INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização mecânica e microestrutural do zircaloy-4 obtido por HD e metalurgia do pó

ELTON DANILO CAVALHEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização mecânica e microestrutural do zircaloy-4 obtido por HD e metalurgia do pó

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ELTON DANILO CAVALHEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CNEN

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

CAVALHEIRA, E. D. . ***Caracterização mecânica e microestrutural do zircaloy-4 obtido por HD e metalurgia do pó***. 2019. 74 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cavalheira, Elton Danilo
Caracterização mecânica e microestrutural do zircaloy-4 obtido por HD e metalurgia do pó / Elton Danilo Cavalheira; orientador Hidetoshi Takiishi. -- São Paulo, 2019.
74 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Zircaloy-4. 2. reciclagem. 3. metalurgia do pó. 4. usinagem. I. Takiishi, Hidetoshi, orient. II. Título.

À minha esposa Francieli e aos meus familiares, pelo estímulo, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho, pela orientação, amizade e confiança depositada ao longo deste projeto.

Aos amigos do laboratório de Materiais Magnéticos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN pelo apoio técnico, moral e incentivo na realização deste trabalho.

À Dra. Marilene Morelli Serna pela execução dos ensaios de composição química pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X e tamanho de partículas de pós.

À Dra. Lusinete Pereira Barbosa, que auxiliou na preparação metalográfica das amostras.

À Dra. Flávia Rodrigues de Oliveira Silva pelas análises em microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Luís Gallego Martinez pelas análises de difração de raios X.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani pela permissão de uso do equipamento para as análises de microdureza.

A todos os colegas dos demais Centros do IPEN que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

Ao instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ CNEN – SP, pela oportunidade de realização deste trabalho e à Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN pela bolsa de estudos concedida.

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DO ZIRCALOY-4 OBTIDO POR HD E METALURGIA DO PÓ

Elton Danilo Cavalheira

RESUMO

A etapa de usinagem para fabricação de tubos e tampões (*end caps*) de Zircaloy-4 (Zr-4) utilizados em reatores nucleares à água pressurizada (reatores PWRs) geram grandes quantidades de rejeitos deste material. Devido ao alto custo do Zr-4 faz-se necessário sua reciclagem, que representa uma grande economia para a política Nuclear Brasileira e também evita seu descarte para o meio ambiente. Neste trabalho, os rejeitos da usinagem do Zr-4 foram aquecidos em atmosfera de hidrogênio (923 K), sendo o pó resultante desta etapa, peneirado em malha 200 e 325 *mesh* (<75 e <45 µm). Nesta etapa, foram retirados os materiais que não absorvem hidrogênio proveniente da usinagem, diminuindo a contaminação final por Fe da liga Zr-4. A moagem foi realizada em moinho de alta energia, utilizando pote e esferas de zircônia para diminuir a contaminação do pó. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos de moagem (0 a 120 min). A amostra foi prensada a 200 MPa (prensagem isostática) e sinterizada a 1423 K por 10 h. A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi determinada a microdureza Vickers. Os resultados mostraram que após 60 min de moagem o tamanho médio das partículas foi de 2,4 µm. a microdureza Vickers após sinterização foi de 425 HV e tamanho médio de grão em torno de 50 µm. As amostras apresentaram valores de densidade hidrostática de 99% em relação à teórica, e a microestrutura apresentou morfologia típica do Zr-4 da fase α e grãos equiaxiais. Para redução de áreas de armazenamento dos cavacos obteve-se uma redução de 27 vezes no volume ocupado após hidretação, cominuição e prensagem. Foi possível usinar os tampões a partir das amostras com menor medida de microdureza.

Palavras-chaves: Zircaloy-4, reciclagem, metalurgia do pó, usinagem.

MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZIRCALOY-4 OBTAINED BY HD AND POWDER METALLURGY

Elton Danilo Cavalheira

ABSTRACT

The machining step for manufacturing Zircaloy-4 (Zr-4) tubes and end caps used in pressurized water nuclear reactors (PWRs) to generate large amounts of tailings from this material. Due the high cost of the Zr-4 its requires recycling, which represents a great economy for Brazilian Nuclear policy and also avoids its disposal to the environment. In this work, the machining chips of Zr-4 were heated in the hydrogen atmosphere (923 K), and the powder from this step was sieved in the 200 and 325 mesh (<75 and <45 µm). In this stage, materials that did not absorb the hydrogen proven by the machining were removed, reducing the final contamination by Fe of the Zr-4 alloy . Grinding was performed in the high energy mill, using zirconia pot and spheres to reduce contamination. The experiments were performed at different milling times (0 to 120 min). One sample was pressed at 200 MPa (isostatic pressure) and sintered at 1423 K for 10 h. The microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and Vickers microhardness was determined. . The results showed that after 60 min milling the average particle size was 2.4 µm, Vickers microhardness after sintering was 425 HV and average grain size around 50 µm. The samples shown hydrostatic density values of 99% compared to the theoretical, and a microstructure shows typical morphology of phase alpha of Zr-4 and equiaxial grains. To reduce chip storage areas, a reduction of 27 times in the volume occupied by the chips after hydration, comminution and pressing was obtained. It was possible to machine the end caps from the samples with the lowest microhardness measurement.

Keywords: Zircaloy-4, recycling, powder metallurgy. Machining.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reservas e produção mundial de Zircônio em 2015[22]. 19
Tabela 2 - Composição da liga Zircaloy-4. 24
Tabela 3 - Identificação das amostras sinterizadas. 28
Tabela 4 - Valores das distribuições dos tamanhos de partículas. 34
Tabela 5 - Quantificação dos elementos identificados no espectro de EDS da Figura 23. 44
Tabela 6 - Análise química por fluorescência de raios X da amostra Zry-60. 45
Tabela 7 - Densidade hidrostática das amostras sinterizadas. 47
Tabela 8 - Medidas das amostras compactadas com pressão de 100 MPa à verde. 48
Tabela 9 - Medidas das amostras compactadas com pressão de 100 MPa sinterizadas. 48
Tabela 10 – Retração das amostras compactadas com pressão de 100 MPa após sinterização. 48
Tabela 11 – Dados do padrão de zircônio alfa identificado na amostra Zry-325-200 da Figura 42 57
Tabela 12 – Parâmetros de rede da amostra Zry-325-200 obtidos após refinamento dos dados do difratograma da Figura 43. 58
Tabela 13 - Dados do padrão de zircônio alfa identificado na amostra Zry-60-200 da Figura 45. 60
Tabela 14 - Parâmetros de rede da amostra Zry-60-200 obtidos após refinamento dos dados do difratograma da Figura 46. 61
Tabela 15 - Dados do padrão de zircônio alfa identificado na amostra Zry-120-200 da Figura 48. 62
Tabela 16 - Parâmetros de rede da amostra Zry-120-200 obtidos após refinamento dos dados do difratograma da Figura 49. 63
Tabela 17 – Valores de microdureza Vickers obtidos das amostras compactadas isostaticamente com pressão de 200 MPa e sinterizadas 63
Tabela 18 - Valores de microdureza Vickers das amostras prensadas isostaticamente com pressão de 100 MPa e sinterizadas. 64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Zr-H[31].....23
Figura 2 - Fluxograma ilustrando o procedimento experimental utilizado na obtenção das amostras de Zircaloy obtidos por HD e metalurgia do pó. 25
Figura 3 - Curva de desidretação e sinterização das amostras de zircaloy-4. 28
Figura 4 - Tampão inferior a) e tampão superior b), utilizados nos tubos de zircaloy-4. 30
Figura 5 - Zircaloy 4: a) cavacos após retirada do óleo da usinagem, b) cavacos após decrepitação por hidrogênio (HD) e c) amostra sinterizada à vácuo. 31
Figura 6 – Zircaloy-4: a) cavacos após retirada do óleo da usinagem, b) hidreto classificado em tamanho menor que 75 µm e c) hidreto compactado isostaticamente (200 MPa), com as respectivas medidas de massa e volume. 32
Figura 7 – Densidade aparente das amostras de Zircaloy-4 na forma de cavacos, hidreto classificado em tamanho menor que 75 µm e hidreto compactado isostaticamente (200 MPa). 33
Figura 8 – Amostra de Zircaloy-4 após sinterização. 33
Figura 9 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-200 classificada em peneira 200 *mesh*. 35
Figura 10 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-325 classificada em peneira 325 *mesh*. 36
Figura 11 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-15 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 15 minutos.....36
Figura 12 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-30 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 30 minutos.....37
Figura 13 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-60 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 60 minutos.....38
Figura 14 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-120 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 120 minutos.....38

Figura 15 – Curvas de distribuição granulométrica das amostras sem moagem Zry-200 e Zry325, classificadas em peneira de 200 *mesh* (<75 µm) e de 325 *mesh* (<45 µm), respectivamente.....39
Figura 16 – Curvas de classificação granulométrica das amostras moídas com velocidade de 200 rpm por 15, 30,60 e 120 minutos. 40
Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-325, a) com aumento de 5000 vezes no microscópio e b) com aumento de 10000 vezes no microscópio, onde se observa a morfologia angular das partículas.....41
Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-30, realizada no equipamento TABLETOP, onde se observa a morfologia angular das partículas.41
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-60, a) com aumento de 5000 vezes no microscópio e b) com aumento de 10000 vezes no microscópio, onde se observa a morfologia angular das partículas.....42
Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-120, a) com aumento de 5000 vezes no microscópio e b) com aumento de 10000 vezes no microscópio, onde se observa a morfologia angular das partículas.....42
Figura 21 – Identificação dos elementos presentes no pó da amostra Zry-30.....43
Figura 22 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-30, onde foi realizada a análise de composição química por EDS. 43
Figura 23 – Espectro de EDS da amostra Zry-30 realizada na micrografia da Figura 22, onde foram identificados os elementos químicos presentes na liga Zircaloy-4 Zr, Sn, Fe e Cr.....44
Figura 24 - Amostra Zry-325-200 a) após sinterização e b) submetida a lixamento. 45
Figura 25 - Amostra Zry-60-200 a) após sinterização e b) submetida a lixamento. 46
Figura 26 - Amostra Zry-120-200 a) após sinterização e b) submetida a lixamento. 46
Figura 27 - Densidade relativa das amostras sinterizadas.....47
Figura 28 – Retração das amostras compactadas com pressão de 100 MPa após a sinterização.....49
Figura 29 – Densidade geométrica à verde medida das amostras após compactação com pressão de 100 MPa. 49

Figura 30 – Comparação da densidade geométrica medida à verde e após sinterização. 50
Figura 31 - Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-325-200.....51
Figura 32 - Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-60-200.....51
Figura 33. Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-120-200.....52
Figura 34 - Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-60-200 com ataque térmico heat tinting. 52
Figura 35 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-325-200: a) aumento de 200 vezes , b) aumento de 500 vezes e c) aumento de 1000vezes .53
Figura 36 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-120-200.....54
Figura 37 - Análise de composição por EDS da amostra sinterizada Zry-325-200. 54
Figura 38 - Análise de composição por EDS da amostra sinterizada Zry-60-200. 55
Figura 39 - Análise de composição por EDS da amostra sinterizada Zry-120-200. 55
Figura 40 – Comparativo dos difratograma de raios X das amostras sinterizadas Zry-325-200, Zry-60-200 e Zry-120-200.....56
Figura 41 - Difratograma de Raios X da amostra Zry-325-200 após sinterização comparado com os padrões zircônio alfa e oxido de zircônio. 56
Figura 42 – Difratograma da amostra Zry-325-200 com identificação dos picos do padrão de zircônio alfa. 57
Figura 43 – Refinamento dos dados do difratograma da amostra Zry-325-200. ...58
Figura 44 - Difratograma de Raios X da amostra Zry-60-200 após sinterização comparado com os padrões zircônio alfa e oxido de zircônio. 59
Figura 45 - Difratograma da amostra Zry-60-200 com identificação dos picos do padrão de zircônio alfa. 59
Figura 46 - Refinamento dos dados do difratograma da amostra Zry-60-200.....60
Figura 47 - Difratograma de Raios X da amostra Zry-120-200 após sinterização. 61
Figura 48 - Difratograma da amostra Zry-120-200 com identificação dos picos do padrão de zircônio alfa. 62
Figura 49 - Refinamento dos dados do difratograma da amostra Zry-120-200.....62
Figura 50 - Microdureza das amostras compactadas com pressão de 200 MPa e sinterizadas. 64

Figura 51 - Microdureza Vickers das amostras compactadas com pressão de 100 MPa e sinterizadas.....65
Figura 52 – Tampão inferior a) e tampão superior b), utilizados nos tubos de zircaloy-4.....65
Figura 53 – Operador do torno conferindo as medidas da amostra a ser usinada. 66
Figura 54 – Amostra presa à castanha do torno durante a usinagem.....66
Figura 55 - Amostra Zry-15 que foi compactada a pressão de 100 MPa, sinterizada e usinada com perfil semelhante ao tampão superior.....67
Figura 56 – Amostra Zry-325 que foi compactada a pressão de 100 MPa, sinterizada e usinada com perfil semelhante ao tampão inferior.....67
Figura 57 – Tampão inferior a) e tampão superior b) usinados.....68
Figura 58 – Comparação do tampão superior usinado a) com o fornecido pela INB b).....68
Figura 59 - Comparação do tampão inferior usinado a) com o fornecido pela INB b). 69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 OBJETIVOS 17

3 REVISÃO DA LITERATURA 18

3.1 Zircônio 18

3.2 Ocorrência do Zircônio no Brasil 19

3.3 Obtenção do Zircônio metálico 20

3.4 Zircônio e reatores nucleares 20

3.5 Metalurgia do pó do Zircônio 21

4 METODOLOGIA 24

4.1 Preparação dos cavacos de Zircaloy-4. 25

4.2 Hidretação e moagem dos cavacos de Zircaloy 26

4.3 Caracterização das amostras dos pós 27

4.4 Compactação 27

4.5 Desidretação e Sinterização 27

4.6 Caracterização das amostras sinterizadas 29

4.7 Usinabilidade 30

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 31

5.1 Caracterização dos pós de hidretos de zircônio 34

5.1.1 Tamanho de partículas 34

5.1.2 Microscopia dos pós 40

5.1.3 Análise química dos pós por EDS 42

5.1.4 Análise química dos pós por fluorescência de raios X 44

5.2 Caracterização das amostras sinterizadas 45

5.2.1 Sinterização 45

5.2.2 Densidade hidrostática 46

5.2.3 Densidade geométrica.....47
5.2.4 Microscopia das amostras sinterizadas.....50
5.2.5 Análise química por EDS das amostras sinterizadas.....54
5.2.6 Difração de raios X das amostras sinterizadas.....55
5.2.7 Propriedade mecânica - Microdureza.....63
5.2.8 Usinabilidade.....65
6 CONCLUSÕES.....70
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....71

1 INTRODUÇÃO

Os reatores nucleares de potência a água pressurizada (Pressurized Water Reactors – PWR) localizados em Angra dos Reis – RJ utilizam como encamisamento do combustível nuclear o Zyrcaloy-4, que é importado. A Indústrias Nucleares do Brasil SA (INB) é a responsável pela fabricação dos tubos deste material.

Na fabricação dos tubos e tampões por usinagem, são geradas grandes quantidades de cavacos. Esse material além de ser de alto custo, necessita de grande espaço para armazenamento e não deve ser descartado ao meio ambiente. Assim, a reciclagem deste material pela INB é de fundamental importância[1].

Este trabalho propõe aperfeiçoar o processo de reaproveitamento dos cavacos de Zircaloy-4 por metalurgia do pó, utilizando o processo de decrepitação por hidrogênio (HD) e sinterização a vácuo.

O material obtido por esse processamento terá sua microestrutura caracterizada visando sua reutilização na fabricação de peças utilizadas em reatores nucleares.

O hidrogênio vem sendo muito utilizado como agente pulverizador de ligas à base de terras raras e metais de transição, devido à sua taxa de difusão ser extremamente alta mesmo em temperaturas baixas. Estes materiais são usados em dispositivos de estocagem de hidrogênio, geração de eletricidade ou de campos magnéticos, que são produzidos através de um processo cuja primeira etapa é a transformação das ligas por moagem em um pó fino[2,3,4,5,6].

A hidretação pode ser realizada tanto a baixas temperaturas próximas à ambiente, quanto a temperaturas mais elevadas, sendo bem sucedida em todos os casos[7,8]. Quando realizada em temperaturas mais elevadas, utilizada na obtenção de pós magnéticos pelo processo de hidretação, decrepitação, desproporção e recombinação (HDDR), além de ocorrer a decrepitação da liga, há uma redução no tamanho de grão em proporções consideráveis[9].

Para a obtenção de ligas à base de zircônio através de sua reciclagem o processo de hidretação é de grande importância pela sua facilidade em obtenção de pós que podem ser reutilizados, tanto na fabricação de novos tubos de Zircaloy-4 ou de outros produtos. As vantagens de se utilizar a metalurgia do pó é que com ela é possível obter melhor acabamento superficial e uma melhor homogeneidade microestrutural. Outra grande vantagem é o formato e dimensões finais da peça próximos ao desejado, não sendo necessária posterior usinagem [10,11].

Dois métodos estão sendo desenvolvidos para recuperação dos cavacos de Zircaloy[1,11,12]. O primeiro método foi o convencional, por fusão, utilizando um forno elétrico a arco para a obtenção de lingotes. O segundo foi por técnicas da metalurgia do pó. Neste último, as amostras de Zircaloy-4 são submetidas à hidretação, em seguida o material resultante é moído em um moinho de bolas de alta energia. O pó é prensado isostaticamente e sinterizado a vácuo. As composições químicas dos materiais obtidos usando ambos os métodos foram determinadas utilizando técnicas de fluorescência de raios X e comparadas com as especificações do material de partida. Os resultados mostraram que para o método de fusão há elevada contaminação de Fe, o que não ocorre por metalurgia do pó. Mas, por este método há elevada concentração de hidrogênio e oxigênio. A composição das fases dos lingotes foi determinada por difração de raios X. Os resultados mostraram que o Zircaloy reciclado utilizando a técnica de fusão apresentou uma microestrutura adequada para uso nuclear e os resultados obtidos pelo método de metalurgia do pó sugere a possibilidade da produção de pequenas peças. [1,12].

Estudos realizados por vários pesquisadores têm mostrado a importância da presença do hidrogênio e oxigênio e sua influência nas propriedades mecânicas e microestruturais nas ligas de zircônio e por isso a necessidade de controle destes elementos na fabricação destas ligas[13,14,15,16,17,18,19,20].

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é promover o reaproveitamento do Zircaloy-4 proveniente da produção de tubos e tampões utilizados em reatores nucleares de água pressurizada (PWR) recuperado por HD e metalurgia do pó após diferentes condições de processamento.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a usinabilidade do material recuperado por HD e metalurgia do pó para a produção dos tampões dos tubos do elemento combustível.

O trabalho também teve como objetivo estudar as características microestruturais e as propriedades mecânicas obtidas com a variação das condições de processamento para analisar quais as melhores condições que viabilizam a usinabilidade.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Zircônio

Zircônio, elemento químico de símbolo Zr, metal de transição pertencente ao grupo 4 (IVB) e ao quinto período da tabela periódica de elementos, número atômico 40, massa atômica 91,22 g/mol. Encontrado em estado sólido em temperatura ambiente e possui temperatura de fusão de 1855 ºC.

O Zircônio foi descoberto por Klaproth em 1786, mas não foi isolado como metal até 1824, quando Berzelius preparou um pó de zircônio metálico impuro. Em 1925, VanArkel e DeBoer desenvolveram um metal puro usando um processo de decomposição por iodeto, processo ainda utilizado atualmente para purificar o zircônio metálico extraído dos seus minérios. Em 1947, foi desenvolvido por W. J. Kroll o método de redução por magnésio para extrair o metal do tetracloreto de zircônio[21].

As propriedades do zircônio estabelecidas pelo *U.S. Bureau of Mines* indicavam que ele era dúctil e tinha propriedades mecânicas similares às do titânio e aço inoxidável austenítico. Zircônio apresentou boa resistência à corrosão em muitos meios corrosivos, incluindo água superaquecida e como revestimento do urânio combustível em reatores nucleares. Em 1958, zircônio se tornou acessível para uso industrial e começou a substituir o aço inoxidável como revestimento do combustível nos reatores nucleares comerciais. Além disso, a indústria de processos químicos começou a usar zircônio em vários ambientes de corrosão severa[21].

Atualmente, o zircônio é utilizado em reatores nucleares refrigerados à água, sendo seu maior uso em equipamentos de processos químicos onde apresentam altas taxas de corrosão. Outros usos são: lâmpadas de flash, armamento incendiário, e recebendo gases contaminantes em dispositivos selados como tubos de vácuo[21].

3.2 Ocorrência do Zircônio no Brasil

O zircônio está presente principalmente nos minerais zirconita ($ZrSiO_4$) e badeleíta (ZrO_2). Em 2015 sendo utilizado em diversas aplicações industriais, principalmente nos setores de fundição, de cerâmicas e de refratários, e como revestimento dos elementos combustíveis dos reatores nucleares e aditivos em aços de alta resistência. Em 2015, a produção de minério de zircônio no Brasil exibiu uma redução de 3% em relação à de 2014, cerca de 22,6 mil toneladas produzidas principalmente na Paraíba e no Rio de Janeiro, Tabela 1. As Indústrias Nucleares do Brasil S. A. e Cristal Mineração do Brasil Ltda. foram as principais empresas produtoras do minério em 2015 no Brasil. Os dados apontam que os teores de ZrO_2 e $ZrSiO_4$ nas reservas lavráveis variam entre 0,37 % e 67 %[22].

Tabela 1 - Reservas e produção mundial de Zircônio em 2015[22].

Países	Reservas (10^3 t)	Produção (t)
Brasil	**2408**	**22647**
Austrália	51000	500000
África do Sul	14000	380000
China	500	140000
Indonésia	nd	110000
Moçambique	1100	50000
Índia	3400	40000
Estados Unidos da América	500	60
Outros Países	5098	171048
TOTAL	**78000**	**1410000**

3.3 Obtenção do Zircônio metálico

As fontes comerciais do zircônio metálico são o zircão e a badeleíta. O primeiro é um ortossilicato de fórmula $ZrSiO_4$, contendo teoricamente 67,2 % de ZrO_2 e 32,8 % de SiO_2, e a badeleíta que é o óxido de zircônio quase puro, contém de 96,5 a 98,9% de zircônia (ZrO_2) e de 1,0 a 1,8% de háfnia (HfO_2)[22].

Existem vários processos industriais para produzir e refinar o zircônio puro. Entre eles encontra-se a redução de $ZrCl_4$ com sódio, a redução do ZrO_2 com potássio, o processo Kroll e o processo de hidretação/desidretação[23].

O processo Kroll é o mais empregado para a produção do zircônio. Este processo transforma o minério de zircônio em lingotes de Zr metálico através de várias etapas químicas[24]. É baseado num método desenvolvido por William J. Kroll, de redução do tetracloreto de titânio com magnésio para produção de titânio metálico. O principal minério de zircônio (zircão) não é decomposto facilmente por ácidos, tornando necessário liberar o zircônio do silicato. Isto é conseguido através da formação de um carbeto com o metal ou separando-se o óxido de zircônio da sílica. O carbeto é obtido através da mistura do carbono (grafite) com o minério e a sua redução em um forno elétrico constituído de eletrodos e cadinho de grafite. Em seguida, ele passa por uma etapa de cloração, formando o tetracloreto de zircônio a ser usado na primeira etapa.[25,26,27]

A extrema reatividade do Zr com gases tais como, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, é o maior obstáculo na preparação do metal, pois níveis residuais de até 0,2 % de oxigênio tornam o metal frágil. No processo, a exclusão do ar nas etapas críticas mostradas acima possibilitou a produção comercial do zircônio dúctil[27].

3.4 Zircônio e reatores nucleares

As primeiras pesquisas com o zircônio na década de 40 mostraram sua superioridade como um material estrutural em relação ao alumínio, devido à sua grande resistência à corrosão, o que permitiria sua aplicação a temperaturas mais elevadas nos reatores térmicos refrigerados à água e maiores taxas de transferência de calor permitindo maior eficiência na produção de energia. Quanto

ao alumínio, até então, a opção de material estrutural, suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão eram satisfatórias apenas em reatores de baixa temperatura[28].

Em estudos sobre hidretação do Zircaloy-2 utilizado nos tubos de encamisamento do combustível nuclear, Kim e Olander[29] observaram que a presença do Ni na liga favorece a absorção de hidrogênio, o qual prejudica a resistência à corrosão. Nos reatores PWR há um excesso de hidrogênio no líquido refrigerante e este vem a somar-se ao hidrogênio gerado durante a corrosão. Já no Zircaloy-4, o Ni é substituído pela adição de Fe, visando atender a resistência à corrosão desejada. O Zr de grau nuclear deve ser excepcionalmente puro em relação aos elementos que possuem alta seção de choque para absorção de nêutrons. O zircônio tem uma baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos (0,18 ± 0,02 barn)[24,28]. Os minérios de Zr normalmente contêm de 1 a 3% de háfnio. Porém, este elemento tem uma elevada seção de choque para absorção de nêutrons (115 barns) e deve ser removido na produção do metal Zr grau nuclear. Comumente, o zircônio para aplicações nucleares deve conter teor de Hf abaixo de 0,01 %[28,30].

3.5 Metalurgia do pó do Zircônio

As principais vantagens do processo de metalurgia de pó são a eliminação da etapa de laminação e da usinagem, evitando a geração de cavacos e diminuindo o custo do processo.

A obtenção do pó de zircônio é realizada pelo processo de hidretação/desidretação, o qual é baseado no efeito da fragilização de metais pela ação do hidrogênio[31].

O zircônio é um dos melhores metais para emprego em metalurgia do pó, já que pode ser prontamente compactado e sinterizado próximo da sua massa específica teórica (6,504 $g.cm^{-3}$)

O processo de hidretação e desidretação é uma interação entre gases e sólidos. Na hidretação, numa primeira etapa, ocorre o processo de adsorção física, onde as moléculas de H_2 aderem à superfície do metal e separam-se em átomos de hidrogênio. Na segunda etapa, o H se acumula abaixo da camada passivadora,

geralmente formada por óxidos, provocando a nucleação e crescimento de pontos hidretados. Os átomos de hidrogênio penetram no interior da matriz metálica, formando o hidreto que é friável. Durante a formação do hidreto, a estrutura cristalina do metal altera-se, expandindo para acomodar os átomos de hidrogênio[31].

A reação inversa, isto é, a desidretação, é promovida ao aquecer o hidreto sob a ação de vácuo. Desse modo, ocorre a desgaseificação e dessorção do H. Nesse processo, os átomos de hidrogênio migram do interior para a superfície do hidreto, onde se associam e formam novamente moléculas de H_2. As moléculas são liberadas na forma gasosa. Durante esse processo, os átomos de metal contraem-se retornando à estrutura metálica cristalina original[31].

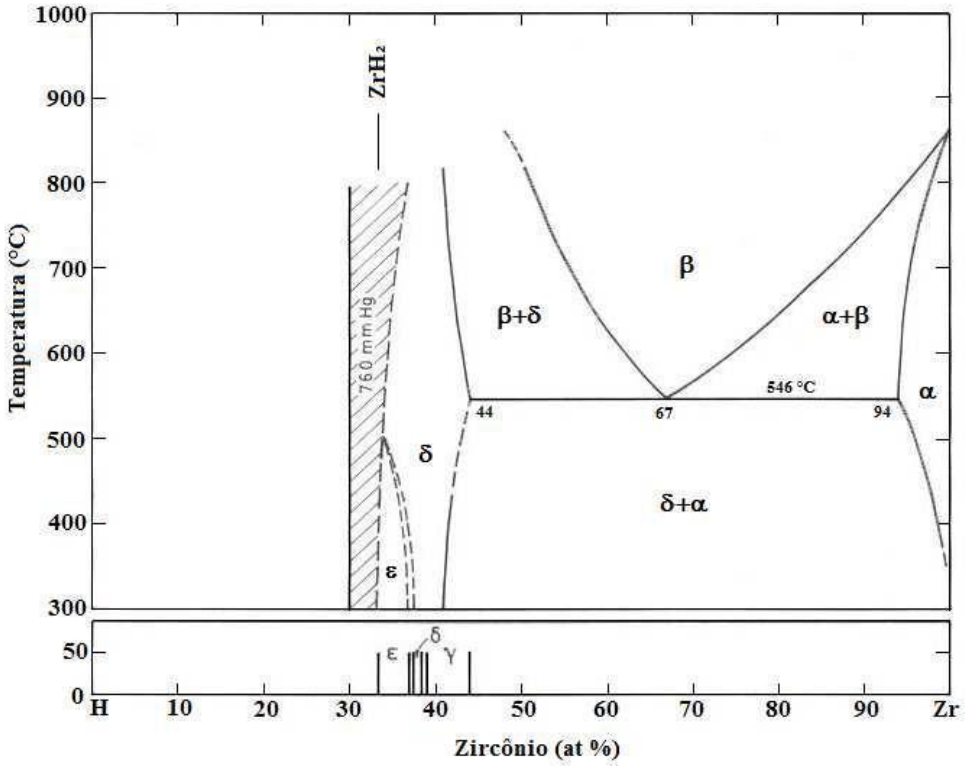
O processo de hidretação do zircônio é baseado na expansão volumétrica do metal à medida que o hidrogênio é adicionado, alterando sua massa específica. A mudança volumétrica combinada com a natureza frágil do hidreto de zircônio permite que o material seja moído em um pó metálico fino. Os estudos têm mostrado que a expansão se situa entre 8,2 e 15,4 %. O hidreto de zircônio pode então ser desidretado em temperaturas acima de 800 °C e resultar em um pó de zircônio de granulometria fina[23].

Estudos têm apontado ser necessário no mínimo 50 % atômico de hidrogênio incorporado ao zircônio para permitir a fragilização. De acordo com a cinética de reação do hidrogênio com o zircônio, a absorção se inicia a 235 ºC e o máximo a ser absorvido ocorrem entre 300 ºC e 375 ºC. Na Figura 1 é apresentado o diagrama de fases do sistema Zr-H, podendo-se observar a formação do composto ZrH_2.[31]

Entretanto, a hidretação tem sido praticada a 800 ºC, especialmente quando a peça é espessa. O processo da hidretação é controlado por difusão, o qual é dependente da temperatura e tem uma relação parabólica com o tempo. Assim, quanto maior é a temperatura, mais rápido é o processo da hidretação[23].

Também é conhecido o fato da taxa de reação da hidretação ser proporcional à área superficial do material, ou seja, a hidretação dos cavacos é favorecida quando comparada com o material na forma maciça[23].

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Zr-H[31].



A desidretação ocorre quando o hidreto é aquecido em temperaturas iguais ou superiores a 800 °C e sob vácuo maior que 10^{-4} Pa. Nessas condições, a concentração de hidrogênio pode ser reduzido a 10 ppm ou menos[32].

O pó de hidreto de zircônio pode ser prensado sem o uso de ligantes, preenchendo facilmente as cavidades do molde, do mesmo modo que os pós metálicos convencionais. Segundo Hausner, observa-se que, aplicando-se uma pressão em torno de 228 MPa em moldes de ação simples, a densidade à verde obtida é da ordem de 4 $g.cm^{-3}$ (62% da massa específica teórica)[32].

Devido à grande afinidade do Zr pelo oxigênio e nitrogênio, a sinterização deve ser realizada em gás inerte de alta pureza ou em alto vácuo. A fim de obter-se uma densidade próxima da teórica, a sinterização deve ser realizada em vácuo de pelo menos 10^{-4} Pa e temperaturas na faixa de 1300 °C. No presente trabalho, como utilizou-se o hidreto de zircônio, o processo de desidretação e sinterização foi simultâneo e, portanto, deve ser realizado sob vácuo, conforme encontrado na literatura[32].

4 METODOLOGIA

O material de partida deste trabalho foi o Zircaloy-4 fornecido pela INB na forma de cavacos. Na Tabela 2 está mostrada a composição química da liga zircaloy-4 utilizada neste trabalho.

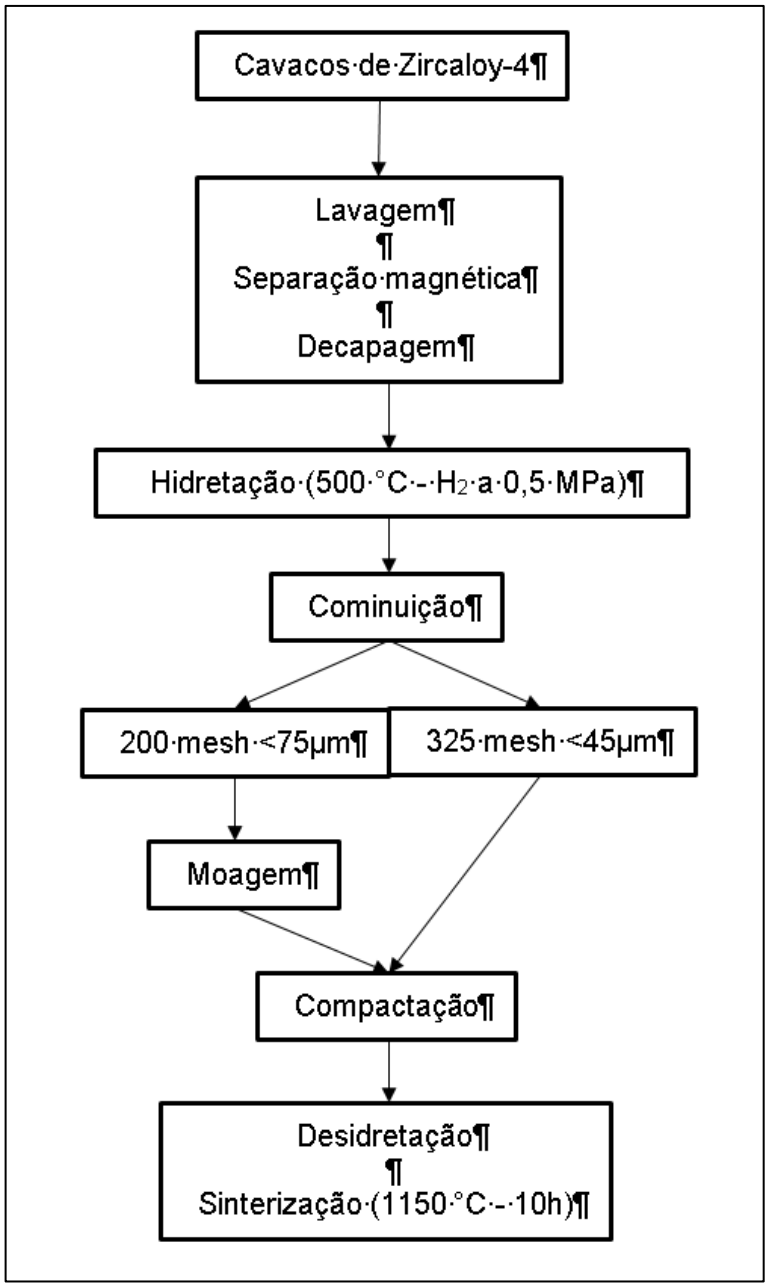
Os cavacos são gerados durante a fabricação dos tubos e tampões (*end-caps)*, obtidos por um processo de usinagem de barras cilíndricas da liga Zircaloy-4, originando uma quantidade considerável de material, que são armazenados em tambores ocupando grandes áreas.

Nesta seção está descrita a obtenção das amostras de Zircaloy-4 obtidos por HD e metalurgia do pó. A Figura 2 apresenta o fluxograma do desenvolvimento experimental das etapas deste trabalho.

Tabela 2 - Composição da liga Zircaloy-4.

Elemento	Zircaloy-4 Especificação[3] % massa
Zr	bal.
Sn	1,2-1,7
Fe	0,18-0,24
Cr	0,07-0,13

Figura 2 - Fluxograma ilustrando o procedimento experimental utilizado na obtenção das amostras de Zircaloy obtidos por HD e metalurgia do pó.



4.1 Preparação dos cavacos de Zircaloy-4.

No processo de usinagem é empregado um fluido de refrigeração contendo óleo que fica impregnado no material e precisa ser eliminado. Para isso os cavacos foram submetidos a uma etapa de limpeza realizada por meio de lavagem para desengraxe e decapagem. A lavagem foi feita usando detergente e

água, utilizando uma cuba ultrassônica, em 3 repetições de 20 min cada uma, seguidas de enxague em água deionizada. Após a última lavagem o material foi aspergido com álcool etílico PA e secado com soprador térmico. Em seguida foi realizada uma separação magnética manual prévia nos cavacos visando retirar possíveis impurezas de Fe do material.

A decapagem dos cavacos foi executada empregando uma solução com HNO_3 (30% HNO_3 :70% H_2O) durante 20 min, com a finalidade de remover a camada superficial de óxido formada durante o processo de usinagem que poderia dificultar a ação do hidrogênio, em seguida foram enxaguados em água deionizada e secados usando álcool etílico PA e soprador térmico.

4.2 Hidretação e moagem dos cavacos de Zircaloy

O material a ser hidrogenado é colocado em um cadinho de aço inox e então, em um vaso de pressão de aço inox com uma entrada para H_2 e a outra para vácuo. Inicialmente, o sistema foi evacuado a 30 Pa e purgado com H_2 para descontaminação do sistema. A seguir, com o vácuo reestabelecido, utilizando um forno resistivo tubular o material foi aquecido a 500 °C. Após a estabilização da temperatura, injetou-se o H_2 a 0,5 MPa para hidretação do Zircaloy, mantendo-se nessa pressão durante 5 minutos. A injeção de H_2 foi realizada três vezes durante esse período devido ao volume do sistema ser pequeno em relação à alta absorção de H_2 pela amostra.

Após a hidretação, o hidreto de zircônio foi cominuído em almofariz de ágata e separado por peneiras de malha 200 *mesh* (< 75 µm) e malha 325 *mesh* (< 45 µm), resultando nas amostras Zry-200 e Zry-325, respectivamente. Nesta etapa ocorre a separação de materiais que vieram junto com os cavacos e não foram separados na separação magnética, mas que não são hidretados nas mesmas condições do zircaloy-4, por isso não fragilizam e são separados na peneira.

Em seguida, o hidreto de zircônio foi carregado em moinho planetário de alta energia modelo *Pulverisette* 7 *Premium Line*, fabricado pela FRITSCH, com jarro de moagem de zircônia e esferas de Zircônia-Ítria (ZrO_2-Y_2O_3) contendo ciclohexano como meio de moagem. As esferas utilizadas na moagem foram de 5 mm de diâmetro na proporção de 1 g de material para 10 g de esferas e a

velocidade de rotação utilizada foi de 200 rpm nos tempos de 15, 30, 60 e 120 min, resultando nas amostras Zry-15, Zry-30, Zry-60 e Zry-120, respectivamente.

A remoção do ciclohexano é realizada dentro de uma *glove box* com atmosfera controlada de argônio, com o intuito de reduzir a contaminação por oxigênio, utilizando uma bomba de vácuo mecânica para promover a redução da pressão no jarro de moagem.

4.3 Caracterização das amostras dos pós

A distribuição granulométrica dos pós foi determinada pela técnica de espalhamento de Laser (*Cilas* 1064), A composição química das amostras foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X em um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX 720, e a morfologia das partículas foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio Philips modelo XL30.

4.4 Compactação

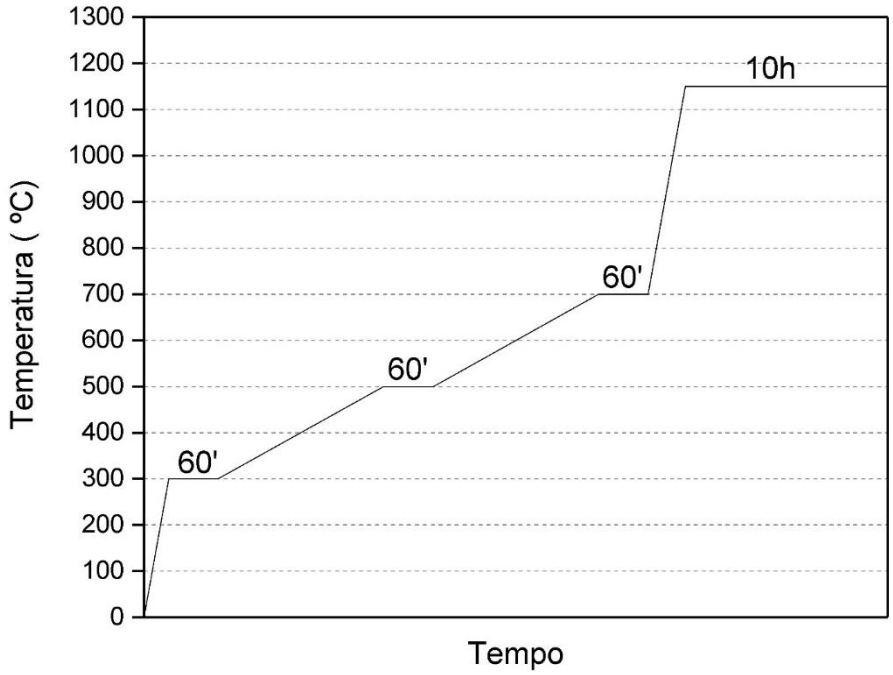
Para a compactação das amostras procedeu-se a prensagem isostática a frio durante 1 minuto, em um molde de borracha de silicone com diâmetro interno de 12 mm. Inicialmente, foi utilizada uma pressão de 200 MPa, mas as amostras apresentaram trincas após a sinterização, possivelmente devido à dificuldade de compactação de pós finos. Portanto, a pressão foi reduzida para 100 MPa para diminuição das trincas.

4.5 Desidretação e Sinterização

Para a desidretação e sinterização as amostras compactadas foram colocadas em cadinho de alumina, dentro de tubo de quartzo em forno resistivo. A desidretação foi realizada em patamares nas temperaturas 300 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C com taxa de aquecimento de 1ºC/min entre eles para garantir uma liberação lenta do hidrogênio das amostras, evitando o surgimento de trincas. A consolidação final das amostras foi obtida no processo de sinterização. Para atingir a temperatura de sinterização,1150 °C, foi empregada taxa de aquecimento de

10°C/min. As amostras permaneceram nesse patamar por 10 h, sob alto vácuo de (10^{-4} Pa), conforme Figura 3. E posteriormente, foram resfriadas de modo lento dentro do forno.

Figura 3 - Curva de desidretação e sinterização das amostras de zircaloy-4.



As amostras foram identificadas quanto a classificação granulométrica e moagem, e quanto a pressão utilizada na prensagem isostática, seguindo o modelo "Zry- A – B, onde "A" representa a classificação granulométrica ou tempo de moagem e "B" a pressão utilizada, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das amostras sinterizadas.

Amostra	Classificação/tempo de moagem	Pressão
Zry-325-100	325 *mesh* (< 45 µm)	100 MPa
Zry-325-200	325 *mesh* (< 45 µm)	200 MPa
Zry-15-100	15 min	100 MPa
Zry-30-100	30 min	100 MPa
Zry-60-100	60 min	100 MPa
Zry-60-200	60 min	200 MPa
Zry-120-200	120 min	200 MPa

4.6 Caracterização das amostras sinterizadas

A medida de densidade hidrostática das amostras foi calculada pelo princípio de Arquimedes seguindo a Equação 1.

$$\rho_H = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \times \rho_{H_2O}, \text{ (Eq. 1)}$$

onde: ρ_H é a densidade hidrostática (g/cm^3), m_{seca} é a massa (g) da amostra seca, m_{seca} é a massa (g) da amostra úmida, m_{imersa} é a massa (g) da amostras imerssa em água e ρ_{H_2O} é a densidade da água (g/cm^3).

As densidades relativas das ligas foram calculadas através da Equação 2.

$$\rho_R = \frac{\rho_H}{\rho_T} \times 100, \text{ (Eq. 2)}$$

onde: ρ_R é a densidade relativa (%), ρ_H é a densidade hidrostática medida (g/cm^3) e ρ_T é a densidade teórica do material (g/cm^3).

As amostras sinterizadas passaram por preparação metalográfica com etapas de embutimento em baquelite, sequência de lixamento até lixa 4000 *mesh*, polimento com sílica coloidal (13 nm) e ataque com solução de 45% HNO_3 + 45% H_2O_2 + 10% HF[33]. Outro ataque realizado nas amostras polidas foi o *heat tinting*, no qual a mostra foi colocada em um forno, ao ar, com uma taxa de aquecimento lenta até atingir 300 ºC, onde permanece por 5 min e na etapa final a amostra é lavada com água deionizada. Neste ataque forma-se uma camada superficial de óxido, revelando os grãos da amostra que contrastam de acordo com sua orientação[33].

As análises de metalografia foram executadas em um microscópio óptico Olympus modelo BX51M, utilizando o software de análises de imagens *Olympus Stream Image*.

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Ultima-IV. Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação das fases cristalinas presentes, usando o programa *Crystallographyca Search-Match,* que permite a comparação dos perfis de difração com os padrões de fases do banco de dados *Powder Diffraction File* do *International Centre for*

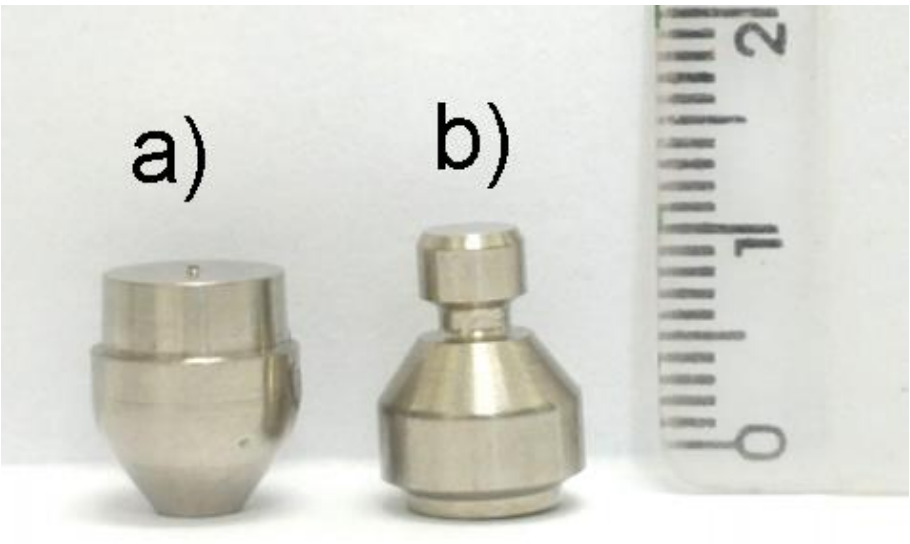
Diffraction Data (PDF2-2003/ICDD) e o refinamento dos parâmetros de rede foi relizado através do *programa Materials Studio.*

O ensaio de microdureza Vickers (Macrovickers 5112 – *Buehler*) foi realizado de acordo com a norma ASTM E384-11. Nos ensaios foram realizadas impressões com carga de 500 g e 15 segundos.

4.7 Usinabilidade

A usinabilidade das amostras foi analisada com o auxílio do pessoal da oficina do IPEN. Os tampões originas fornecidos pela INB foram usinados em torno CNC. Neste trabalho as amostras foram usinadas em torno convencional da marca Romi. Os parâmetros de usinagem, ferramentas utilizadas e medidas precisas dos tampões eram desconhecidos, o que dificultou essa tarefa. As medias aproximadas foram tiradas dos tampões fornecidos, apresentados na Figura 4, e os parâmetros de usinagem ficaram por conta da experiência do operador do torno para usinar uma peça com perfil semelhante ao original.

Figura 4 - Tampão inferior a) e tampão superior b), utilizados nos tubos de zircaloy-4.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5 estão mostrados: (a) os cavacos de Zircaloy-4 após retirada do óleo da usinagem, (b) após decrepitação por hidrogênio (HD) e (c) amostra sinterizada a vácuo. Todas as amostras apresentam a mesma quantidade mássica (5,86 g) para melhor demonstrar a variação de volume nas amostras. A hidretação dos cavacos do Zr-4 diminui o volume do material, permitindo seu armazenamento em menores áreas, que é uma necessidade da INB. Para quantificar a variação da densidade aparente das amostras, como apresentado na Figura 6, foram realizadas medidas de massa e volume ocupado pelas amostras de zircaloy-4, sendo: a) na forma de cavacos, b) do pó após hidretação e classificado em tamanho menor que 75 µm e c) do pó compactado isostaticamente com pressão de 200 MPa.

Figura 5 - Zircaloy 4: a) cavacos após retirada do óleo da usinagem, b) cavacos após decrepitação por hidrogênio (HD) e c) amostra sinterizada à vácuo.

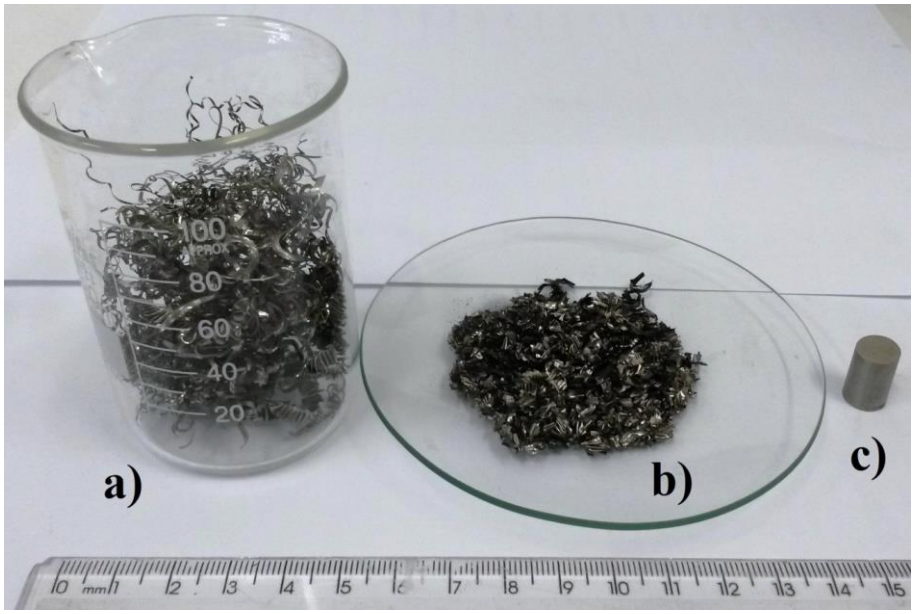
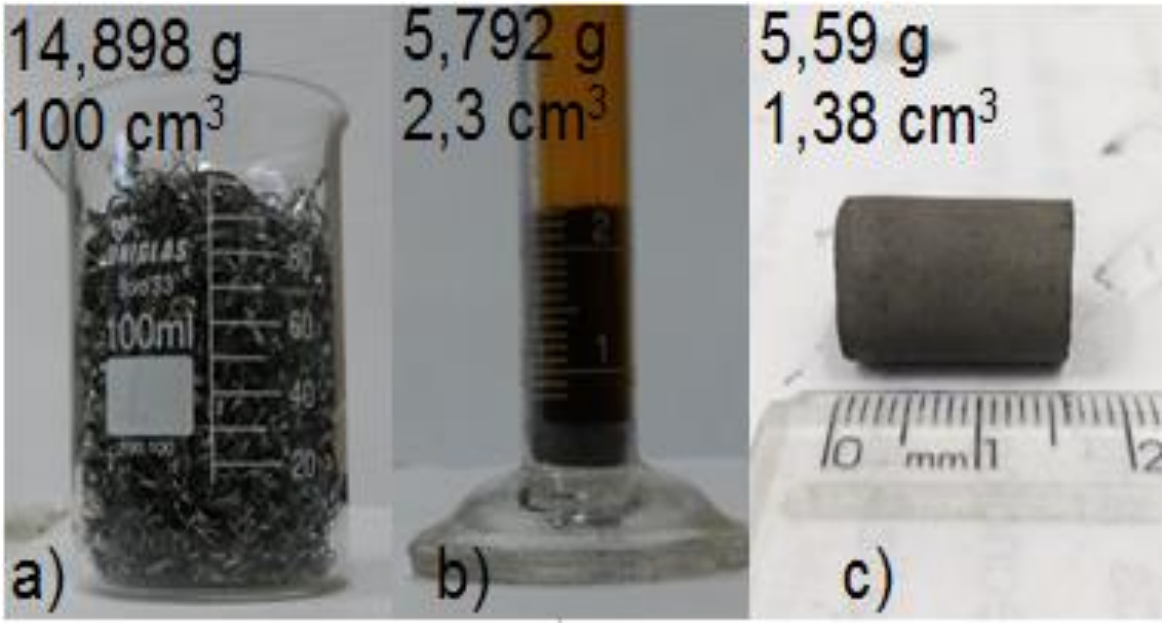
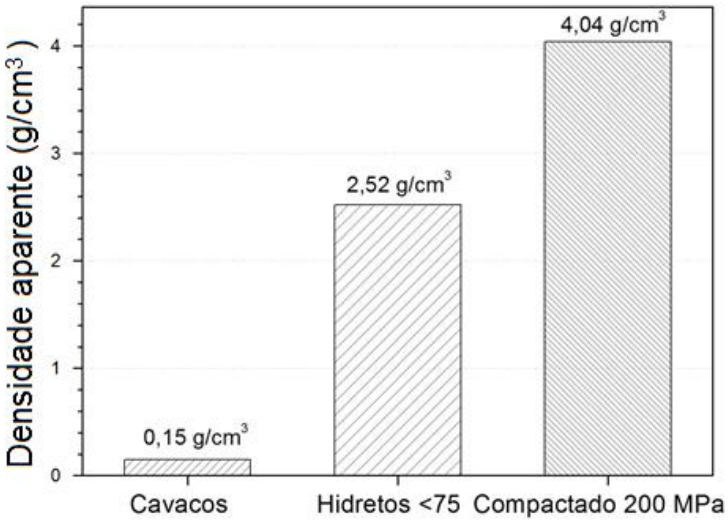


Figura 6 – Zircaloy-4: a) cavacos após retirada do óleo da usinagem, b) hidreto classificado em tamanho menor que 75 µm e c) hidreto compactado isostaticamente (200 MPa), com as respectivas medidas de massa e volume.



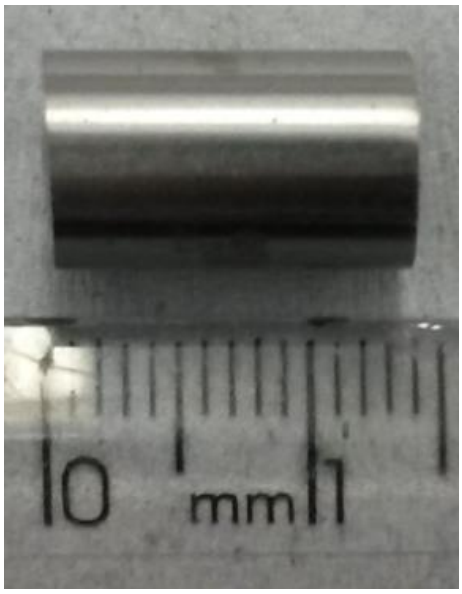
Na Figura 7 está apresentada a variação da densidade aparente das amostras, juntamente com os valores de volume ocupado no armazenamento desse material, mostrado na Figura 6, onde se observa que após hidretação e cominuição dos cavacos o volume ocupado no armazenamento desse material pode diminuir aproximadamente 17 vezes, e após compactação do pó (prensagem isostática) resultante da hidretação e cominuição o volume diminui 27 vezes comparado com os cavacos de Zr-4. A densidade aparente das amostras foram de: 0,15; 2,52 e 4,04 $g.cm^{-3}$ do material na forma de cavacos, após hidretação e compactação, respectivamente.

Figura 7 – Densidade aparente das amostras de Zircaloy-4 na forma de cavacos, hidreto classificado em tamanho menor que 75 µm e hidreto compactado isostaticamente (200 MPa).



Na Figura 8 está apresentada a amostra após sinterização do Zr-4 apresentando volume de 0,896 cm^3 e diminuição de 97,7% em relação ao material inicial (cavacos).

Figura 8 – Amostra de Zircaloy-4 após sinterização.



5.1 Caracterização dos pós de hidretos de zircônio

5.1.1 Tamanho de partículas

Os pós hidretados de Zircaloy-4 foram analisados quanto à distribuição granulométrica para determinar o diâmetro médio das partículas, e por microscopia eletrônica de varredura para identificar a morfologia dos pós. A amostra Zry-200 foi cominuída e classificada em peneira de malha 200 *mesh* (< 75 µm) e a amostra Zry-325 foi cominuída e classificada em peneira de malha 325 *mesh* (< 45 µm). As amostras Zry-15, Zry-30, Zry-60 e Zry-120 foram cominuídas e classificadas em peneira de malha 200 *mesh* (< 75 µm) e posteriormente moídas com velocidade de 200 rpm por período de 15 a 120 minutos, respectivamente.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados de distribuição granulométrica das amostras, sendo que o diâmetro médio (Dmédio) obtido foi entre 15,07 e 1,76 µm. Como resultado de cominuição e classificação das partículas em pereira 325 *mesh* (<45 µm), e com o aumento no tempo de moagem obteve-se uma diminuição nos tamanhos de partículas e consequentemente no diâmetro médio, como esperado.

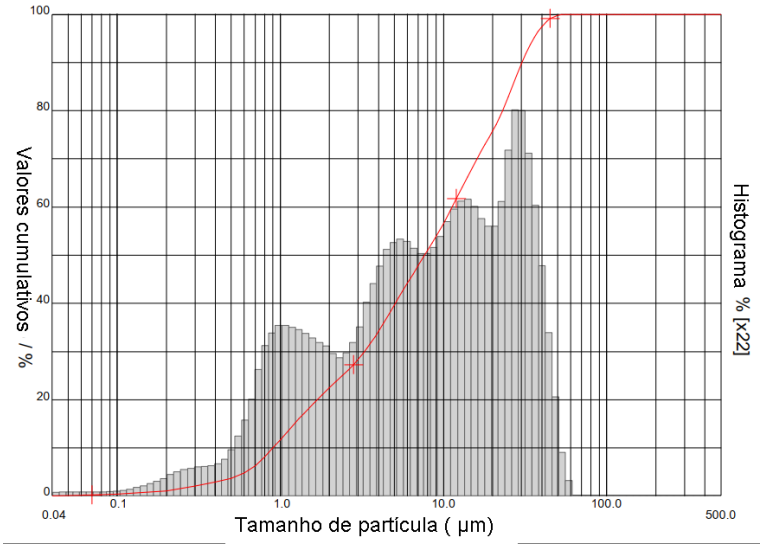
Tabela 4 - Valores das distribuições dos tamanhos de partículas.

Amostra	D10 % (µm)	D50 % (µm)	D90 % (µm)	Dmédio (µm)
Zry-200	0,96	8,42	41,42	15,07
Zry-325	0,58	3,70	19,29	6,94
Zry-15	0,77	3,23	7,22	3,62
Zry-30	0,73	2,6	5,75	2,95
Zry-60	0,42	1,81	5,33	2,41
Zry-120	0,40	1,24	3,98	1,76

Nas Figura 9 a Figura 14 são mostradas as curvas de distribuição granulométrica das amostras após hidretação, cominuição e moagem.

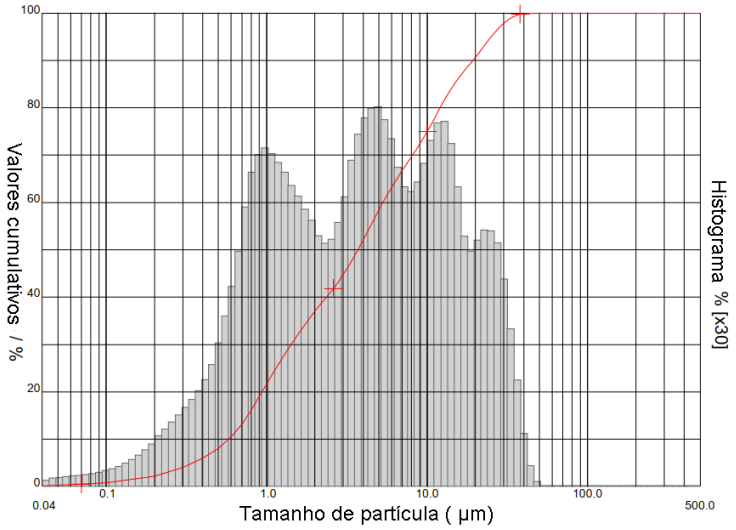
Na Figura 9 mostra a curva de distribuição granulométrica da amostra Zry-200, cominuída em almofariz e classificada em peneira 200 *mesh* (<75 µm), contendo partículas com tamanho entre 0,04 µm e 71 µm e uma frequência multimodal para os diâmetros 1,1 µm, 7,5 µm, 18 µm e 43 µm com suas respectivas concentrações 1,17 %, 1,89 %, 2,16 % e 2,49 %.

Figura 9 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-200 classificada em peneira 200 *mesh*.



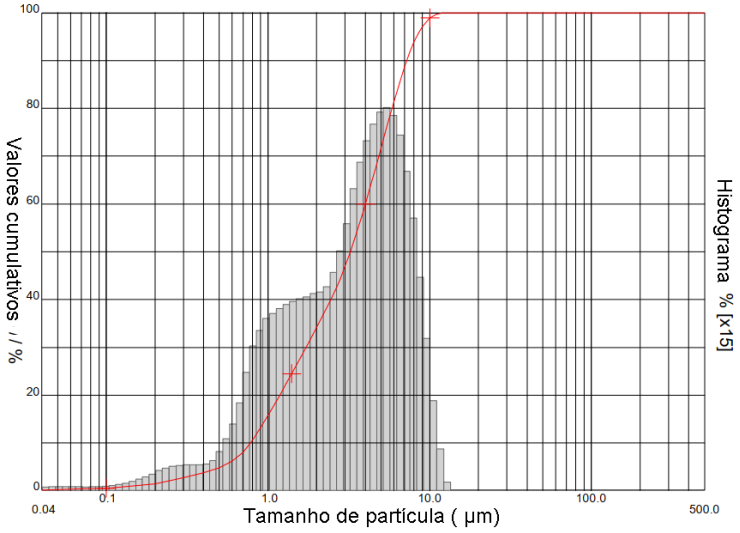
Na Figura 10 apresenta-se a curva de distribuição granulométrica da amostra Zry-325, cominuída em almofariz e classificada em peneira 325 *mesh* (<45 µm), contendo partículas com tamanho entre 0,04 µm e 43 µm e uma frequência multimodal para os diâmetros 1 µm, 4,6 µm, 12 µm e 22 µm com suas respectivas concentrações 2,11 %, 2,37 %, 2,28 % e 1,6 %.

Figura 10 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-325 classificada em peneira 325 *mesh*.



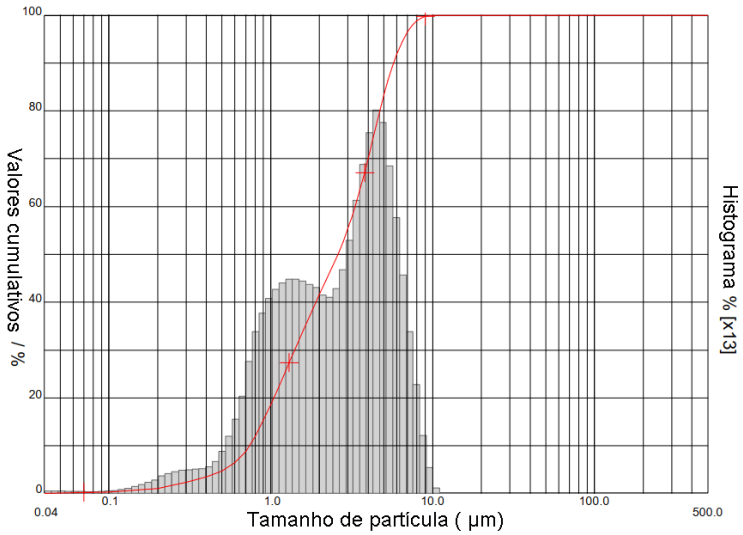
Na Figura 11, apresenta-se a curva de distribuição granulométrica da amostra Zry-15, cominuída e classificada em peneira 200 *mesh* (<75 µm) seguida de moagem com velocidade de 200 rpm por 15 minutos, contendo partículas com tamanho entre 0,04 µm e 12 µm e uma frequência modal para o diâmetro de 5,3 µm com concentração de 4,33 %.

Figura 11 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-15 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 15 minutos.



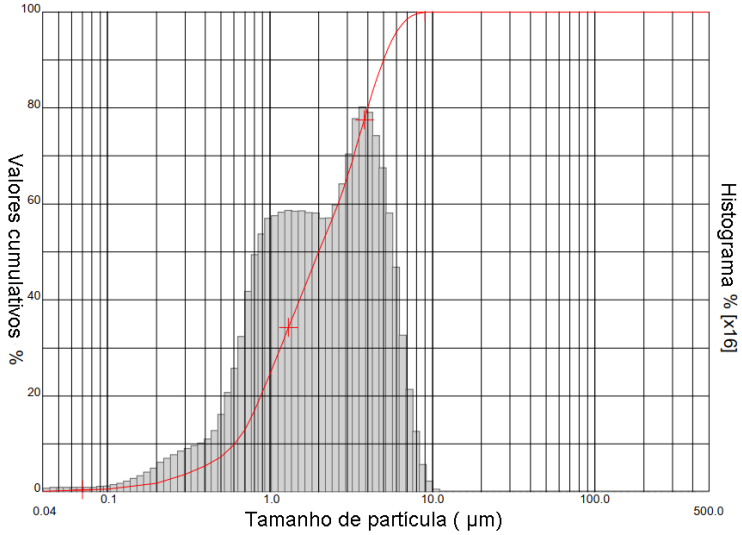
Na Figura 12, apresenta-se a curva de distribuição granulométrica da amostra Zry-30, cominuída e classificada em peneira 200 *mesh* (<75 µm) seguida de moagem com velocidade de 200 rpm por 30 minutos, contendo partículas com tamanho entre 0,04 µm e 10 µm e uma frequência multimodal para os diâmetros 1,4 µm e 4,6 µm com suas respectivas concentrações 2,8 % e 4,99 %.

Figura 12 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-30 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 30 minutos.



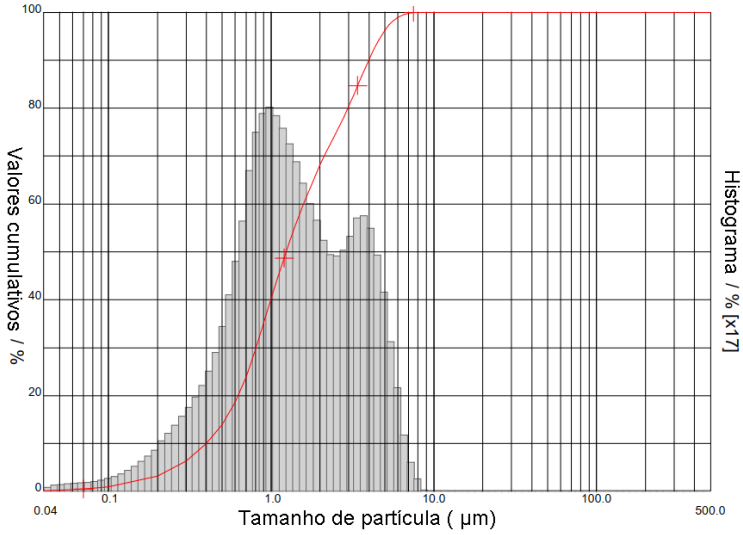
Na Figura 13, apresenta-se a curva de distribuição granulométrica da amostra Zry-60, cominuída e classificada em peneira 200 *mesh* (<75 µm) seguida de moagem com velocidade de 200 rpm por 60 minutos, contendo partículas com tamanho entre 0,04 µm e 10 µm e uma frequência multimodal para os diâmetros 1,4 µm e 3,8 µm com suas respectivas concentrações 3,22 % e 4,43 %.

Figura 13 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-60 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 60 minutos.



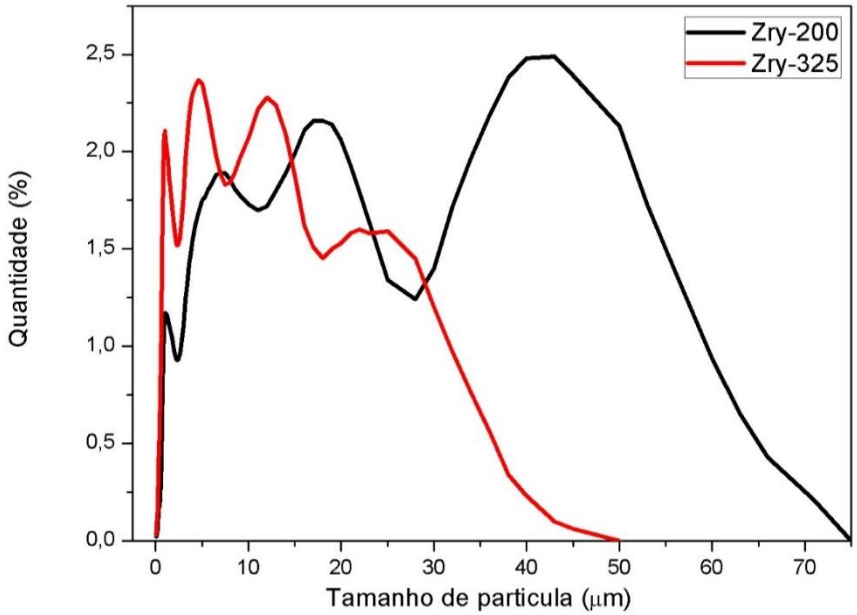
Na Figura 14, apresenta-se a curva de distribuição granulométrica da amostra Zry-120, cominuída e classificada em peneira 200 *mesh* (<75 µm) seguida de moagem com velocidade de 200 rpm por 120 minutos, onde observa-se partículas com tamanho entre 0,04 µm e 8 µm e uma frequência multimodal para os diâmetros 1,0 µm e 3,6 µm com suas respectivas concentrações 4,86 % e 3,5%.

Figura 14 - Curva de distribuição granulométrica das partículas da amostra Zry-120 classificada em peneira 200 *mesh* após moagem com velocidade de 200 rpm por 120 minutos.



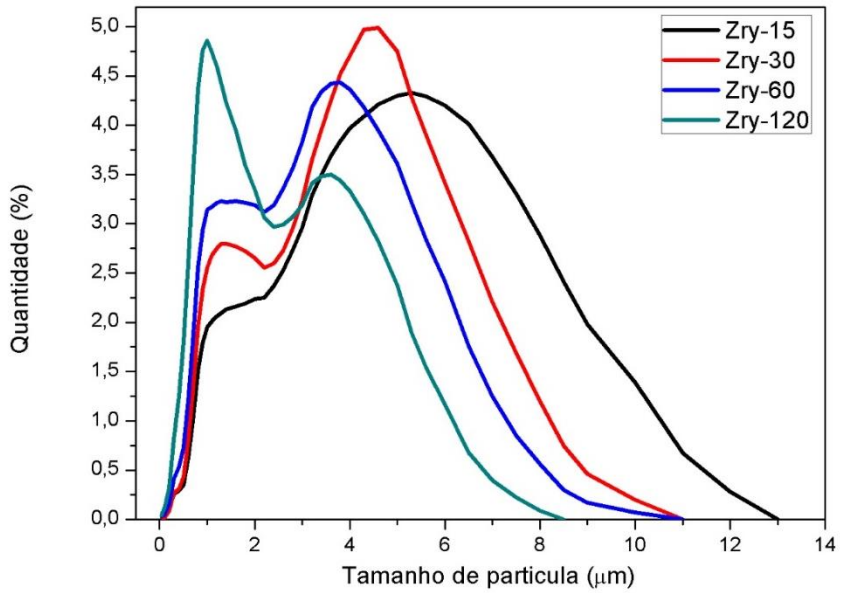
Nas Figura 15 e Figura 16 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras sem moagem (classificadas em peneiras 200 e 325 *mesh*) e após moagem em moinho de bolas com tempo de 15 a 120 min, respectivamente. As amostras sem moagem, Figura 15, tiveram uma diminuição dos tamanhos de partículas de até 71 µm para até 43 µm com a classificação em peneira de menor tamanho. A amostra Zry-200 possui maior frequência nas partículas com tamanho de 43 µm e na amostra Zry-325 a frequência é maior para as partículas de 4,6 µm.

Figura 15 – Curvas de distribuição granulométrica das amostras sem moagem Zry-200 e Zry325, classificadas em peneira de 200 *mesh* (<75 µm) e de 325 *mesh* (<45 µm), respectivamente.



As amostras com moagem, Figura 16, apresentam diminuição do tamanho máximo de partículas com o aumento do tempo de moagem, de 12 µm para 8 µm. Apresentam também uma diminuição na frequência das com tamanho próximo de 4 µm e um aumento da frequência das partículas com tamanho próximo a 1 µm. O aumento no tempo de moagem resulta em pós mais finos e com aspecto mais homogêneo.

Figura 16 – Curvas de classificação granulométrica das amostras moídas com velocidade de 200 rpm por 15, 30,60 e 120 minutos.



5.1.2 Microscopia dos pós

Nas Figura 17 a Figura 20 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos hidretos após cominuição e moagem das amostras Zry-325, Zry-30, Zry-60 e Zry-120, respectivamente. As partículas exibem uma morfologia angular devido à natureza frágil do hidreto[23], que é favorável às etapas de prensagem e sinterização, diminuindo a porosidade do material final. Observa-se nas micrografias que o aumento no tempo de moagem não altera a morfologia das partículas. As partículas se encontram na forma de aglomerados devido ao seu pequeno tamanho.

Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-325, a) com aumento de 5000 vezes no microscópio e b) com aumento de 10000 vezes no microscópio, onde se observa a morfologia angular das partículas.

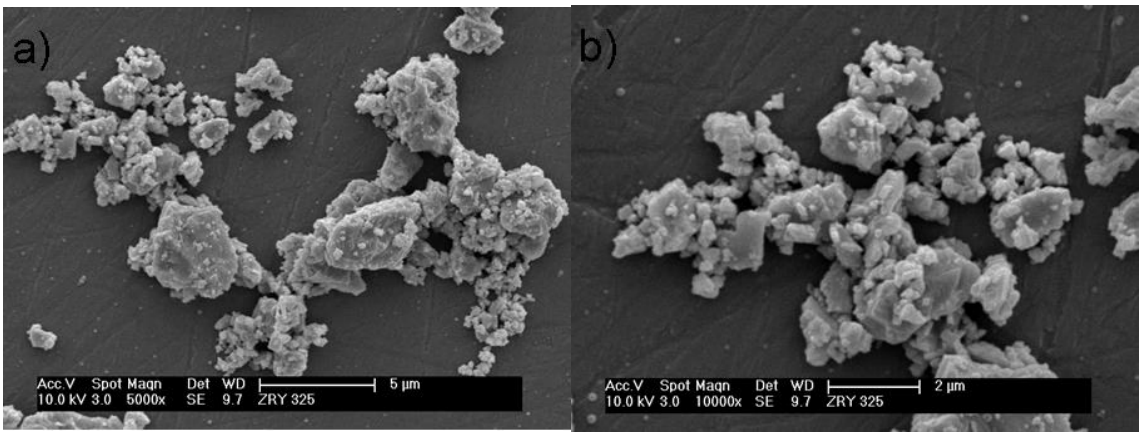


Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-30, realizada no equipamento TABLETOP, onde se observa a morfologia angular das partículas.

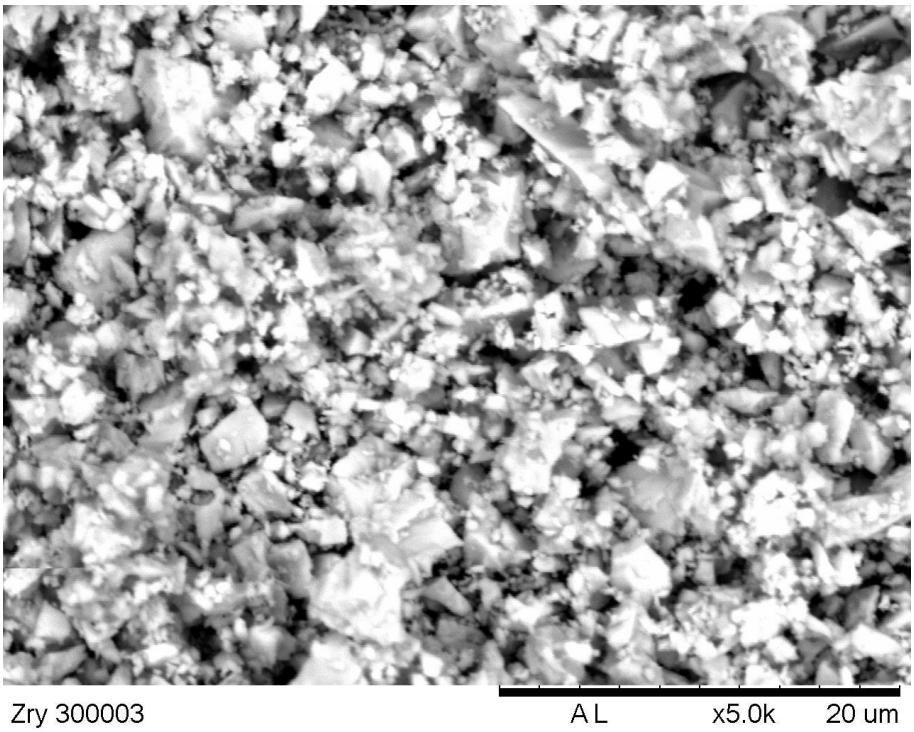


Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-60, a) com aumento de 5000 vezes no microscópio e b) com aumento de 10000 vezes no microscópio, onde se observa a morfologia angular das partículas.

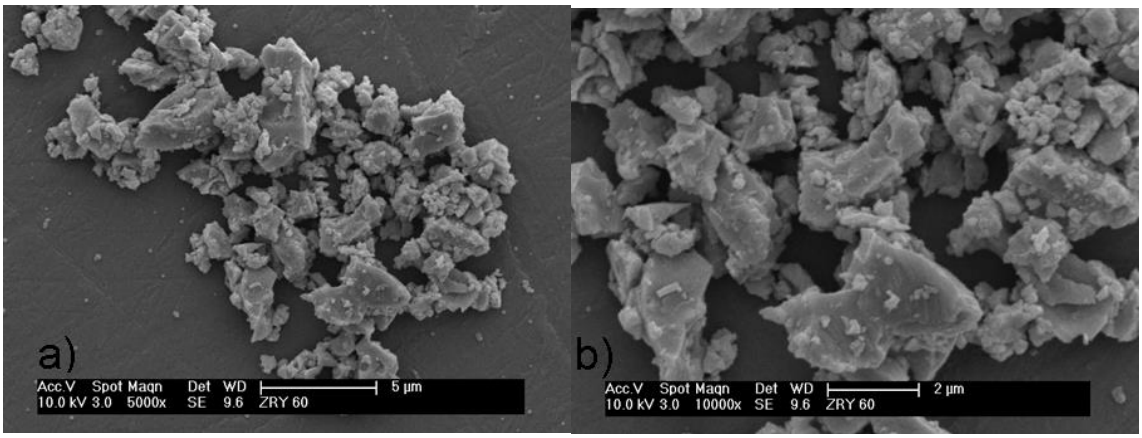
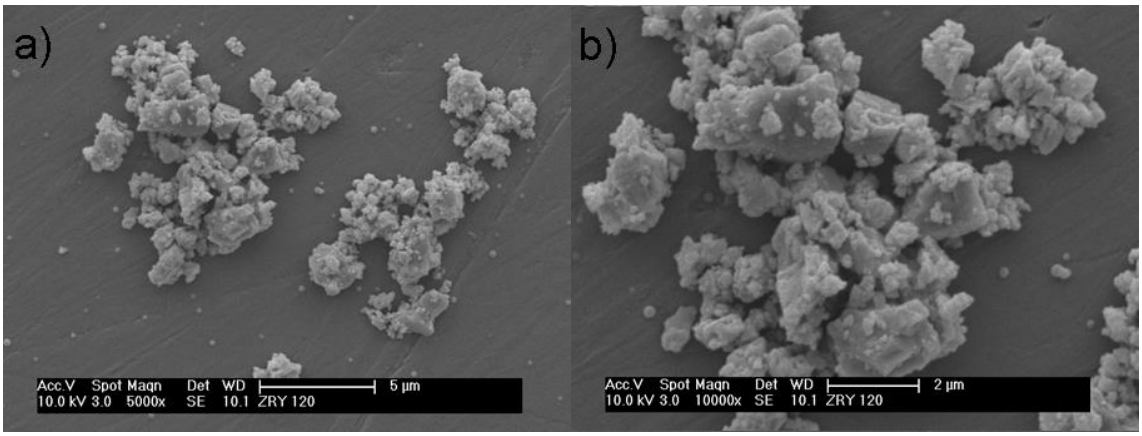


Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-120, a) com aumento de 5000 vezes no microscópio e b) com aumento de 10000 vezes no microscópio, onde se observa a morfologia angular das partículas.



5.1.3 Análise química dos pós por EDS

Na Figura 21 é apresentada uma micrografia obtida por MEV da amostra Zry-30, onde foi realizada análise química por EDS, no equipamento : *tabletop*, TM3000, para identificação dos elementos presentes, onde os elementos encontrados Zr, Fe, Sn e Cr fazem parte da composição da liga Zircaloy-4.

Na Figura 22 é apresentado resultados da análise química semiquantitativa realizada na amostra a amostra Zry-30 e na Figura 23 está apresentada o espectro de EDS mostrando os elementos que compõe a liga Zircaloy-4: Zr, Fe, Sn e Cr. Na Tabela 5 está apresentada a composição química

determinada pela análise realizada onde foram identificados os elementos químicos: Zr, Fe, Sn e Cr.

Figura 21 – Identificação dos elementos presentes no pó da amostra Zry-30.

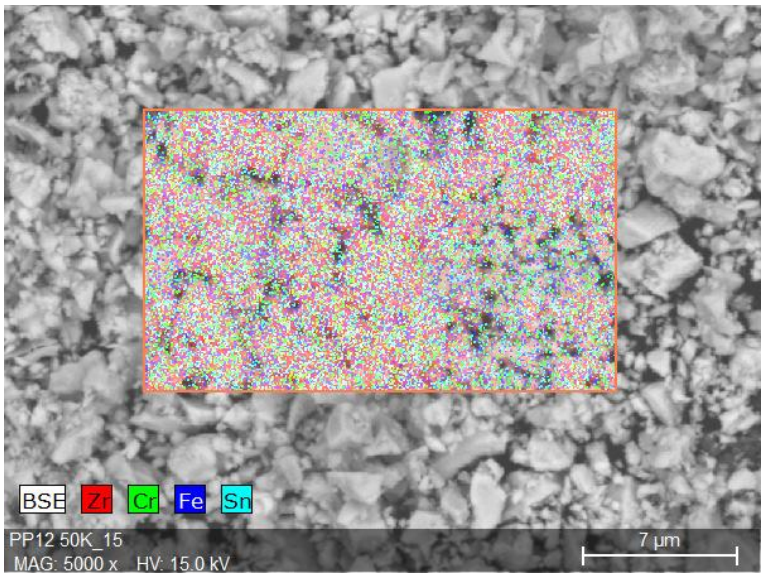


Figura 22 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-30, onde foi realizada a análise de composição química por EDS.

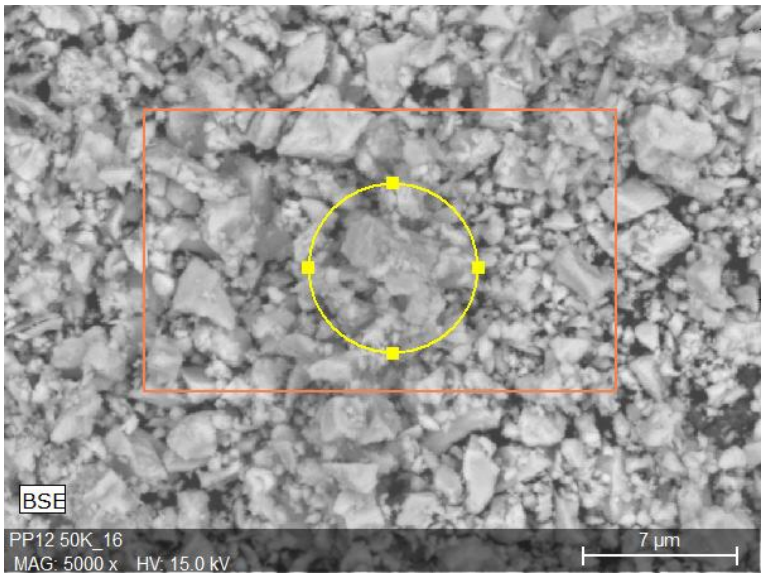


Figura 23 – Espectro de EDS da amostra Zry-30 realizada na micrografia da Figura 22, onde foram identificados os elementos químicos presentes na liga Zircaloy-4 Zr, Sn, Fe e Cr.

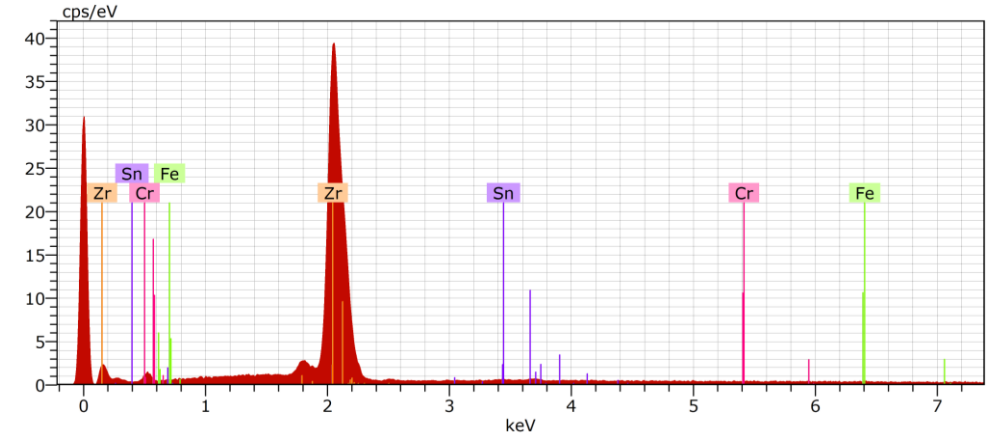


Tabela 5 - Quantificação dos elementos identificados no espectro de EDS da Figura 23.

Elemento	% massa	% atômica	Erro (%)
Zircônio	98,38	98,45	3,6
Estanho	1,29	0,99	0,1
Ferro	0,24	0,39	0,0
Cromo	0,09	0,16	0,0

5.1.4 Análise química dos pós por fluorescência de raios X

Na Tabela 6 está apresentado o resultado da análise química obtida por fluorescência de raios X da amostra Zry-60 onde a composição da amostra está dentro das especificações da liga Zr-4, com ressalva ao Fe que apresenta valor acima do especificado proveniente do processo de usinagem onde foram obtidos os cavacos de Zircaloy-4 ou pelo fato da análise ser semiquantitativa. Entretanto, essa contaminação por Fe é baixa se comparada com a reciclagem de Zry-4 pelo método de fusão.

Tabela 6 - Análise química por fluorescência de raios X da amostra Zry-60.

Elemento	Amostra Zry-60	Zircaloy-4 Especificação[3]
	%(massa)	
Zr	98,219	bal.
Sn	1,443	1,2-1,7
Fe	0,244	0,18-0,24
Cr	0,094	0,07-0,13

5.2 Caracterização das amostras sinterizadas

5.2.1 Sinterização

Inicialmente, foi utilizada uma pressão de 200 MPa para a compactação das amostras. Nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26 são apresentadas as amostras Zry-325-200, Zry-60-200 e Zry-120-200 respectivamente, após a etapa de sinterização e um posterior lixamento para remoção da camada superficial de óxido. As amostras apresentam trincas devido ao problema de compactação de pós finos na etapa de prensagem isostática (200 MPa). Observa-se o aumento da quantidade de trincas com a diminuição do tamanho médio das partículas dos pós compactados. Estas trincas influenciam nos valores de densidade hidrostática e relativa das amostras sinterizadas, e também na usinabilidade das amostras.

Figura 24 - Amostra Zry-325-200 a) após sinterização e b) submetida a lixamento.

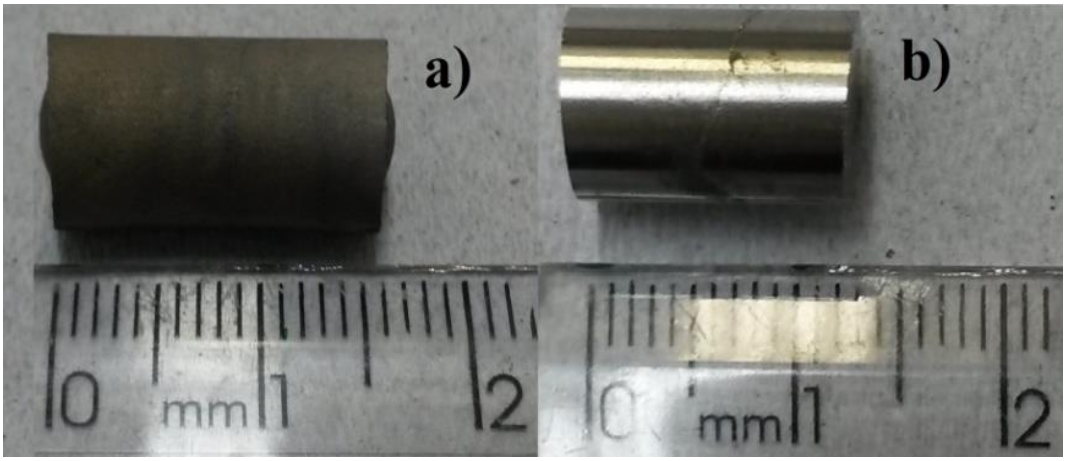


Figura 25 - Amostra Zry-60-200 a) após sinterização e b) submetida a lixamento.

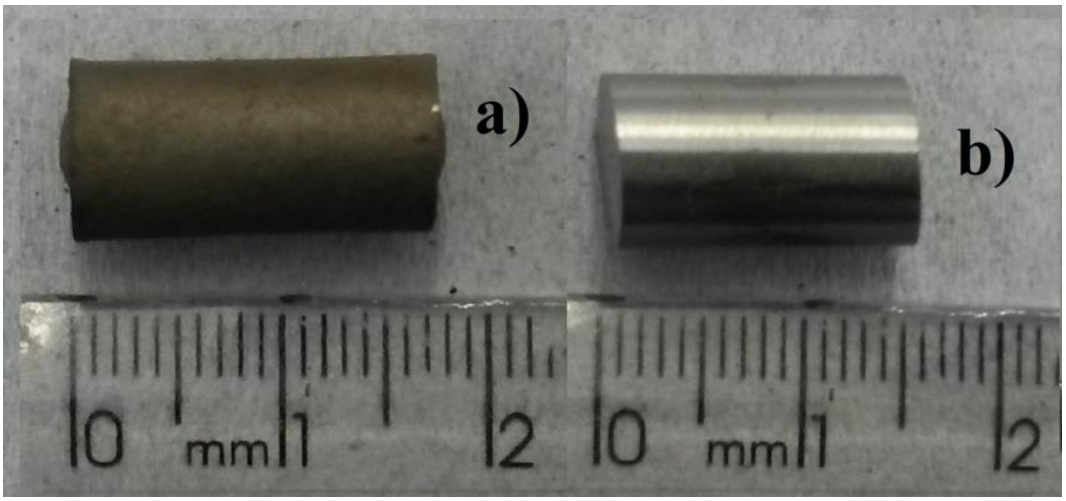
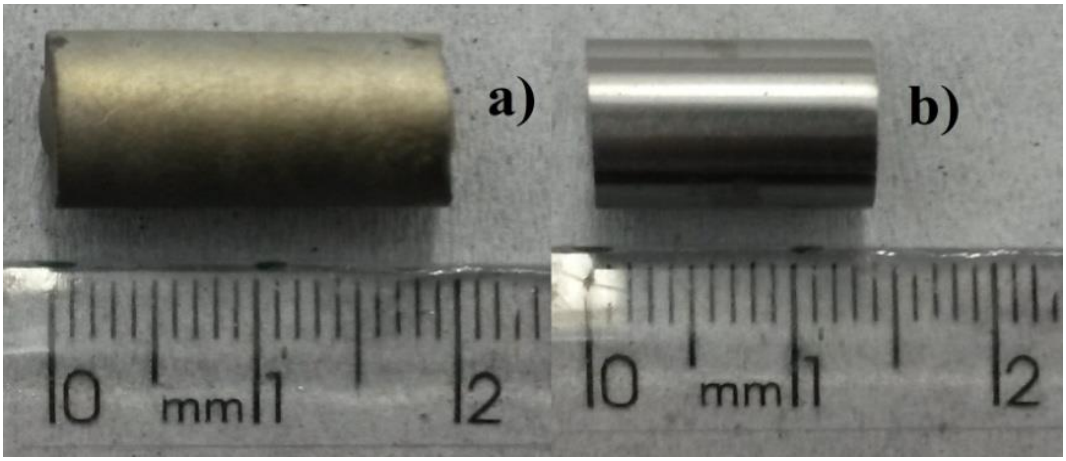


Figura 26 - Amostra Zry-120-200 a) após sinterização e b) submetida a lixamento.



5.2.2 Densidade hidrostática

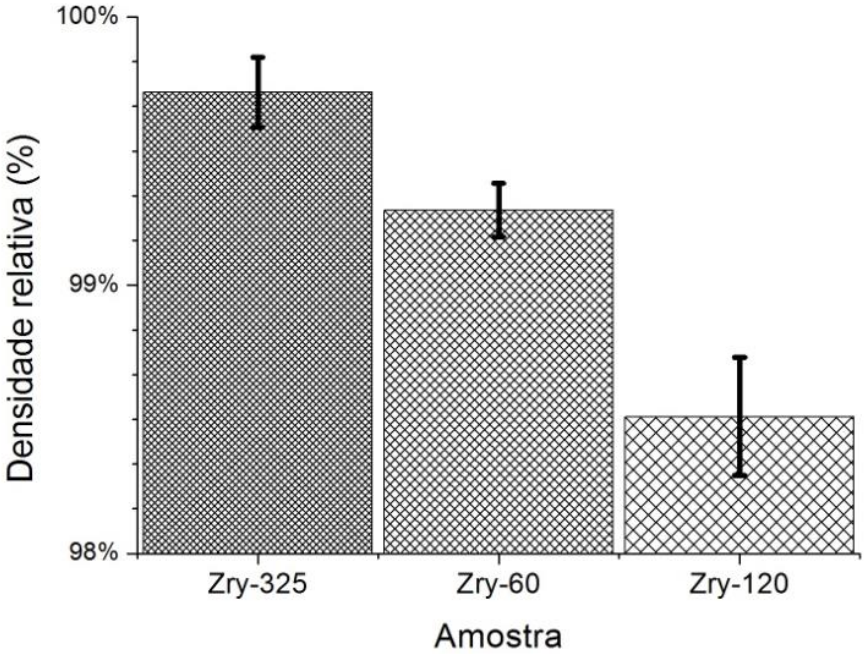
Na Tabela 7 estão apresentados os valores de densidade hidrostática das amostras após sinterização. Observa-se um decréscimo nos valores de densidade hidrostática com a diminuição do tamanho de partículas dos pós, provavelmente devido ao aumento de trincas e porosidade das amostras sinterizadas. Na Figura 27 são apresentados os valores de densidade relativa das amostras sinterizadas com relação à densidade teórica da liga (6,56 g/cm^3), que apresentaram valores satisfatórios. As amostras com maior tempo de moagem apresentaram diminuição na densidade evidenciando aumento de porosidade,

trincas e provavelmente o teor de oxigênio devido ao aumento da área específica dos pós.

Tabela 7 - Densidade hidrostática das amostras sinterizadas.

Amostra	Densidade Hidrostática ($g.cm^{-3}$)	Densidade Relativa (%)
Zry-325-200	6,54	99,72
Zry-60-200	6,51	99,29
Zry-120-200	6,46	98,51

Figura 27 - Densidade relativa das amostras sinterizadas.



5.2.3 Densidade geométrica

Devido à dificuldade na usinagem das amostras compactadas com pressão de 200 MPa que apresentaram trincas, foi reduzida a pressão de compactação para 100 MPa.

Na Tabela 8 são apresentados os valores obtidos nas medidas da altura, diâmetro e volume, usadas para o cálculo da densidade geométrica das amostras à verde após compactação isostática (100 MPa), Na Tabela 9 são apresentados os valores obtidos nas medidas da altura, diâmetro e volume, usadas para o cálculo da densidade geométrica das amostras após sinterização por 10 horas à 1150ºC.

Na Tabela 10 são apresentados os valores de retração das amostras sinterizadas.

Tabela 8 - Medidas das amostras compactadas com pressão de 100 MPa à verde.

Amostras à verde				
	Zry-325-100	Zry-15-100	Zry-30-100	Zry-60-100
Altura (cm)	1,712	2,055	2,173	2,291
Diâmetro (cm)	1,114	1,095	1,075	1,064
Volume (cm^3)	1,669	1,935	1,972	2,037
Densidade (g/cm^3)	3,822	3,288	3,213	3,140

Tabela 9 - Medidas das amostras compactadas com pressão de 100 MPa sinterizadas.

Amostras sinterizadas				
	Zry-325-100	Zry-15-100	Zry-30-100	Zry-60-100
Altura (cm)	1,436	1,628	1,707	1,760
Diâmetro (cm)	0,93	0,872	0,85	1,839
Volume (cm^3)	0,975	0,972	0,969	0,973
Densidade (g/cm^3)	6,437	6,525	6,485	6,534

Tabela 10 – Retração das amostras compactadas com pressão de 100 MPa após sinterização.

Retração das amostras (%)				
	Zry-325-100	Zry-15-100	Zry-30-100	Zry-60-100
Altura	16,12	20,78	21,45	23,18
Diâmetro	16,52	20,37	20,93	21,15
Volume	41,54	49,76	50,89	52,23

A Figura 28 mostra a retração que as amostras compactadas sofreram após a sinterização nas dimensões de altura, diâmetro e volume. Na Figura 29 são apresentados os valores medidos de densidade geométrica à verde. Estes valores foram comparados com os valores medidos de densidade geométrica após sinterização e apresentados na Figura 30.

A amostra Zry-325-100, cujo pó de partida apresenta maior distribuição granulométrica com partículas de 0,04 a 71 µm e uma frequência multimodal,

apresentou uma melhor capacidade de preenchimento do molde. Isso resultou em uma melhor densidade geométrica à verde da amostra (Figura 29) e menor taxa de retração após a sinterização (Figura 28).

Figura 28 – Retração das amostras compactadas com pressão de 100 MPa após a sinterização.

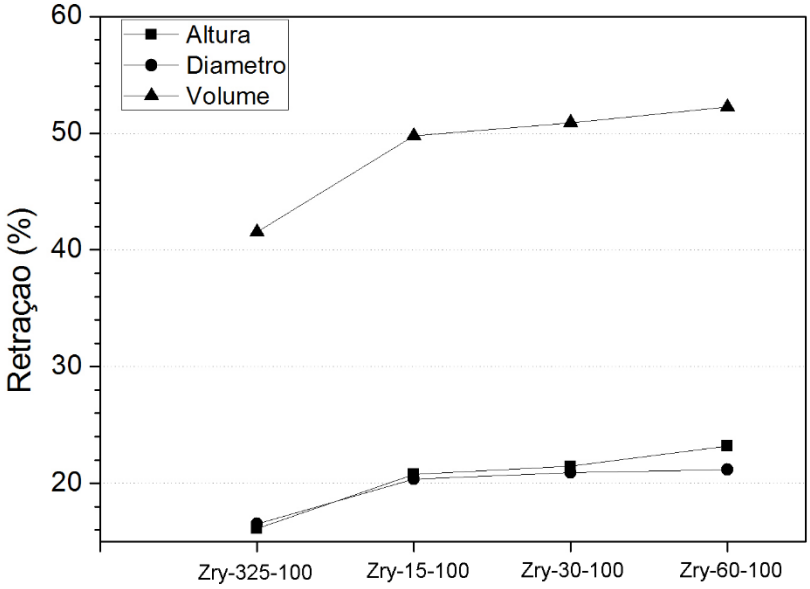
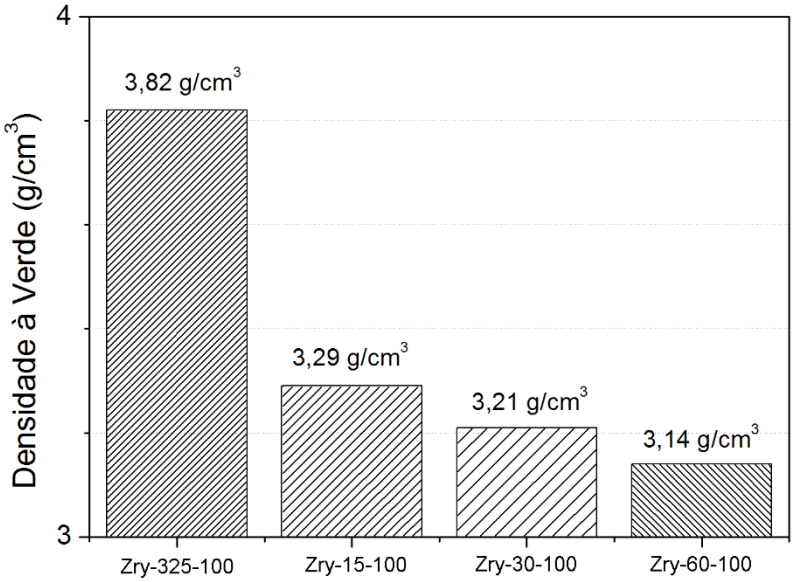


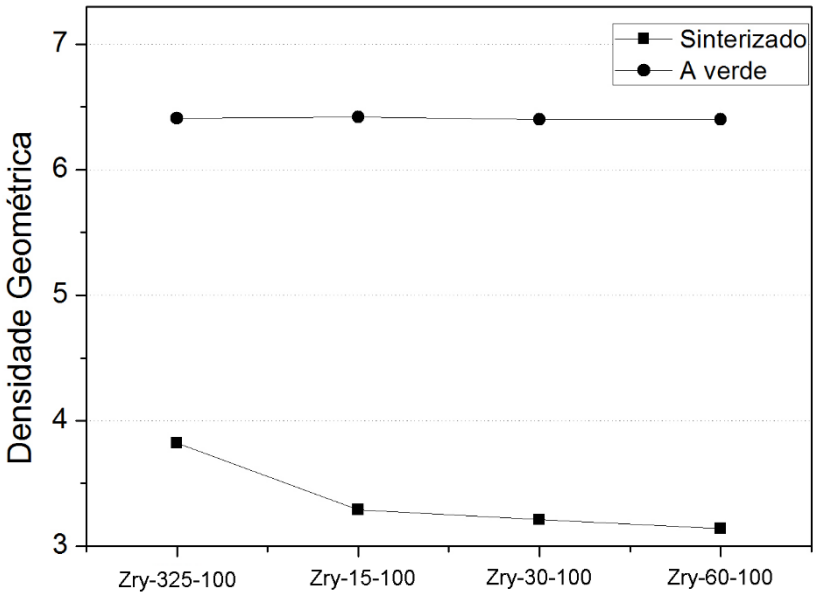
Figura 29 – Densidade geométrica à verde medida das amostras após compactação com pressão de 100 MPa.



As amostras Zry-15-100, Zry-30-100 e Zry-60-100, cujos pós de partida foram moídos e apresentam uma faixa menor de distribuição granulométrica, tiveram dificuldade no preenchimento dos moldes. Isto resultou em uma maior taxa

de retração das amostras sinterizadas. Apesar da diferença na retração das amostras todas apresentaram valores de densidade geométrica muito próximos após sinterização, conforme mostrado na Figura 29.

Figura 30 – Comparação da densidade geométrica medida à verde e após sinterização.



5.2.4 Microscopia das amostras sinterizadas

As micrografias das amostras sinterizadas são apresentadas na Figura 31, Figura 32 e Figura 33 que mostra que as amostras possuem uma microestrutura homogênea com contornos de grão de fase α e grãos equiaxiais. Também pode se observar uma diminuição no tamanho de grão influenciado por uma diminuição no diâmetro médio das partículas com o aumento do tempo de moagem dos pós utilizados, conforme mostrado na Tabela 4. As amostras sinterizadas apresentam uma microestrutura típica de material submetido a recozimento, mostrando que o processo de metalurgia do pó é muito valioso[34,35].

Figura 31 - Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-325-200.

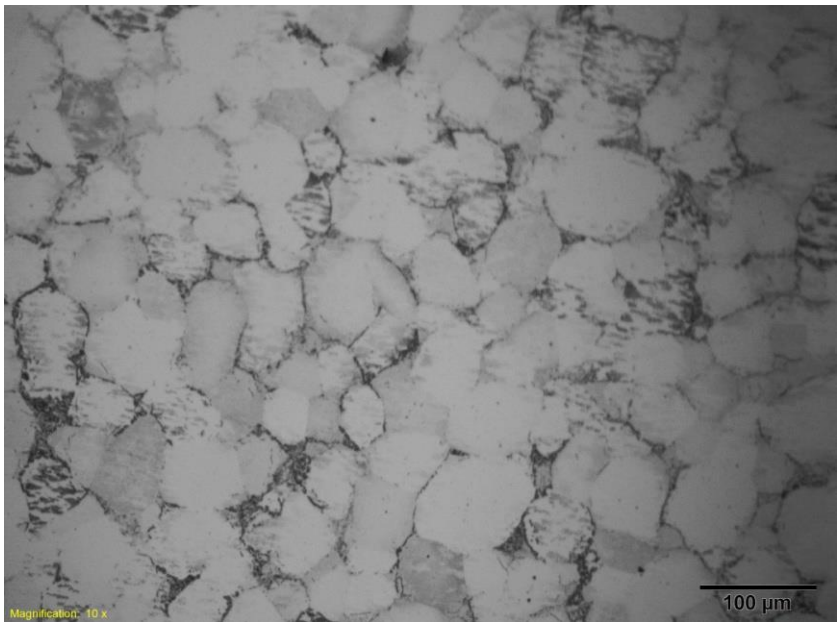


Figura 32 - Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-60-200.

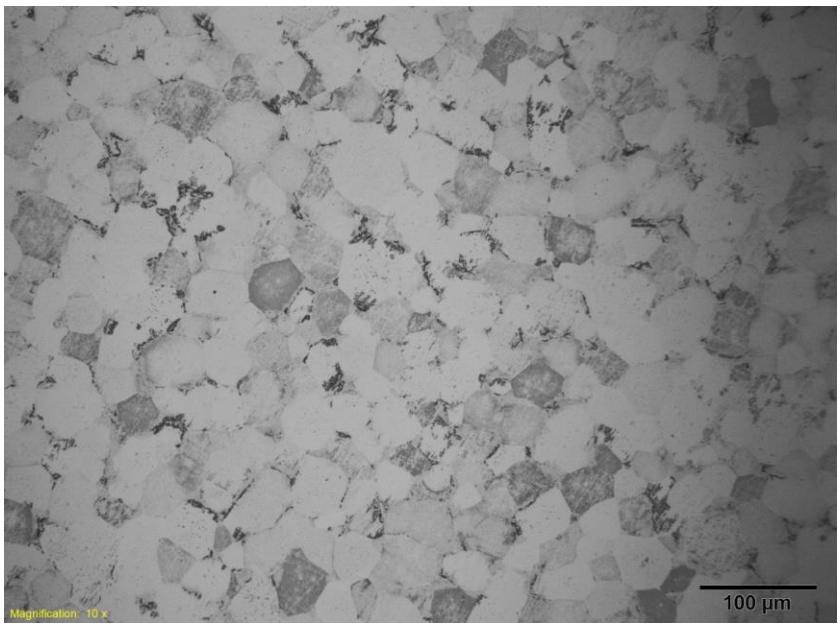
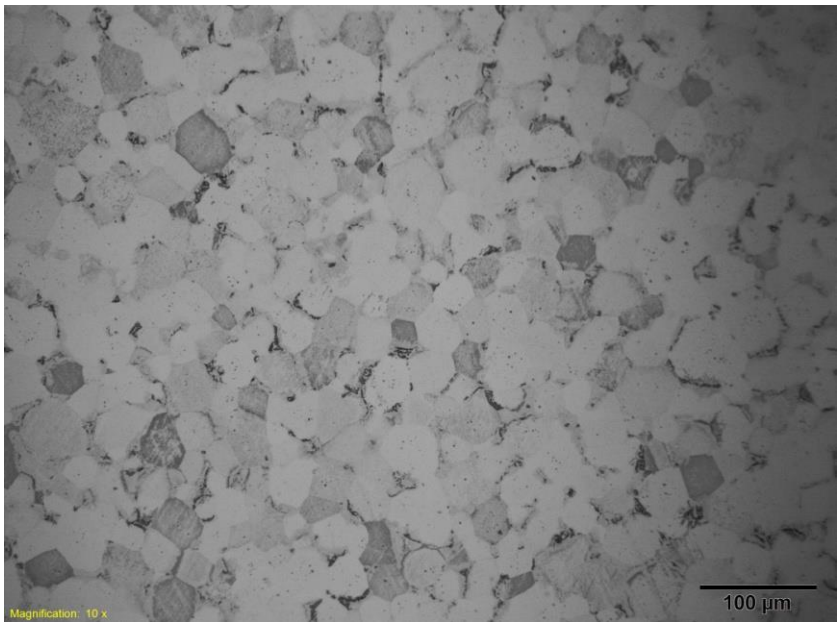
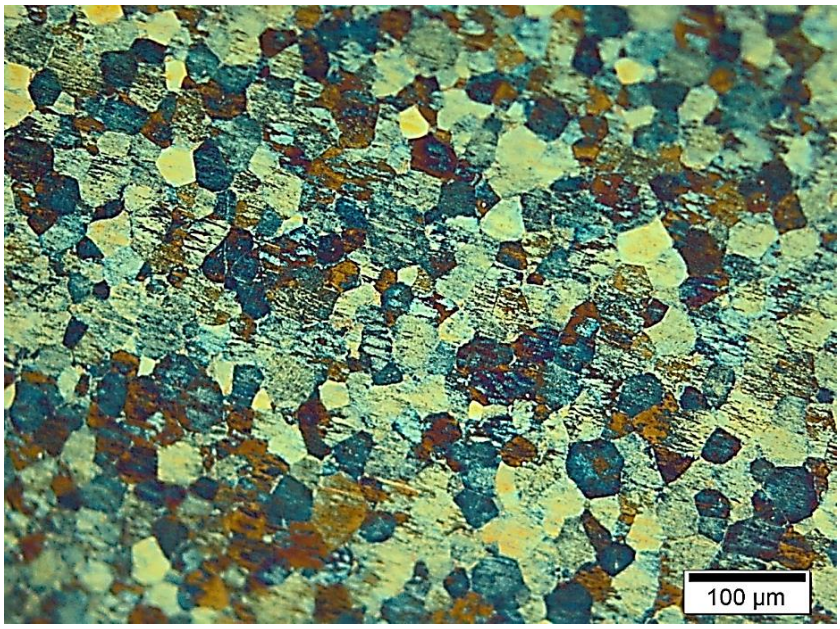


Figura 33. Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-120-200.



Na Figura 34 é mostrada a micrografia de microscopia ótica da amostra Zry-60-200 em que foi realizado ataque térmico heat tinting, que para revelação dos grãos. Este ataque revela os grãos da amostra partindo do princípio que cada grão tem uma taxa de oxidação diferente de acordo com a orientação das estrutura cristalina.

Figura 34 - Microscopia óptica da amostra sinterizada Zry-60-200 com ataque térmico heat tinting.



As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras Zry-325-200 e Zry-120-200 são apresentadas nas Figura 35 e Figura 36, respectivamente. Devido à dificuldade com o ataque químico das amostras as micrografias de MEV não apresentam uma boa qualidade, como na Figura 36 que apresenta defeitos nos contornos de grãos que podem ser poros ou causados por atque excessivo.

Figura 35 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-325-200: a) aumento de 200 vezes , b) aumento de 500 vezes e c) aumento de 1000vezes

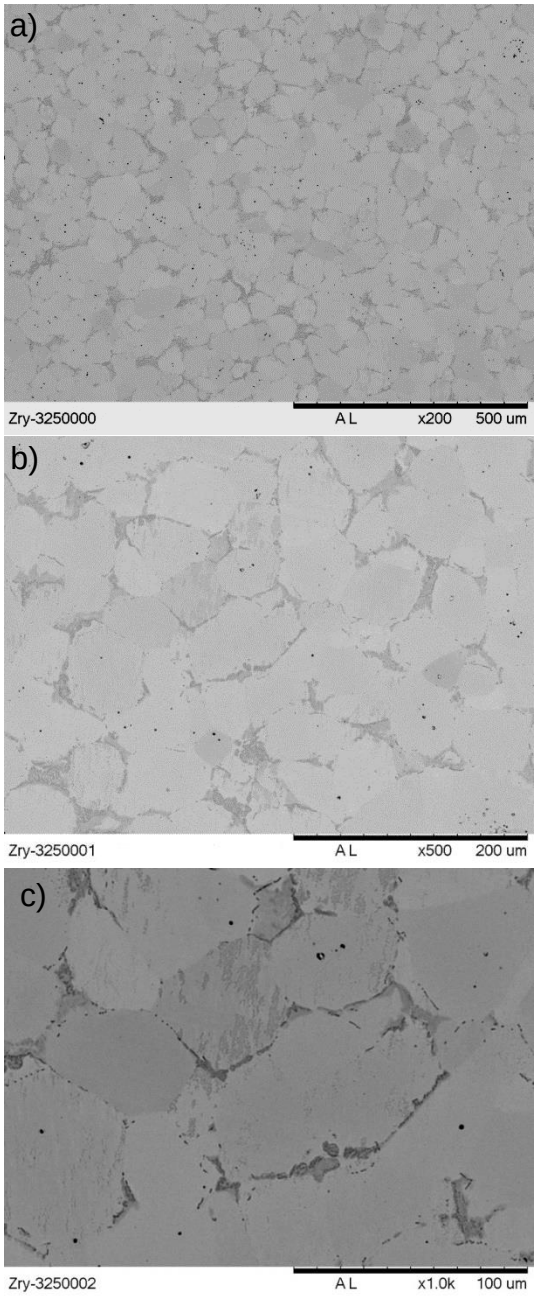
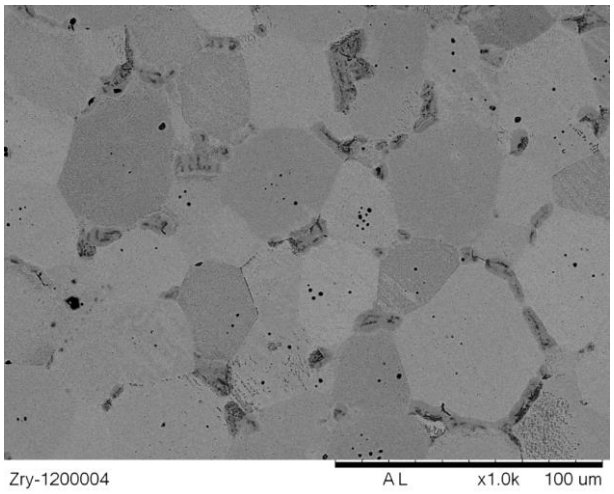


Figura 36 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Zry-120-200.



5.2.5 Análise química por EDS das amostras sinterizadas

Pela análise de composição química por EDS, conforme mostrado nas Figura 37, Figura 38 e Figura 39, constatou-se que as amostras são compostas apenas pelos elementos constituintes do zircaloy-4, não se observando precipitados de composição diferente.

Figura 37 - Análise de composição por EDS da amostra sinterizada Zry-325-200.

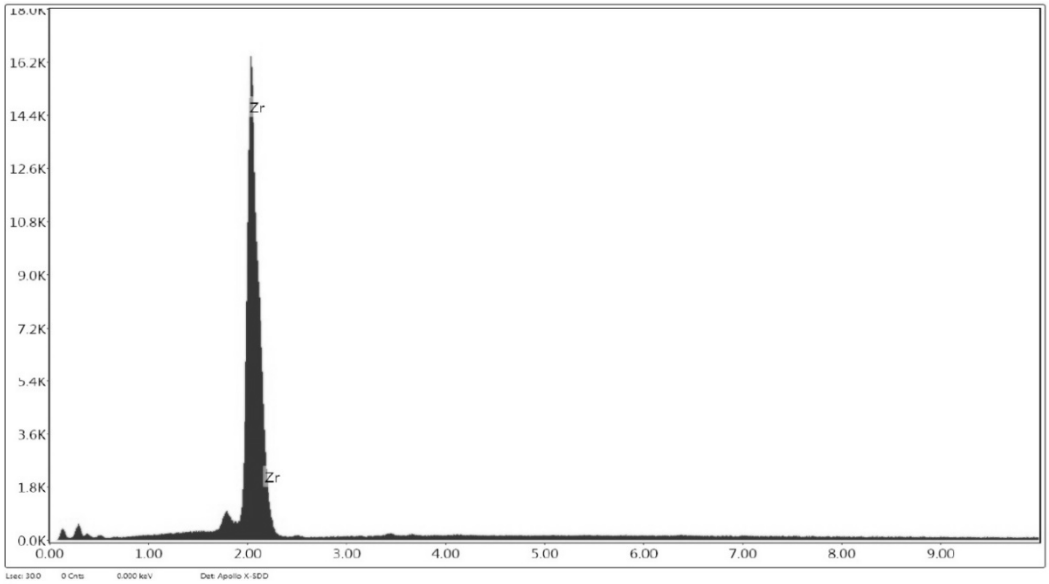


Figura 38 - Análise de composição por EDS da amostra sinterizada Zry-60-200.

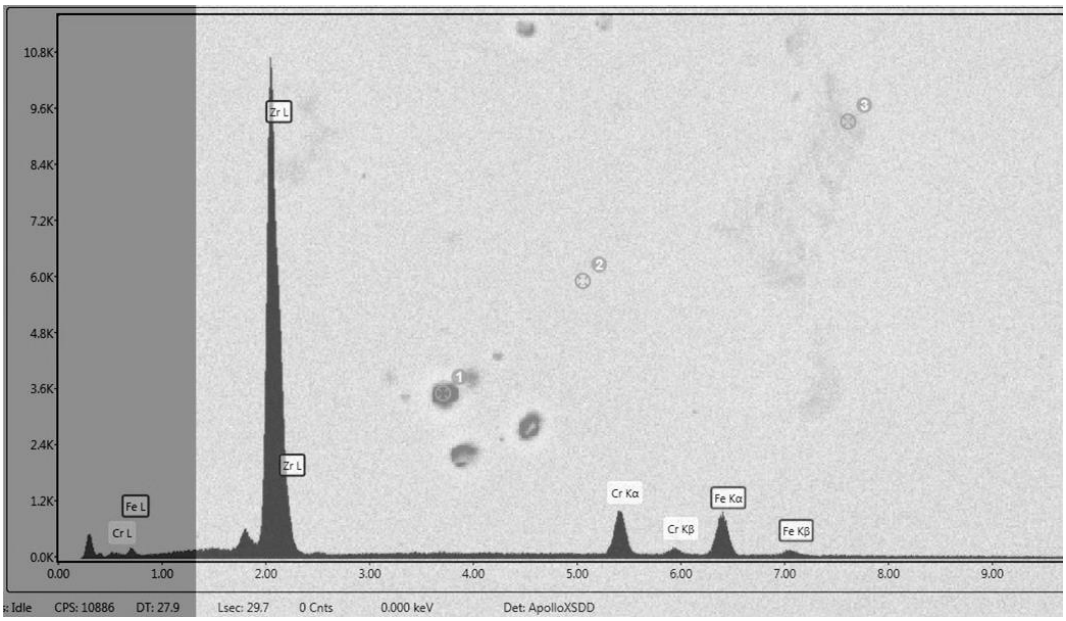
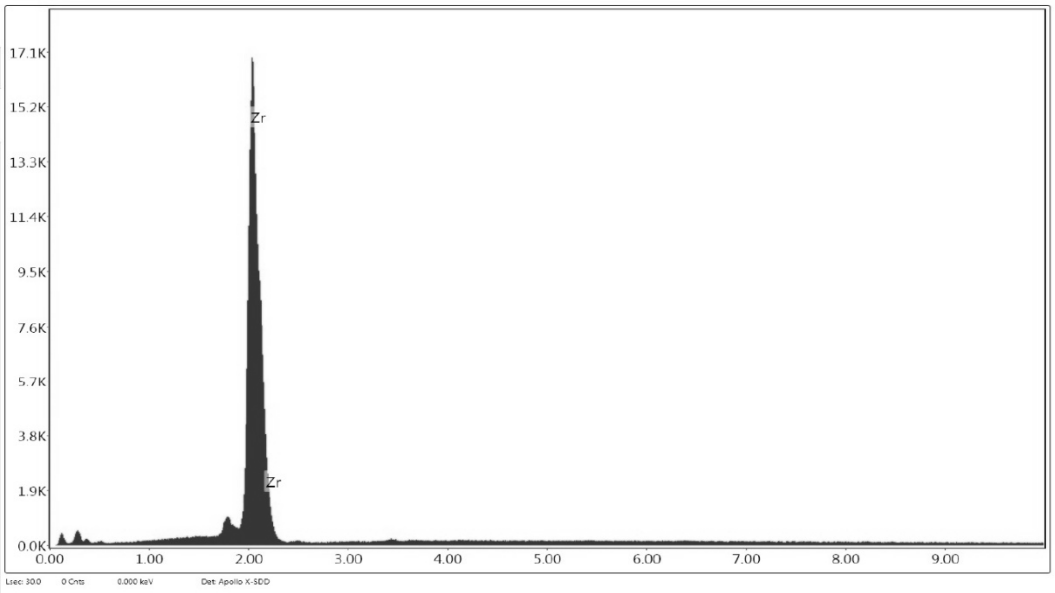


Figura 39 - Análise de composição por EDS da amostra sinterizada Zry-120-200.

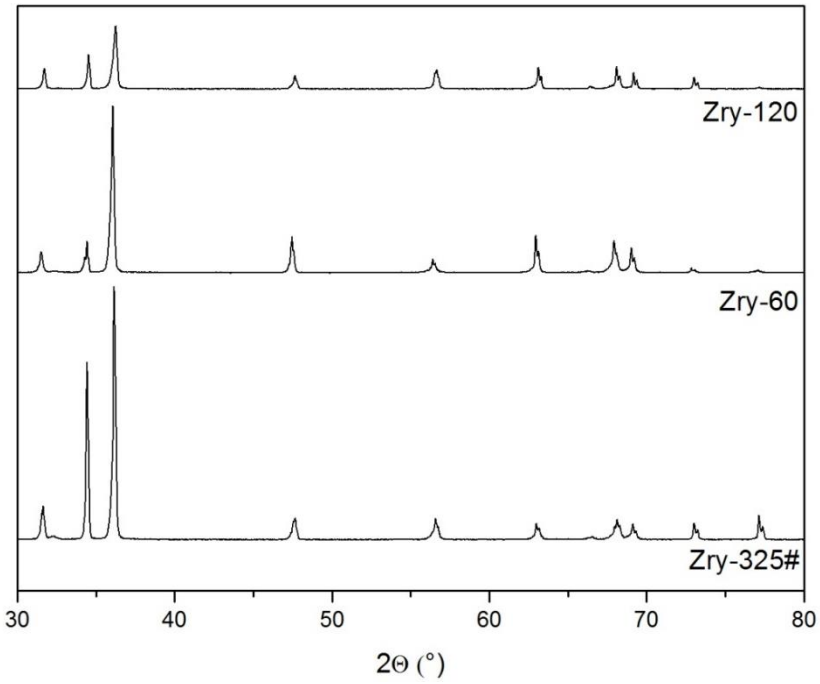


14

5.2.6 Difração de raios X das amostras sinterizadas

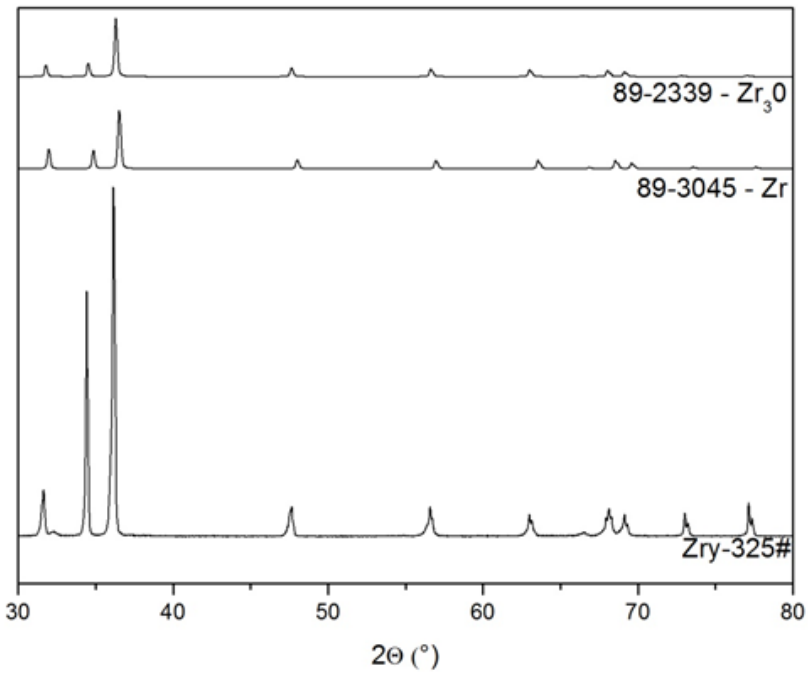
Na Figura 40 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas Zry-325-200, Zry-60-200 e Zry-120-200. As amostras apresentam os mesmos picos característicos da fase de Zr apesar da diferença na intensidade das medidas.

Figura 40 – Comparativo dos difratograma de raios X das amostras sinterizadas Zry-325-200, Zry-60-200 e Zry-120-200.



Na Figura 41 está representado o difratograma de raios X da amostra Zry-325-200 onde foram identificados os picos de fase α de Zr e uma fase de Zr_3O. Não foi possível quantificar a fase Zr_3O pelo método de Rietveld.

Figura 41 - Difratograma de Raios X da amostra Zry-325-200 após sinterização comparado com os padrões zircônio alfa e oxido de zircônio.



Na Figura 42 é apresentado o difratograma de raios x da amostra Zry-325-200 com a identificação do padrão de zirconio alfa. Na Tabela 11 são mostrados os dados do padrão de zircônio alfa identificado com os parametros de rede.

Figura 42 – Difratograma da amostra Zry-325-200 com identificação dos picos do padrão de zircônio alfa.

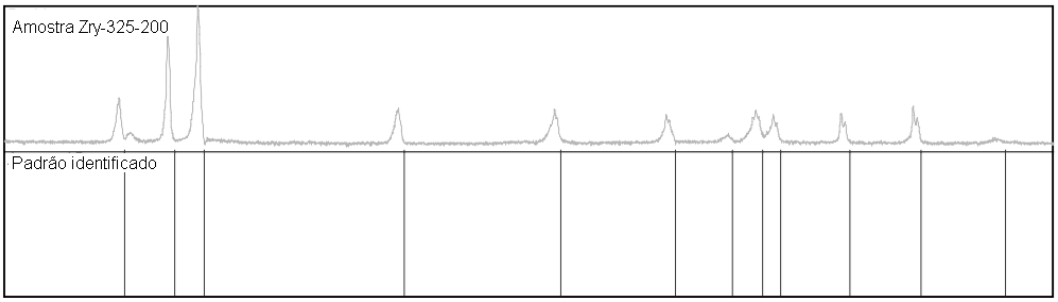


Tabela 11 – Dados do padrão de zircônio alfa identificado na amostra Zry-325-200 da Figura 42

Nome	Formula química	Código
Zircônio	Zr	01-089-3045
Estrutura cristalina	Grupo espacial	Número do grupo espacial
Hexagonal	P63/mmc	194
a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,2321	3,2321	5,1477
α (º)	β (º)	γ (º)
90	90	120

Foi realizado o refinamento de dados no difratograma mostrado na Figura 43. Os parâmetros de rede obtidos no refinamento são apresentados na Tabela 12, podendo ser comparados com os parametros do padrão apresentados na Tabela 11.

Figura 43 – Refinamento dos dados do difratograma da amostra Zry-325-200.

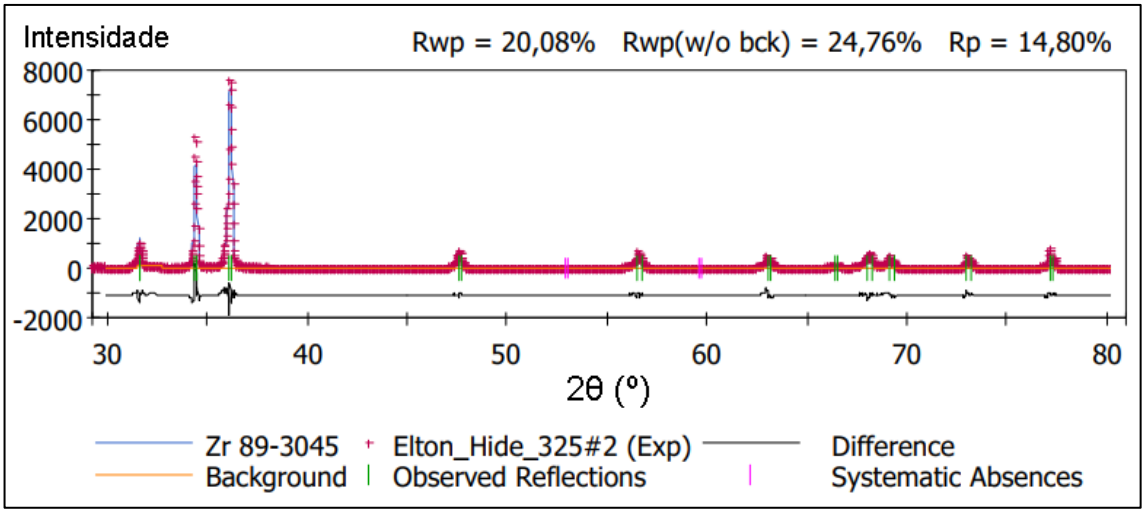
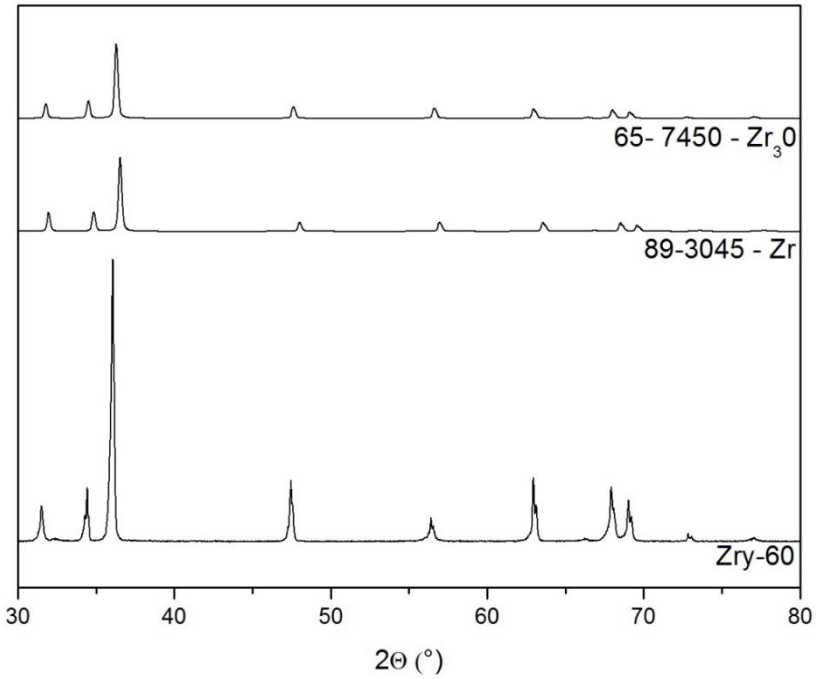


Tabela 12 – Parâmetros de rede da amostra Zry-325-200 obtidos após refinamento dos dados do difratograma da Figura 43.

Parâmetros	Valores	Refinado ?
a (Å)	3,23484 ±0,00012	sim
b (Å)	3,23484 ±0,00012	sim
c (Å)	5,15965 ±0,00021	sim
α (°)	90	não
β (°)	90	não
γ (°)	120	não

Na Figura 44 está representado o difratograma de raios X da amostra Zry-60-200 onde foram identificados os picos de fase α de Zr e uma fase de Zr_3O. Não foi possível quantificar a fase Zr_3O pelo método de Rietveld.

Figura 44 - Difratograma de Raios X da amostra Zry-60-200 após sinterização comparado com os padrões zircônio alfa e oxido de zircônio.



Na Figura 45 é apresentado o difratograma de raios x da amostra Zry-60-200 com a identificação do padrão de zirconio alfa. Na Tabela 13 são mostrados os dados do padrão de zircônio alfa identificado com os parametros de rede.

Figura 45 - Difratograma da amostra Zry-60-200 com identificação dos picos do padrão de zircônio alfa.

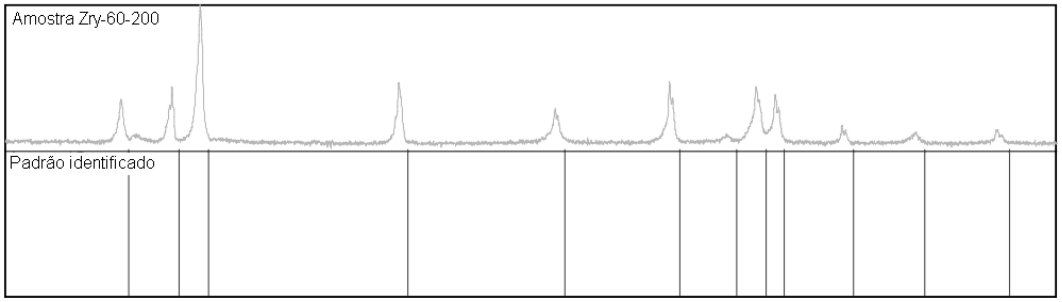


Tabela 13 - Dados do padrão de zircônio alfa identificado na amostra Zry-60-200 da Figura 45.

Nome	Formula química	Código
Zircônio	Zr	01-089-3045
Estrutura cristalina	Grupo espacial	Número do grupo espacial
Hexagonal	P63/mmc	194
a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,2321	3,2321	5,1477
α (º)	β (º)	γ (º)
90	90	120

Foi realizado o refinamento de dados no difratograma mostrado na Figura 46. Os parâmetros de rede obtidos no refinamento são apresentados na Tabela 14, podendo ser comparados com os parametros do padrão apresentados naTabela 13.

Figura 46 - Refinamento dos dados do difratograma da amostra Zry-60-200.

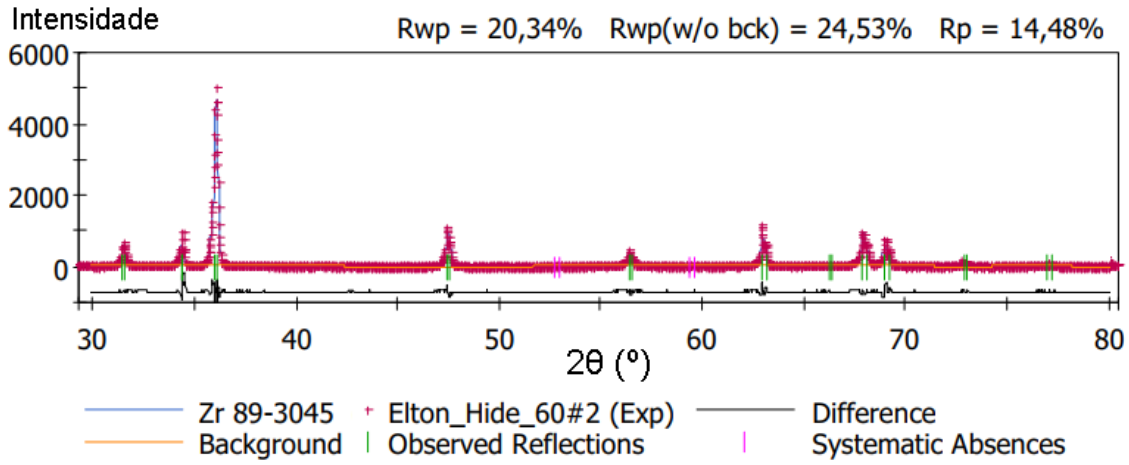
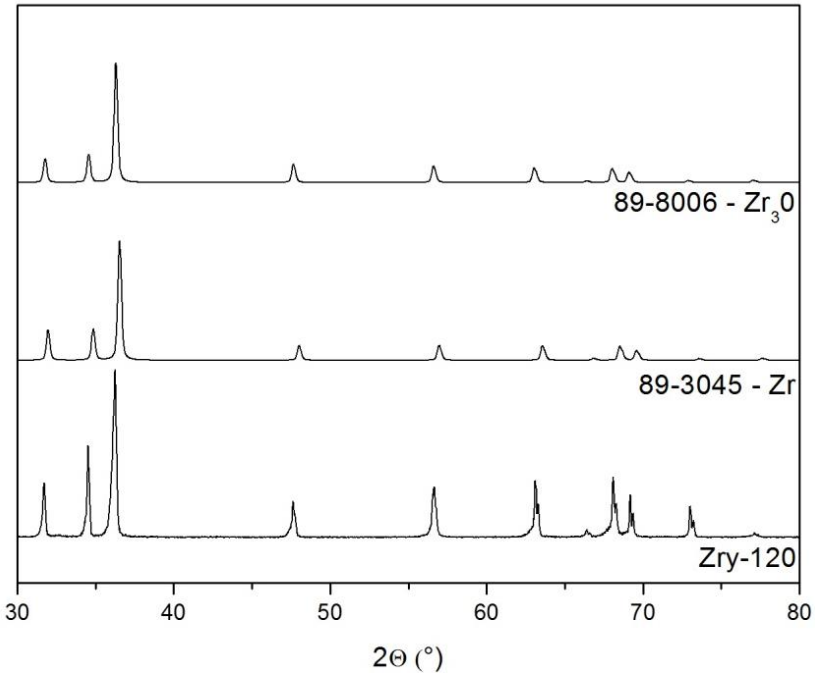


Tabela 14 - Parâmetros de rede da amostra Zry-60-200 obtidos após refinamento dos dados do difratograma da Figura 46.

Parâmetros	Valores	Refinado ?
a (Å)	3,23872 ±0,00015	sim
b (Å)	3,23872 ±0,00015	sim
c (Å)	5,16295 ±0,00024	sim
α (º)	90	não
β (º)	90	não
γ (º)	120	não

Na Figura 47 está representado o difratograma de raios X da amostra Zry-120-200 onde foram identificados os picos de fase α de Zr e uma fase de Zr_3O. Não foi possível quantificar a fase Zr_3O pelo método de Rietveld.

Figura 47 - Difratograma de Raios X da amostra Zry-120-200 após sinterização.



Na Figura 48 é apresentado o difratograma de raios x da amostra Zry-120-200 com a identificação do padrão de zirconio alfa. Na Tabela 15 são mostrados os dados do padrão de zircônio alfa identificado com os parametros de rede.

Figura 48 - Difratograma da amostra Zry-120-200 com identificação dos picos do padrão de zircônio alfa.

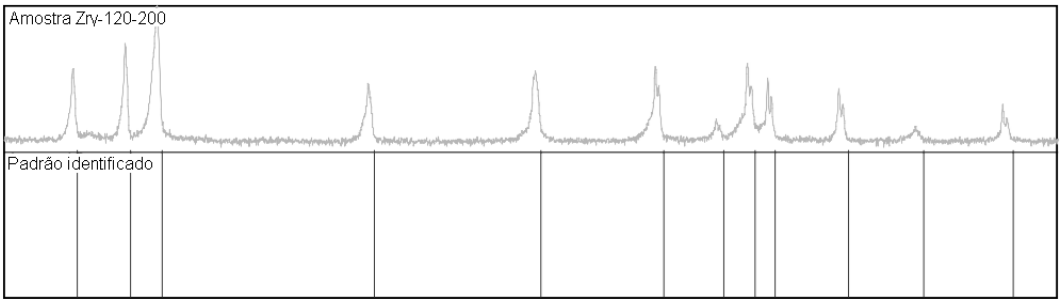


Tabela 15 - Dados do padrão de zircônio alfa identificado na amostra Zry-120-200 da Figura 48.

Nome	Formula química	Código
Zircônio	Zr	01-089-3045
Estrutura cristalina	Grupo espacial	Número do grupo espacial
Hexagonal	P63/mmc	194
a (Å)	b (Å)	c (Å)
3,2321	3,2321	5,1477
α (º)	β (º)	γ (º)
90	90	120

Foi realizado o refinamento de dados no difratograma mostrado na Figura 49. Os parâmetros de rede obtidos no refinamento são apresentados na Tabela 16, podendo ser comparados com os parametros do padrão apresentados naTabela 15.

Figura 49 - Refinamento dos dados do difratograma da amostra Zry-120-200.

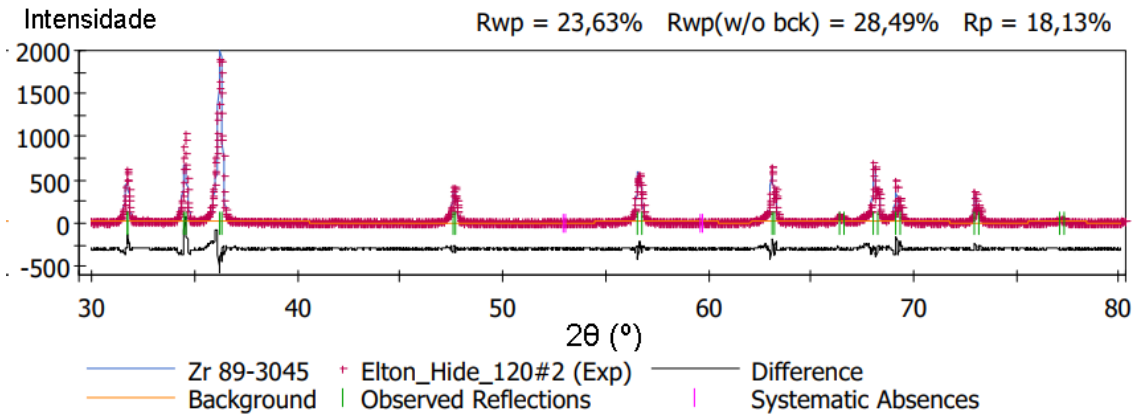


Tabela 16 - Parâmetros de rede da amostra Zry-120-200 obtidos após refinamento dos dados do difratograma da Figura 49.

Parâmetros	Valores	Refinado ?
a (Å)	3,23902 ±0,00014	sim
b (Å)	3,23902 ±0,00014	sim
c (Å)	5,16632 ±0,00019	sim
α (º)	90	não
β (º)	90	não
γ (º)	120	não

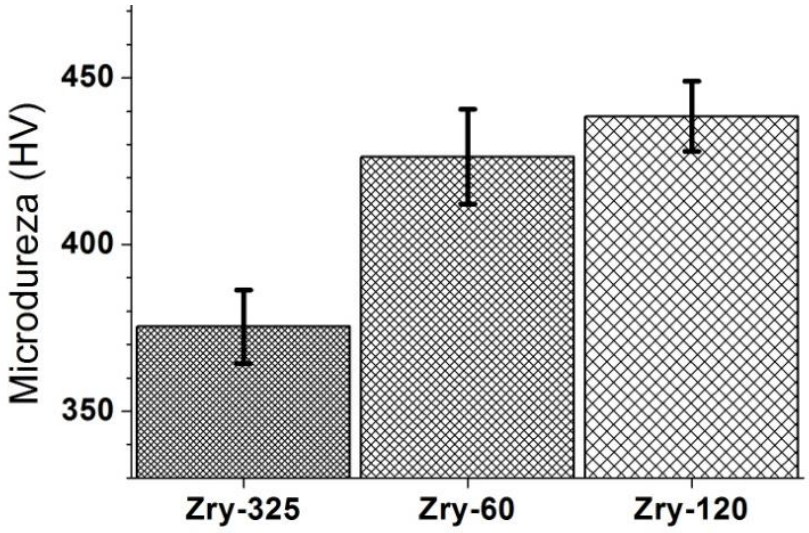
5.2.7 Propriedade mecânica - Microdureza

Na Tabela 17 são apresentados os valores obtidos de microdureza Vickers das amostras prensadas com pressão de 200 MPa e sinterizadas, na Figura 50 está apresentado a variação de microdureza das amostras da Tabela 17. Pode-se notar um aumento da dureza com a diminuição do tamanho médio de partículas dos pós de partida que foram compactados para a obtenção das amostras. O aumento na microdureza pode estar relacionado com um provável aumento no teor de oxigênio devido à maior afinidade dos pós finos com o oxigênio.

Tabela 17 – Valores de microdureza Vickers obtidos das amostras compactadas isostaticamente com pressão de 200 MPa e sinterizadas

Amostra	Microdureza (HV)	Desvio padrão
Zry-325-200	375,36	10,99
Zry-60-200	426,36	14,25
Zry-120-200	438,44	10,55

Figura 50 - Microdureza das amostras compactadas com pressão de 200 MPa e sinterizadas.

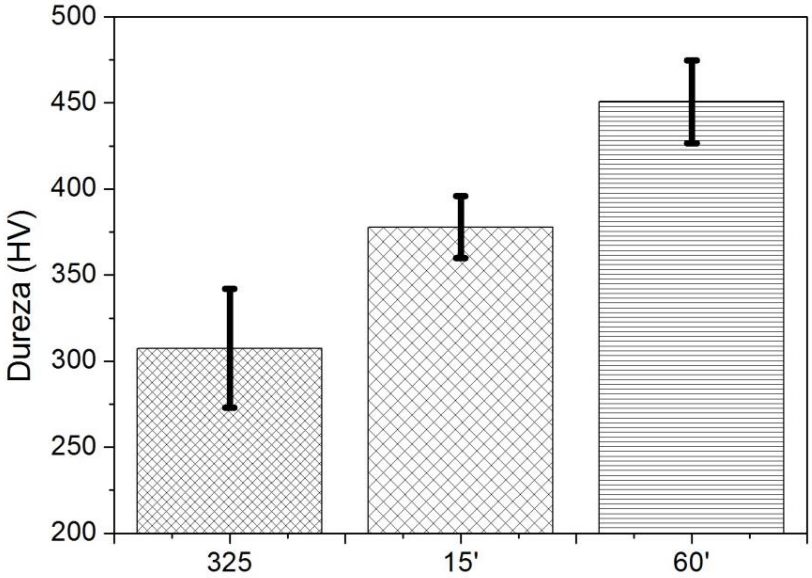


Na Tabela 18 são apresentados os valores obtidos de microdureza Vickers das amostras prensadas com pressão de 100 MPa e sinterizadas, na Figura 51 está apresentada a variação de microdureza das amostras da Tabela 17. Pode-se notar um aumento da dureza com a diminuição do tamanho médio de partículas dos pós de partida que foram compactados para a obtenção das amostras. O aumento na microdureza pode estar relacionado com um provável aumento no teor de oxigênio devido à maior afinidade dos pós finos com o oxigênio.

Tabela 18 - Valores de microdureza Vickers das amostras prensadas isostaticamente com pressão de 100 MPa e sinterizadas.

Amostra	Microdureza (HV)	Desvio padrão
Zry-325-100	307,32	34,52
Zry-15-100	377,86	17,94
Zry-60-100	450,71	24,19

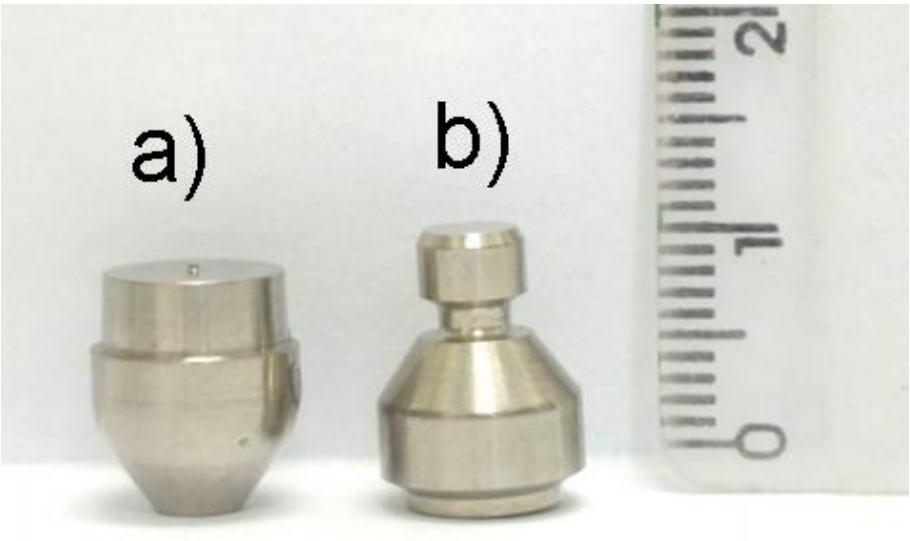
Figura 51 - Microdureza Vickers das amostras compactadas com pressão de 100 MPa e sinterizadas.



5.2.8 Usinabilidade

Foi realizado a usinagem por torneamento das amostras para se obter os tampões dos tubos do elemento combustível. Na Figura 52 pode-se ver os tampões originais que foram usados como modelo.

Figura 52 – Tampão inferior a) e tampão superior b), utilizados nos tubos de zircaloy-4.



Nas Figura 53 e Figura 54 pode-se observar o operador do torno durante o processo de usinagem, conferindo as medidas e usinando a amostra.

Figura 53 – Operador do torno conferindo as medidas da amostra a ser usinada.

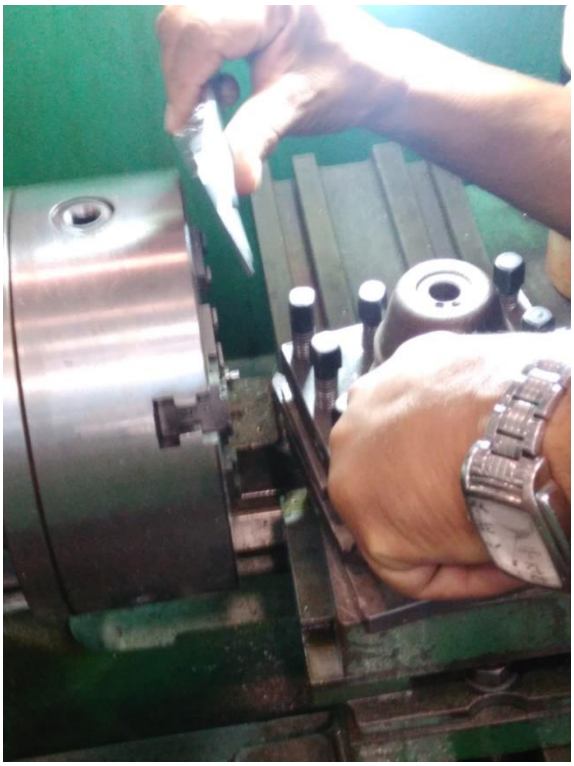
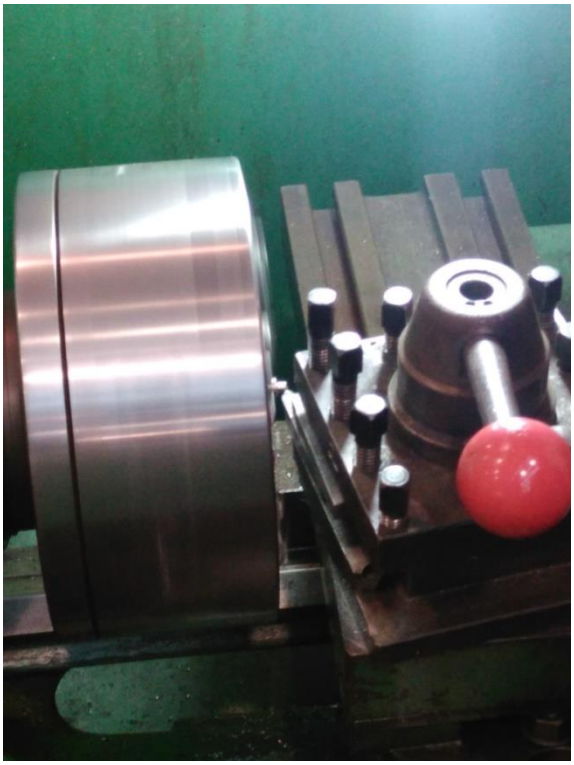


Figura 54 – Amostra presa à castanha do torno durante a usinagem.



As amostras que foram compactadas com pressão de 200 MPa apresentaram trincas que impossibilitaram a usinagem, ao iniciar o processo de usinagem as amostras já fraturavam. Com a redução da pressão de compactação as trincas diminuíram e foi possível usinar as amostras.

Na Figura 55 está apresentada a amostra Zry-15-100 usinada com dimensões próximas as do tampão superior original. Na Figura 56 vê-se a amostra Zry-325-100 torneada com dimensões próximas as do tampão inferior original.

Figura 55 - Amostra Zry-15 que foi compactada a pressão de 100 MPa, sinterizada e usinada com perfil semelhante ao tampão superior.

Figura 56 – Amostra Zry-325 que foi compactada a pressão de 100 MPa, sinterizada e usinada com perfil semelhante ao tampão inferior.

Na Figura 57 é mostrado o conjunto dos tampões usinados.

Na Figura 58 são comparados o tampão superior original com o usinado, com vista frontal e superior.

Pode- se observar que quanto maior a dureza, mais difícil usinar o material. As amostras que tiveram boa usinabilidade foram as que tiveram menor valor de microdureza.

Figura 57 – Tampão inferior a) e tampão superior b) usinados.

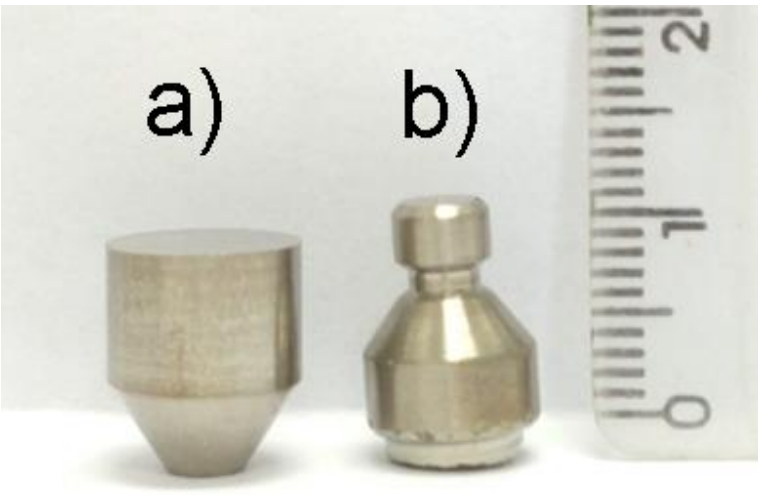
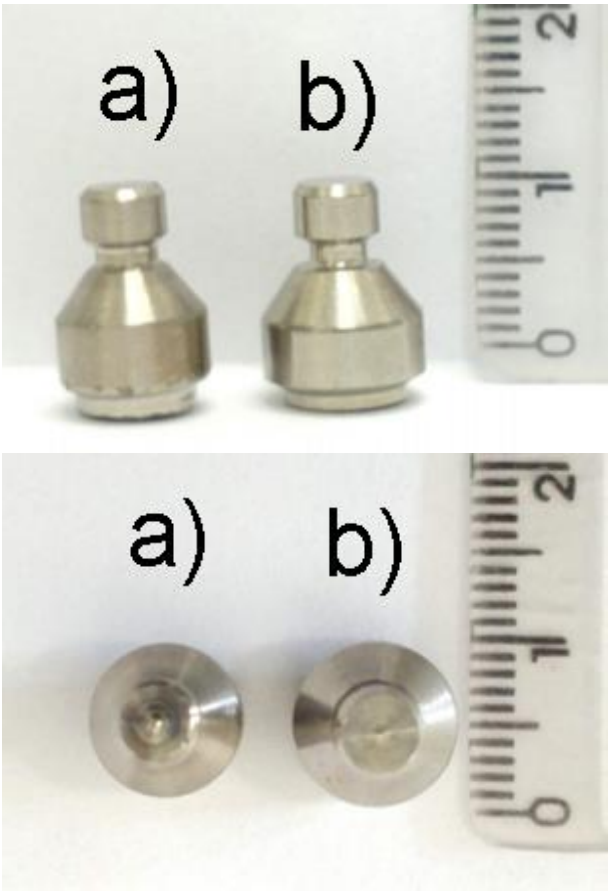
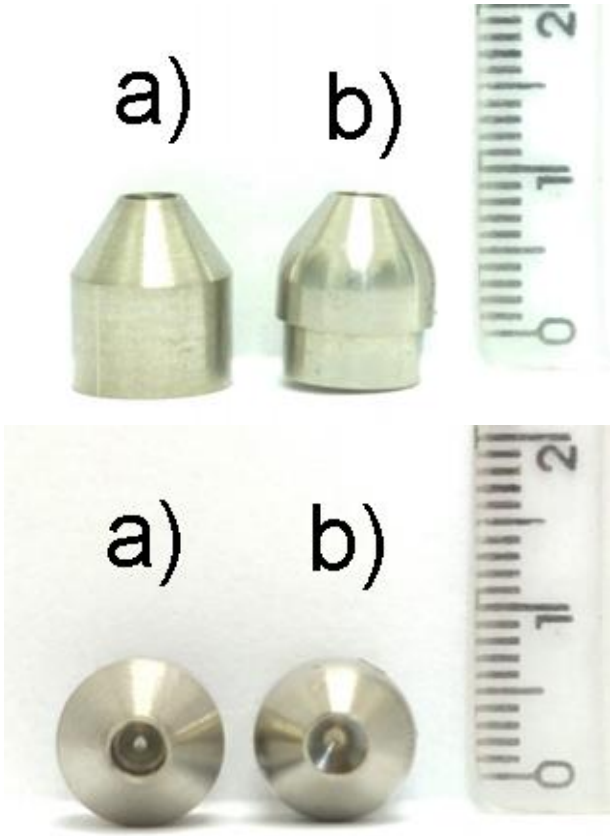


Figura 58 – Comparação do tampão superior usinado a) com o fornecido pela INB b).



Na Figura 59 são comparados o tampão inferior original com o usinado com vista frontal e superior.

Figura 59 - Comparação do tampão inferior usinado a) com o fornecido pela INB b).



6 CONCLUSÕES

O método de recuperação de cavacos de Zircaloy-4 por HD e metalurgia do pó mostrou ser eficiente podendo ser utilizado para uma análise econômica futura para estudar a viabilidade de ser realizada em escala industrial

A diminuição das áreas de armazenamento dos resíduos de cavacos de Zircaloy-4 também foi favorável com uma diminuição de 27 vezes o volume ocupado pelos cavados após hidretação, cominuição e compactação. Reduzindo também o risco de explosão pois zircônio é pirofórico e os cavacos apresenta grande área superficial.

Das análises químicas realizadas nas amostras pode-se concluir que a composição de partida se mantem, mostrando que o processo de hidretação dos cavacos contribui para diminuir a contaminação por Fe proveniente da contaminação do processo de produção dos cavacos,

Das análises microestruturais das amostras sinterizadas pode-se concluir que elas apresentaram a morfologia típica do Zircaloy com grãos equiaxiais de Zr α e que as amostras apresentaram microestrutura homogênea.

Das análises de microdureza Vickers conclui-se que com a diminuição do tamanho médio de partícula dos pós de partida tem-se uma diminuição no tamanho de grãos nas amostras sinterizadas e um aumento na dureza, provavelmente pelo aumento do teor de oxigênio.

Da usinabilidade pode-se concluir que é possível usinar os tampões a partir de amostras produzidas por metalurgia do pó, desde que sejam produzidas de modo que tenham uma microdureza baixa.

Como conclusão final, pode-se afirmar que não é necessária a utilização da moagem. A amostra sem moagem apresentou melhor capacidade de preencher o molde, podendo ser utilizado um molde com perfil e medidas próximas do desejado, dispensando a usinagem final. Esta amostra apresentou microdureza menor após sinterização, viabilizando a usinabilidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 MARTINEZ, L. G.; PEREIRA, L. A. T.; ROSSI, J. L.; TAKIISHI, H.; SATO, I. M.; SCAPIN, M. A.; ORLANDO, M. T. D. Chemical and microstructural characterization of recycled zircaloy, ***Intern. Nuclear Atlantic Conf. – INAC 2011*** *Belo Horizonte, MG, Brazil, October 24-28, 2011, Assoc. Brasileira de Energia Nuclear – ABEN.*

2 FARIA, R. N.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. ***J. Alloys and Comp.***, p. 287, L10-12, 1999.

3 BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. The effect of niobium content on the magnetic properties and microstructures of PrFeCoBNb HDDR magnets and alloys. ***J. Mag. Mag. Mat.***, v. 283, p.263-269, 2004.

4 BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. Effect of boron content on properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. ***J. Mag. Mag. Mat.***, v. 285, p. 290-295, 2005.

5 PÉRIGO, E. A; LIMA, N. B.; TAKIISHI, H.; MOTTA, C. C.; FARIA, R. N. The effect of key process parameters on crystallographic texture and magnetic properties of PrFeB HD sintered magnets produced using high-energy milling. ***J. Magn. Mag. Mat***., 320 (2008) e36–e39.

6 CASINI, J. C. S.; ZARPELLON, L. M.; FERREIRA, E.A.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N. Hydrogenation and discharge capacity of a $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ alloy for nickel-metal hydride batteries. ***Mat. Sci. Forum***, v. 660-661, p. 128-132, 2010.

7 HARRIS, I. R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. ***J. Less-Common Met***, v. 131, p. 245-262, 1987.

8 RAGG, O.; KEEGAN, G.; NAGEL, H.; HARRIS, I. R. The HD and HDDR process in the production of Nd-Fe-B permanent magnets. ***Int. J. Hydr. Energy***, v. 22, n.2/3, p. 333-342, 1997.

9 TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R. Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment. in: **10th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications**, Kyoto, 551-557, 1989.

10 PARKISON, A. J. AND MCDEAVITT, S. M. Hydride formation process for the powder metallurgical recycle of Zircaloy from used nuclear fuel. ***Metal. Mat. Trans***., pp192-200, V. 42 A, January 2011.

11 TAKIISHI, H.; DUVAIZEN, J. H.; SATO, I. M.; ROSSI, J. L.; L. A. T. PEREIRA, L. A. T.; MARTINEZ, L. G. Recycling of Zircaloy machining chips by VAR remelting and powder metallurgy techniques. ***Mat. Sci. Forum***, Vols. 727-728 (2012) pp 356-36.

12 MARTINEZ, L. G.; PEREIRA, L. A. T.;TAKIISHI, H.; SATO, I. M.; SALVADOR, V. L. R.;SOARES, E. P.; ROSSI, J. L. Recycling of zircaloy from nuclear fuel fabrication scraps. In: A. Mendez-Vilas. (Org.). **Recycling of zircaloy from nuclear fuel fabrication scraps**. 1ed. Spain: A. Mendez-Vilas, 2012, v.1, p. 434-439.

13 SAWATSKY, A. Hydrogen in zircaloy-2: its distribution and heat of transport. ***J. Nuclear Mat.***, 2, No. 4, 1960, 321-328.

14 ELLS, C. E. Hydride precipitates in zirconium alloys (A review). ***J. Nuclear Mat.***, 28, 1968, 129-151.

15 SUZUKI, M. AND KAWASAKI, S. Oxidation of zircaloy cladding in air. ***J. Nuclear Mat.***, 140, 1986, 32-43.

16 YAMANAKA, S.; HIGUCHI, K.; MIYAKE, M. Hydrogen solubility in Zirconium alloys. ***J. Alloys Comp.***, 231, 1995, 503-507.

17 YILMAZBAYHAN, A.; MOTTA, A. T.; ROBERT J. COMSTOCK, R. J.; SABOL, G. P.; LAI, B.; ZHONGHOU CAI. Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate. ***J. Nuclear Mat***. 324, 2004, 6–22.

18 DAUMA, R. S.; CHU, Y. S.; MOTTA, A. T. Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction. ***J. Nuclear Mat.***, 392, 2009, 453–463.

19 ZIELINSKI, A. AND SOBIESZCZYK, S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications. ***Int. J. Hydr. Energy***, 36, 2011, 8619-8629.

20 WANG, Z.; LI, H.; GARBE, U.; CALLAGHAN, M. D.; WANG, Y.; LIAO, X. Microstructural evolution during gaseous hydrogen charging of Zircaloy-4 processed by high-pressure torsion: **A comparative study. Mat. Letters**, 68, 2012, 310–313.

21 WEBSTER, R.T. Zirconium and Hafnium. In: ASM International. **Metals handbook**. Vol. 2: Prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee. Includes bibliographies and indexes.Contents: v. 2. Properties and selection--nonferrous alloys and special-purpose materials. p. 1947-1965.

22 DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <www.anm.gov.brdnpmpublicacoesserie-estatisticas-e-economia-mineralsumario-mineralsumario-mineral-brasileiro-2016> Acesso em: 11 fev 2019.

23 PARKISON, A.J. Hydride production in Zircaloy-4 as a function of time and temperature. **Texas A&M University, Dissertação (Mestrado)**, 2008.

24 KRISHNAN, R. and ASUNDI, M.K. Zirconium Alloys in nuclear technology. **Proceedings Indian Academy Science**, v. 4, n. April, p. 41–56, 1981.

25 SEO, E.S.M. Estudo da obtenção de tetracloreto de zircônio por cloração do óxido. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Dissertação (Mestrado)**, 1983.

26 18 MONZANI, D. Estudo experimental do processo de obtenção do zircônio metálico por magnesiotermia. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Dissertação (Mestrado)**, 1989.

27 SHELTON, S.M. Zirconium production methods. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 59–134, 1955.

28 ETHERINGTON, H.; DALZELL, R.C.; LILLIE, D.W. Zirconium and its application to nuclear reactors. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 1–16, 1955.

29 KIM, Y.; OLANDER, D.R. Internal hydriding of defected Zircaloy cladding fuel rods: a review. **Journal of Korean Nuclear Society**, v. 25, n. 4, p. 570–587, 1993.

30 NORTHWOOD, D. The development and applications of zirconium alloys. **Materials & Design**, v. 6, n. 2, p. 58–70, 1985

31 DUPIM, I. da S. Hidretação do Zircaloy-4 para a obtenção de pó de Zr. **Universidade Federal do ABC, Dissertação (Mestrado)**, 2010.

32 HAUSNER, H.H.; KALISH, H.S. Powder metallurgy of zirconium. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 280–296, 1955.

33 VOORT, G.F. VANDER **Metallography - Principles and Practice**. ASM International, 1999.

34 HAUSNER, H.H.; KALISH, H.S., ANGIER, R.P. Powder metallurgy of zirconium. In: TRANSACTIONS AIME, **Journal of metals**, Aug. 1951 p 625-633.

35 PSHENICHNIKOV, A., et al., Microstructure and mechanical properties of Zircaloy- 4 cladding hydrogenated at temperatures typical for loss-of-coolant accident (LOCA) conditions. **Nuclear Engeneering and Design** 2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
http://www.ipen.br

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.