Zr	87,20	86,38
Nb	9,69	8,88
Fe	3,11	4,74

Figura 9: Micrografias obtidas por MO-a) e MEV-b) e espectros de energia dispersiva-c) mostrando precipitados para a liga Zr–1Sn–1Nb–0,1 após tratamento térmico a 630°C por 4 horas. Fonte: Autores (2024)



a)



b)

Figura 10: Micrografias da liga Zr–1Nb–1Sn–0,1Fe tratada a 830 °C/4 horas - a) MO e b) MEV. Fonte: Autores (2024)

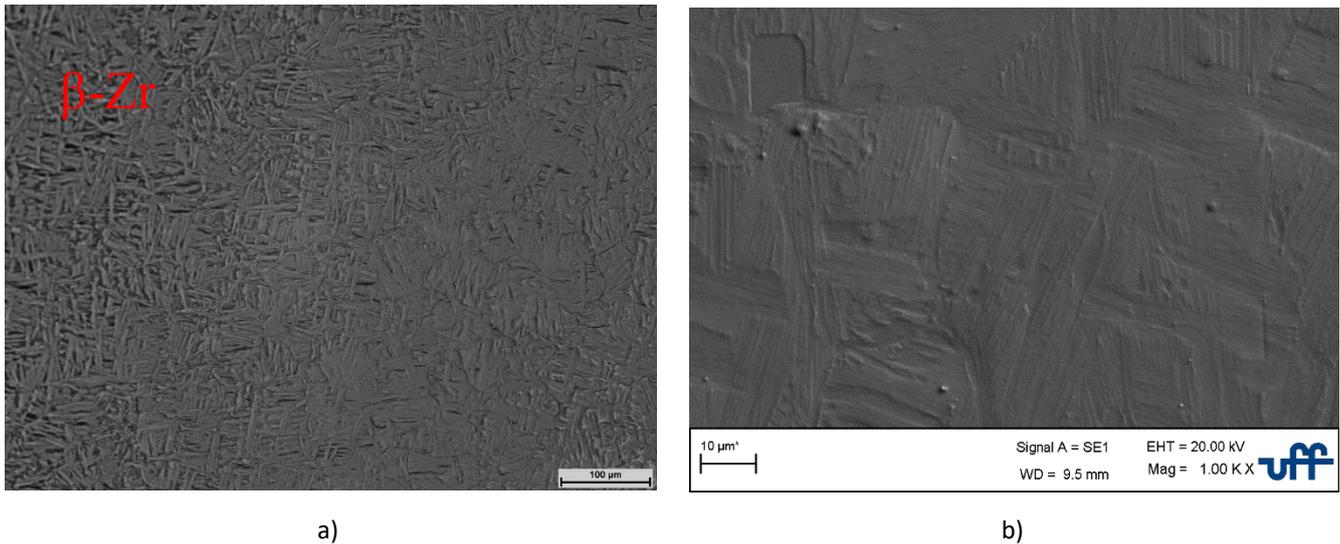


Figura 11: Micrografias da amostra Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe tratada a 960°C/4 horas: a) MO e b) MEV. Fonte: Autores (2024)

A Tabela 2 mostra os resultados da microdureza Vickers das amostras tratadas termicamente e como recebidas. A microdureza foi medida para o material como recebido e comparada com as obtidas após cada tratamento térmico. A dureza do material aumentou de $191 \pm 26,69 \mu\text{HV}$ para $399 \pm 18,57 \mu\text{HV}$ com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 2: Microdureza Vickers para cada condição analisada.

Condição como-recebido = $191 \pm 26,69$				
Tratamento térmico	580°C	630°C	830°C	960°C
Microdureza Vickers	$244 \pm 9,13$	$268 \pm 10,61$	$396 \pm 14,86$	$399 \pm 18,57$

A Tabela 3 mostra as propriedades mecânicas das ligas Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Verificou-se que as amostras tratadas apresentaram valores de limite de escoamento, ($\sigma_y^{0,2\%}$), e resistência à tração, (σ_u), superiores às amostras na condição como recebido.

Tabela 3: Propriedades mecânicas do material antes e após tratamentos térmicos.

Temperatura (°C)	$\sigma_y^{0,2\%}$ (MPa)	σ_u (MPa)
Como-recebido	603	754
580°C/4h	619	829
630°C/4h	624	831
830°C/4h	633	836
960°C/4h	637	882

Os resultados obtidos para a microdureza Vickers e as propriedades mecânicas de resistência à tração mostram que essas propriedades podem mudar com o tratamento térmico. O aumento dos valores de microdureza Vickers e das propriedades mecânicas no domínio $\alpha \rightarrow \text{ZrNbFe}$ pode estar relacionado à presença de precipitados. No domínio $\alpha + \beta$, a microestrutura composta essencialmente pela variante de transição $\alpha \rightarrow \beta$ em uma morfologia típica de Widmanstätten pode ser responsável por melhorar as propriedades mecânicas. Chen *et al.* (2015), Yang *et al.* (2012) e Jha *et al.* (2016).

A Figura 12 mostra as superfícies de cada amostra após os ensaios de fretting. Pode-se observar que as superfícies de desgaste por fretting apresentaram geometria elíptica.

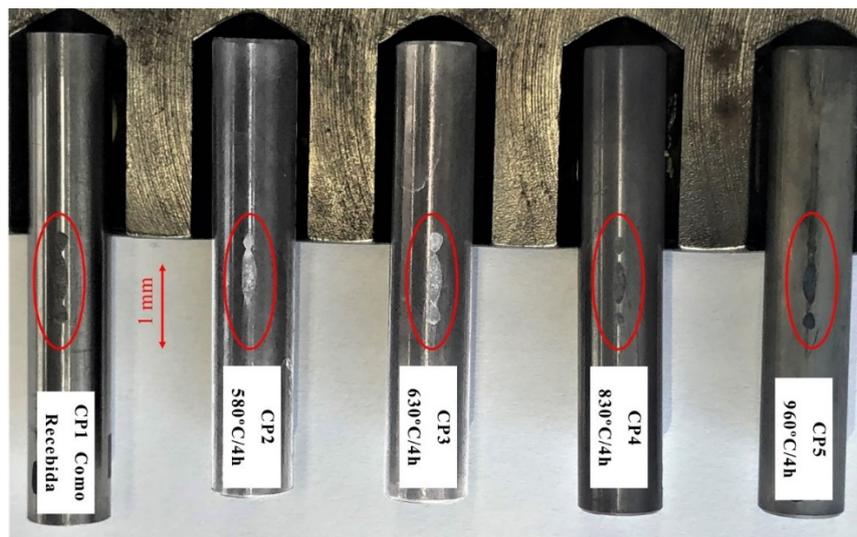


Figura 12: Desgaste por fretting na interface de contato vareta-mola da grade espaçadora (10^6 ciclos).

Fonte: Autores (2024)

As amostras tratadas termicamente apresentaram menor perda de massa e uma área de desgaste menor com o aumento da temperatura de tratamento térmico, conforme mostrado na Tabela 4. Verificou-se também que a perda de massa, assim como a área de atrito, diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, demonstrando que as amostras tratadas em temperaturas mais altas apresentam maior resistência ao desgaste por fretting, corroborando os resultados de aumento das propriedades mecânicas de tração e microdureza Vickers.

Tabela 4: Resultados de perda de massa e área de desgaste por fretting.

Temperatura (°C)	Perda de Massa (g)	Área de desgaste (mm ²)
Como Recebida	0,0050 ± 0,14%	14,324 ± 2,95%
580°C/4h	0,0030 ± 0,10%	12,896 ± 3,29%
630°C/4h	0,0026 ± 0,15%	11,626 ± 2,12%
830°C/4h	0,0018 ± 0,18%	7,995 ± 1,98%
960°C/4h	0,0006 ± 0,05%	6,701 ± 1,12%

O processo de desgaste por fretting geralmente é dividido em diferentes estágios. A fase inicial é principalmente dominada pela camada de óxido nas superfícies de contato. Após o desgaste da camada de óxido, soldas a frio são formadas na rugosidade da superfície, aumentando o coeficiente de atrito. O carregamento subsequente das superfícies faz com que essas micro soldas quebrem, formando resíduos de desgaste. Esses resíduos de desgaste podem funcionar como abrasivos, mas também podem formar uma terceira camada protetora, reduzindo o desgaste (Sunde *et al.*, 2018). Ciclos de carregamento adicionais podem introduzir deformações plásticas e microfissuras nas superfícies. Se a taxa crescente de profundidade de desgaste por fretting for maior que a taxa de propagação da trinca, a trinca será removida junto com a perda de material e novas trincas iniciais ocorrerão em diferentes locais devido à mudança na geometria de

contato, de acordo com Tang *et al.* (2014). Assim, a remoção de material devido ao desgaste da superfície pode eliminar a nucleação da trinca na superfície.

Para conhecer as características do material e a natureza do desgaste por fretting da área afetada, a região foi avaliada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. As Figuras 13 a 17 mostram as micrografias das amostras nas áreas de desgaste. As imagens mostram que o desgaste por fretting ocorre em algumas regiões através do afinamento de pequenas partículas nos sulcos e em outras regiões através da remoção de partículas maiores. Este último resulta em crateras com superfícies rugosas, que são predominantes na região afetada. Observou-se, ainda, que as amostras tratadas termicamente apresentaram menos arrancamento de material do que o material na condição como recebido. As Figura. 13 a 17 mostram que as superfícies desgastadas apresentam vales devido ao arrancamento do material e que as amostras tratadas a 830°C (Figura 16) e 960°C (Figura 17) apresentam trincas em suas superfícies. Essas trincas são formadas devido à força de atrito entre a vareta combustível e a mola da grade espaçadora. Essa força induz ao cisalhamento no material, levando a um arrancamento de material e a formação de crateras.

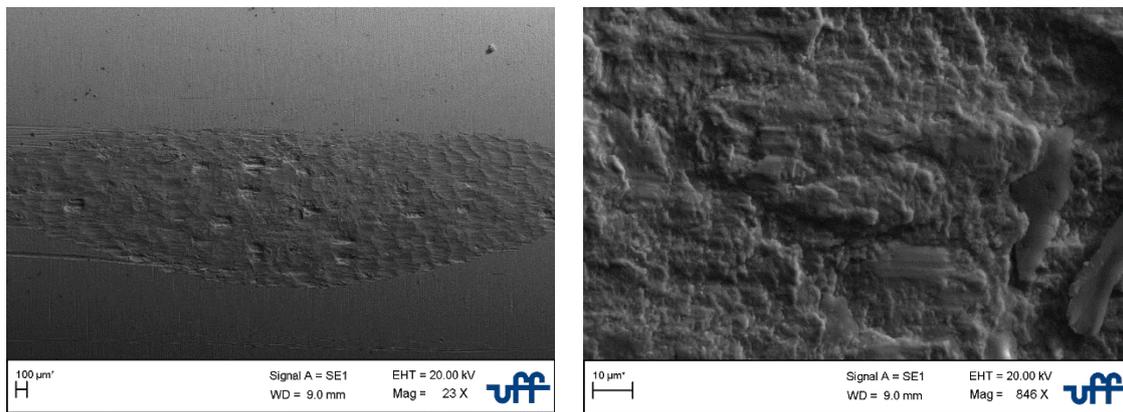


Figura 13: Desgaste por fretting para o material na condição como recebido (CP 1). Micrografias obtidas por MEV.

Fonte: Autores (2024)

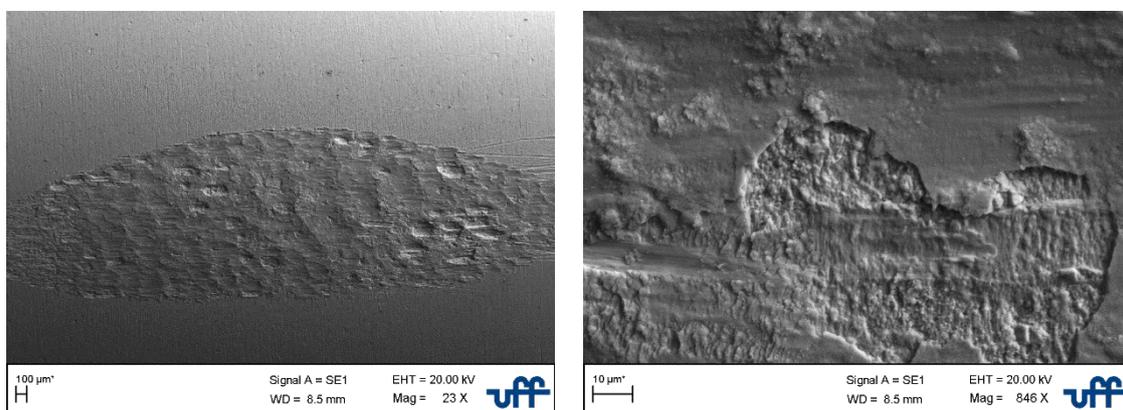


Figura 14: Desgaste por fretting para o material tratado a 580°C/4h (CP 2). Micrografias obtidas por MEV.

Fonte: Autores (2024)

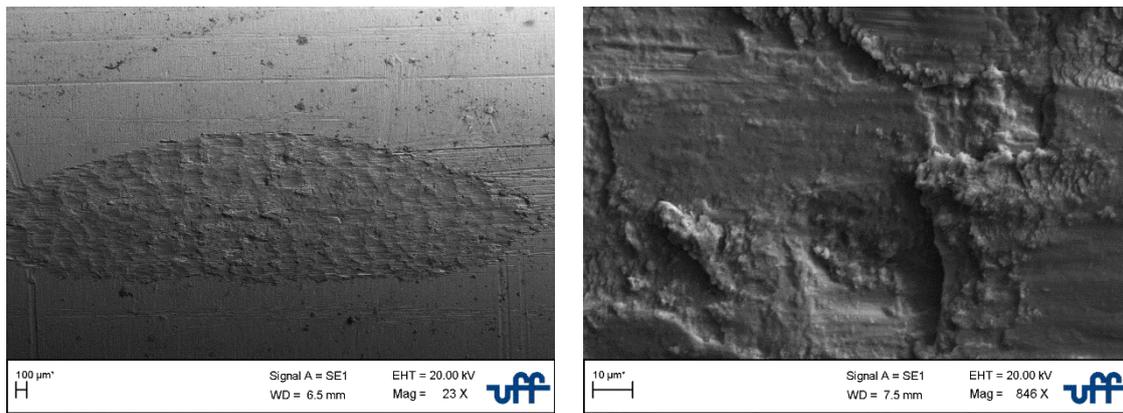


Figura 15: Desgaste por fretting para o material tratado a 630°C/4h (CP 3). Micrografias obtidas por MEV.

Fonte: Autores (2024)

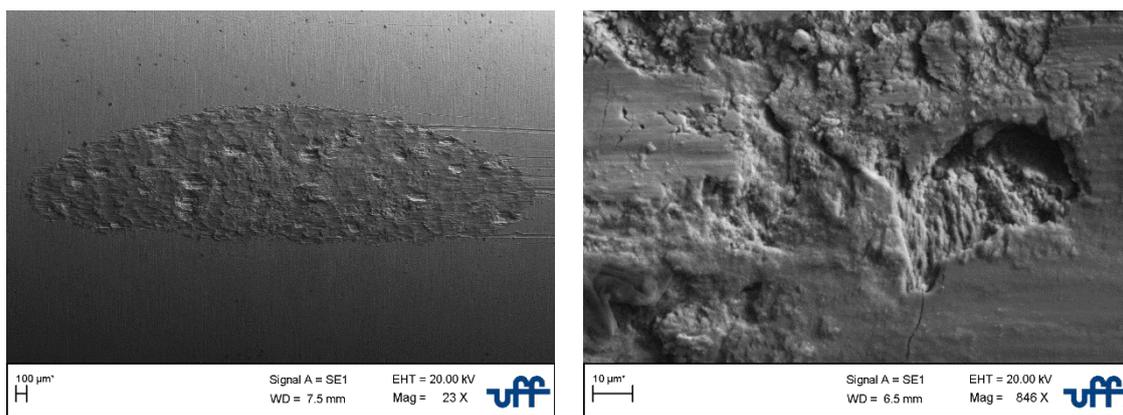


Figura 16: Desgaste por fretting para o material tratado a 830°C/4h (CP 4). Micrografias obtidas por MEV.

Fonte: Autores (2024)

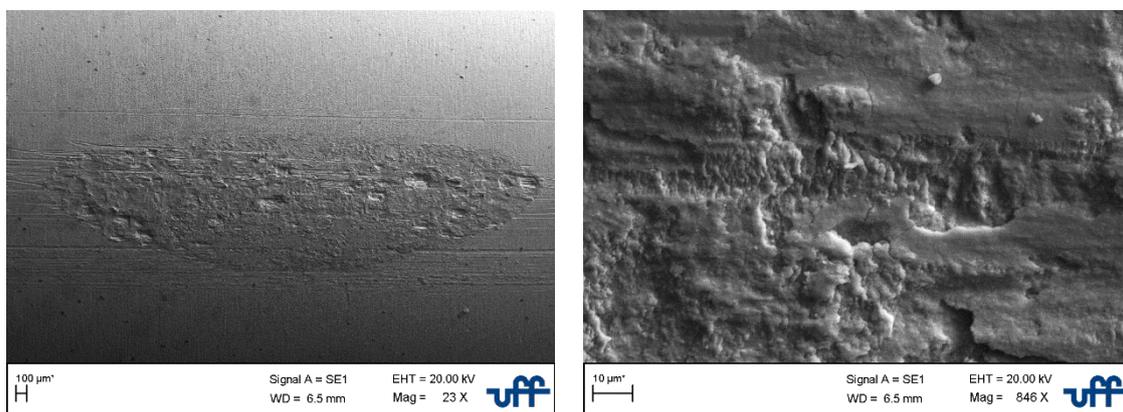


Figura 17: Desgaste por fretting para o material tratado a 960°C/4h (CP 5). Micrografias obtidas por MEV.

Fonte: Autores (2024)

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho amostras de varetas nucleares feitas de uma liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e utilizadas em combustível nuclear do tipo 16x16 foram tratadas em diferentes temperaturas e submetidas a análises de caracterização microestrutural e avaliação de propriedades mecânicas e

resistência ao desgaste por fretting. Os resultados permitiram entender como as mudanças de fase do material influenciaram nas suas propriedades mecânicas e em sua resistência ao desgaste. Assim, as conclusões obtidas se encontram a seguir:

(1) Os tratamentos térmicos influenciaram a microdureza e as propriedades mecânicas do material. O aumento da temperatura de tratamento térmico promoveu aumento nos valores de microdureza e resistência à tração do material;

(2) De acordo com os valores de microdureza Vickers e os perfis de DRX para cada temperatura de tratamento térmico, foi possível relacionar a fase atual de acordo com os diagramas de fases. Foi possível observar que o aumento da dureza está relacionado com a presença de precipitados e fase β -Zr na liga;

(3) As microscopias das amostras tratadas com temperaturas abaixo da temperatura de transição mostram uma microestrutura com grãos definidos e presença de precipitados. Nas amostras tratadas acima da temperatura de transição, a microscopia mostra uma microestrutura sem a presença de precipitados e estruturas de Widmanstätten;

(4) A partir das análises via a técnica de EDS, foi possível observar e obter a composição química dos precipitados presentes na liga, juntamente com sua fase matriz;

(5) Todas as amostras apresentaram marcas de desgaste com geometria elíptica. Além disso, a perda de massa, assim como a área de desgaste por fretting, diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, demonstrando que houve menor arrancamento de material durante a realização dos testes de fretting;

(6) Finalmente, observou-se que as superfícies desgastadas formaram vales devido ao arrancamento do material e que as amostras tratadas a 830°C (Figura 16) e 960°C (Figura 17) apresentaram trincas em suas superfícies. Já para a amostra nas condições como recebido e as tratadas a 580°C e a 630°C não foi observada a presença de trincas. Assim, sugere-se que a remoção de material devido ao desgaste superficial pode ter sido responsável por eliminar a nucleação de trincas em cada superfície.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer às Indústrias Nucleares do Brasil – INB pela doação das amostras da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe e às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.

5. REFERÊNCIAS

Ahmed, K.F., Daymond, M.R., Gharghour, M.A. (2016). Microstructural evaluation and crystallographic texture modification of heat-treated zirconium Excel pressure tube material. *Journal of Alloys and Compounds*, (687), 1021-1033. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.072

Averin, S.A., Panchenko, V.L., Kozlov, A.V., Sinelnikov, L.P., Shishov, V.N., Nikulina, A.V., 2000. Evolution of dislocation and precipitate structure in Zr alloys under long-term irradiation. In: *Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp*, 105-121. doi: 10.1520/STP14297S

Baêta, D.A., Costa, D.J.R., Cardoso, F.G., Medeiros, N., 2020. Evaluation of fretting wear occurrence on the surface of nuclear fuel rods of Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloy: Effects of assembly misalignment and grid spring loading. *Wear* 460-461, 203422.

Baêta, D.A., Costa, D.J.R, Medeiros, N., 2021. Analysis of heat treatment effect on fretting fatigue occurrence in Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe fuel rods. *Prog. Nucl. Ener.* 140, 103923.

Burr, P.A., Murphy, S.T., Lumley, S.C., Wenman, M R., Grimes, R.W., 2013. Hydrogen solubility in zirconium intermetallic second phase particles. *J. Nucl. Mater.* 443, 502–506.

Chen, L., Li, J., Zhang, Y., Zhang, L.C., Lu, W., Wang, L., Zhang, L., Zhang, D., 2015. Zr–Sn–Nb–Fe–Si–O alloy for fuel cladding candidate: Processing, microstructure, corrosion resistance and tensile behavior. *Corrosion Sci.* 100, 332–340.

Cho, K.H., Kim, T.H., Kim, S.S., 1998. Fretting wear characteristics of Zircaloy-4 tube. *Wear* 219, 3–7.

Fazi, A., Sattari, M., Stiller, K., Andr n, H.O., Thuvander, M., 2023. Performance and evolution of cold spray Cr-coated optimized ZIRLO™ cladings under simulated loss-of-coolant accident conditions. *J. Nucl. Mater.* 576, 154268.

Felipe, E. C. B., & Ladeira, A. C. Q. (2014). ESTUDO DA SEPARAÇÃO DO PAR ZIRCÔNIO E HÁFNIO POR TROCA IÔNICA. *HOLOS*, 3, 291–298. <https://doi.org/10.15628/holos.2014.1769>

Francis, E.M., Harte, A., Frankel, P., Haigh, S.J., J dern s, D., Romero, J., Hallstadius, L., Preuss, M., 2014. Iron redistribution in a zirconium alloy after neutron and proton irradiation studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an aberration-corrected (scanning) transmission electron microscope. *J. Nucl. Mater.* 454, 387-397.

Fu, Y., Wei, J., Batchelor, A.W., 2000. Some considerations on the mitigation of fretting damage by the application of surface-modification Technologies. *J. Mater. Proc. Tech.* 99, 231–245.

Guo, X., Lai, P., Tang, L., Lu, J., Wang, J., Zhang, L., 2018. Fretting wear of alloy 690 tube mated with different materials in high temperature water. *Wear* 400-401, 119–126.

Harte, A., Griffiths, M., Preuss, M., 2018. The characterization of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review. *J. Nucl. Mater.* 505, 227-239.

Hoepfner, D.W., 2006. Fretting fatigue case studies of engineering components. *Tribol. Int.* 39, 1271–1276. Jha, S.K., Keskar, N., Vishnu Narayan, K.I., Mani Krishna, K V., Srivastava, D., Dey, G.K., Saibaba, N., 2016. Microstructural and textural evolution during hot deformation of dilute Zr-Sn alloy. *J. Nucl. Mater.* 482, 12-18.

Kim, H.G., Baek, J.H., Kim, S.D., Jeong, Y.H., 2008. Microstructure and corrosion characteristics of Zr-1.5Nb-0.4 Sn-0.2Fe-0.1Cr alloy with α β -annealing. *J. Nucl. Mater.* 372, 304–311.

Kim, K.T., 2009. The study on grid-to-rod fretting wear models for PWR fuel. *Nucl. Eng. Des.* 239, 2820–2824.

Kim, K.T., Suh, J.M., 2009. Impact of Nuclear Fuel Assembly Design on Grid-to-Rod Fretting Wear. *J. Nucl. Sci.Tech.* 46, 149-157.

Kobylyansky, G.P., Novoselov, A.E., Ostrovsky, Z.E., Obukhov, A.V., Shishin, V.Y., Shishov, V.N., Nikulina, A.V., Peregud, M.M., Mahmood, S.T., White, D.W., Lin, Y.P., Dubecky, M., 2008. Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched Zircaloy-2, NSF, and E635 alloys. *J. ASTM Int.* 5, 564-582.

Kruger, R.M., Adamson, R.B., 1993. Precipitate behaviour in zirconium-based alloys in BWRs. *J. Nucl. Mater.* 205, 242-250.

Kumara, C., Wang, R., Lu, R.Y., Deck, C., Gazza, J., Qu, J., 2022. Grid-to-rod fretting wear study of SiC/SiC composite accident-tolerant fuel claddings using an autoclave fretting bench test. *Wear* 488-489, 204172.

Lee, Y.H., Kim, H.K., 2013. Fretting wear behavior of a nuclear fuel rod under a simulated primary coolant condition. *Wear* 301, 569–574.

Leen, S., Hyde, T., Ratsimba, C., Williams, E., McColl, I., 2002. An investigation of the fatigue and fretting performance of a representative aero-engine spline coupling. *J. Strain Anal. Eng. Des.* 37, 565–83. Lin, Y.W., Cai, Z.B., Chen, Z.G., Qian, H., Tang, L.C., Xie, Y.C., Zhu, M.H., 2016. Influence of diameter–thickness ratio on alloy Zr-4 tube under low-energy impact fretting wear. *Mater. Today Commun.* 8, 79–90.

Li, Y., Liu, Y., Li, G., Dong, X., Wang, Y., Gu, Z., Zhang, Y., 2021. Iodine-induced stress corrosion cracking behavior of alloy ZIRLO with Zr coatings by electrodepositing with different pulse current densities. *Corr. Sci.* 193, 109890.

Lorenzo-Martin, C., Ajayi, O.O., Hartman, K., Bhattacharya, S., Yacout, A., 2019. Effect of Al₂O₃ coating on fretting wear performance of Zr alloy. *Wear* 426-427, 219-227.

Morghi, Y., Mesquita, A. Z., Puente Angulo, J. A., & Baliza Maia, A. R. (2018). SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO EM CONTRACORRENTE ÁGUA/AR EM REATORES NUCLEARES PWR UTILIZANDO CÓDIGO OPENFOAM. *HOLOS*, 6, 92–102. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.5643>

Niculina, A.V., Markelov, V.A., Peregud, M.M., Voevodin, V.N., Panchenko, V.L., Kobylansky, G.P., 1996. Phase transition temperature in the Zr-1Nb-1Sn-0.4Fe alloy. *J. Nucl. Mater.* 238, 205.

Northwood, D.O., Meng-Burany, X., Warr, B.D., 1991. Microstructure of Zr-2.5Nb alloy pressure tubing. In: *Zircon. Nucl. Ind. 12th Symp*, 156-176.

Park, C., Kim, J., Sim, A., Sohn, H., Jang, H., Chun, E.J., 2019. Influence of diode laser heat treatment and wear conditions on the fretting wear behavior of a mold steel. *Wear* 434-435, 202961.

Pusilina, N.S., Kudiiarov, V.N., Lider, A.M., Teresov, A.D., 2015. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy. *J. Alloys Comp.* 645, 476-479.

Qiu, R., Luan, B., Chai, L., Zhou, Y., Chen, J., 2012. Review of second phase particles on zirconium alloys (II): Zr–Sn–Nb–Fe alloys. *Chin. J. Nonf. Met.* 6, 1606–1615.

Qu, J., Cooley, K.M., Shaw, A.H., Lu, R.Y., Blau, P., 2016. Assessment of wear coefficients of nuclear zirconium claddings without and with pre-oxidation. *Wear* 356–357, 17–22.

Ramos, C., Saragovi, C., Granovsky, M.S., 2007. Some new experimental results on the Zr-Nb-Fe system. *J. Nucl. Mater.* 366, 198-205.

Reed, B., Wang, R., Lu, R.Y., Qu, J., 2021. Autoclave grid-to-rod fretting wear evaluation of a candidate cladding coating for accident-tolerant fuel. *Wear* 466-467, 203578.

Sabol, G.P., 2006. ZIRLO: An alloy development success. In: Proceedings of the 14th International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry. ASTM STP 1467, 3–24.

Sunde, S.L., Berto, F., Haugen, B., 2018. Predicting fretting fatigue in engineering design. Int. J. Fatigue 117, 314-326.

Tang, L., Ding, S., Qian, H., Xie, Y., Huo, Y., 2014. Fretting fatigue tests and crack initiation analysis on zircaloy tube specimens. International Journal of Fatigue 63, 154-161.

Toffolon-Masclat, C., Brachet, J.C., Servant, C., Joubert, J.M., Barberis, P., Dupin, N., Zeller, P., Limback, M., Kammenzind, B., Dean, S.W., 2008. Contribution of thermo-dynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys. J. ASTM Int. 5, 101-122.

Toffolon-Masclat, C., Guilbert, T., Brachet, J.C., 2008. Study of secondary intermetallic phase precipitation/dissolution in Zr alloys by high temperature-high sensitivity calorimetry. J. Nucl. Mater. 372, 367-378.

Woo, O.T., Griffiths, M., 2009. The role of Fe on the solubility of Nb in α -Zr. J. Nucl. Mater. 384, 77-80.

Yang, Z.N., Liu, F.C., Zhang, F.C., Yan, Z.G., Xiao, Y.Y., 2012. Microstructural Evolution and mechanical properties in Zr705 during the rolling process. Mater. Sci. Eng. A. 544, 54–58.

Zhang, J., Zhao, Y., Pantea, C., Qian, J., Daemen, L.L., Rigg, P.A., Hixson, R.S., Greeff, C.W., Gray III, G.T., Yang, Y., Wang, L., Wang, Y., Uchida, T., 2005. Experimental constraints on the phase diagram of elemental zirconium. J. Phys. Chem. Sol. 66, 1213-1219.

Zheng, J.F., Luo, J., Mo, J.L., Peng, J.F., Jin, X.S., Zhu, M.H., 2010. Fretting wear behaviors of a railway axle steel. Tribol. Int. 43, 906–11.

COMO CITAR ESTE ARTIGO

Azevedo Baêta, D., & de Medeiros, N. (2024). Influência de tratamentos térmicos sobre varetas combustíveis de Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe: Evolução microestrutural, propriedades mecânicas e comportamento sob desgaste por fretting. HOLOS, 5(40). <https://doi.org/10.15628/holos.2024.15893>

SOBRE OS AUTORES

DANIELE DE AZEVEDO BAÊTA

Universidade Federal Fluminense. Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2005), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2007) e doutorado pela Universidade Federal Fluminense (2020). Atualmente é tecnologista da Comissão Nacional de Energia Nuclear e tecnologista da Comissão Nacional de Energia Nuclear. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: reciclagem, polímeros, agente compatibilizante, compósitos e mechanical properties.

E-mail: danbaeta@hotmail.com

ORCID-ID: <https://orcid.org/0000-0003-4649-6200>



NEIL MEDEIROS

Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense (2008) com estágio Pós-Doutoral na Universidade Federal Fluminense (2008-2009). Atualmente é Professor Associado do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - Universidade Federal Fluminense (EEIMVR/UFF) e Professor Credenciado junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) da EEIMVR/UFF.

E-mail: neilmedeiros@id.uff.br

ORCID-ID: <https://orcid.org/0000-0002-8686-9529>

Editor Responsável: Gustavo Fontoura

Pareceristas *Ad Hoc*: Helder Pereira e Leandro Marques Correia



Submitted August 14, 2023
Accepted October 21, 2024
Published November 12, 2024