

CARACTERIZAÇÃO DA ESPONJA DE ZIRCÔNIO METÁLICO

S. C. N. de Lima; E. P. Soares; M. Andreoli; R. Chiba; E. S. M. Seo

Av. Professor Lineu Preste, 2242 – Cidade Universitária, 05508-000, São Paulo, SP

sclima@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais - CCTM

Laboratório de Cloração e Redução – Prédio 7A

RESUMO

As ligas de zircônio são usadas, comercialmente, na forma de tubo, como encamisantes de pastilhas de UO_2 nos reatores de potência tipo PWR e BWR. Um dos elementos metálicos fundamentais destas ligas é o zircônio metálico, cuja rota de obtenção consiste em abertura do minério para produção de óxido de zircônio seguidos dos processos de pelotização, cloração, purificação, redução e destilação. Por meio da técnica de Difração de raios X identificou-se as fases presentes e por Fluorescência de raios X determinou-se a composição química da esponja de zircônio. As propriedades mecânicas em microdureza vickers, foram obtidas utilizando um microdurômetro. Como resultados, pôde-se estabelecer que foi possível definir uma metodologia para preparação de amostras de zircônio metálico para análise microestrutural, e bem como, a sua pureza química é da ordem de 97,265% atrelada a microdureza de aproximadamente a 51 HV.

Palavras chaves: Ligas de zircônio, Esponja de zircônio metálico, PWR, BWR.

INTRODUÇÃO

O zircônio foi descoberto pela primeira vez, ao acaso, por Klaproth, em 1789; e isolado na sua forma metálica impura, em 1824 por Berzélius ⁽¹⁾. As lâminas de zircônio na forma dúctil foram preparadas por Lesly e Hamburger em 1910; e em 1925, os pesquisadores Van Arkel e de Boer descobriram um método para refino do zircônio por meio da dissociação térmica do iodeto de zircônio em um filamento incandescente de tungstênio, obtendo-se metal puro e dúctil ^(2,3). Em 1946, Willian J. Kroll e colaboradores desenvolveram o processo de obtenção de zircônio, em grande escala, a partir da experiência adquirida com desenvolvimento da tecnologia

de obtenção de titânio metálico. Obtiveram esponja de zircônio metálico a partir da reação do cloreto de zircônio na presença de um agente redutor ^(2,3).

No Brasil, a obtenção de esponja de zircônio metálico marcou a década de 80, quando Monzani ⁽⁴⁾ reproduziu o processo Kroll, utilizando tanto o tetracloreto de zircônio fornecido pela empresa *Western Zirconium*, como o produzido no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP.

Existem várias rotas de produção de zircônio metálico, de acordo com a classificação dada por Lehr *et al.* e mencionadas por Monzani ⁽⁴⁾, sendo: redução do tetracloreto de zircônio por Na, Ca, Mg ou Al; redução do tetrafluoreto de zircônio por Ca ou Mg; redução de fluoretos duplos alcalinos por Na ou Al; redução do óxido por metais alcalinos ou alcalinos terrosos; redução do óxido por carbono ou carbetos e processos eletrolíticos.

Mais recentemente, em 2002, a autora brasileira, Lobo ⁽⁵⁾, fez um estudo microestrutural do zircaloy-4 submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos.

As ligas de zircônio, comercialmente conhecidas como *zircaloy*, são usadas na forma de tubo como encamisantes de pastilhas de UO₂ nos reatores de potência dos tipos PWR e BWR. A importância do zircônio na tecnologia nuclear está ligada à sua baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos (0,19 barn) aliada a certas propriedades, tais como, alto ponto de fusão, boa resistência mecânica e resistência a corrosão ⁽⁶⁾. A sua aplicabilidade nas indústrias químicas se deve, principalmente, por ser material altamente resistente ao ataque a vários ácidos, portanto, sendo utilizado na fabricação de equipamentos tais como trocadores de calor, bombas, tubulações, válvulas, etc. ⁽⁷⁾. Outras aplicações de zircônio metálico, em menores quantidades: flash fotográfico, eletrônica, pirotecnia e explosivos, aços e ligas não ferrosas ⁽⁷⁾.

Em trabalhos nacionais anteriores, são poucas as divulgações sobre a caracterização da esponja de zircônio metálico. Neste contexto, o presente trabalho pretende dar contribuição, apresentando a composição química, a fase estrutural, a microdureza vickers e análises microestruturais da esponja de zircônio metálico produzidas no IPEN-CNEN/SP via Processo Kroll.

O processo de obtenção de esponja de zircônio metálico consiste em submeter o óxido de zircônio nuclear ou cerâmico aos processos de pelletização, cloração, purificação, redução e destilação, conforme a Figura 1.

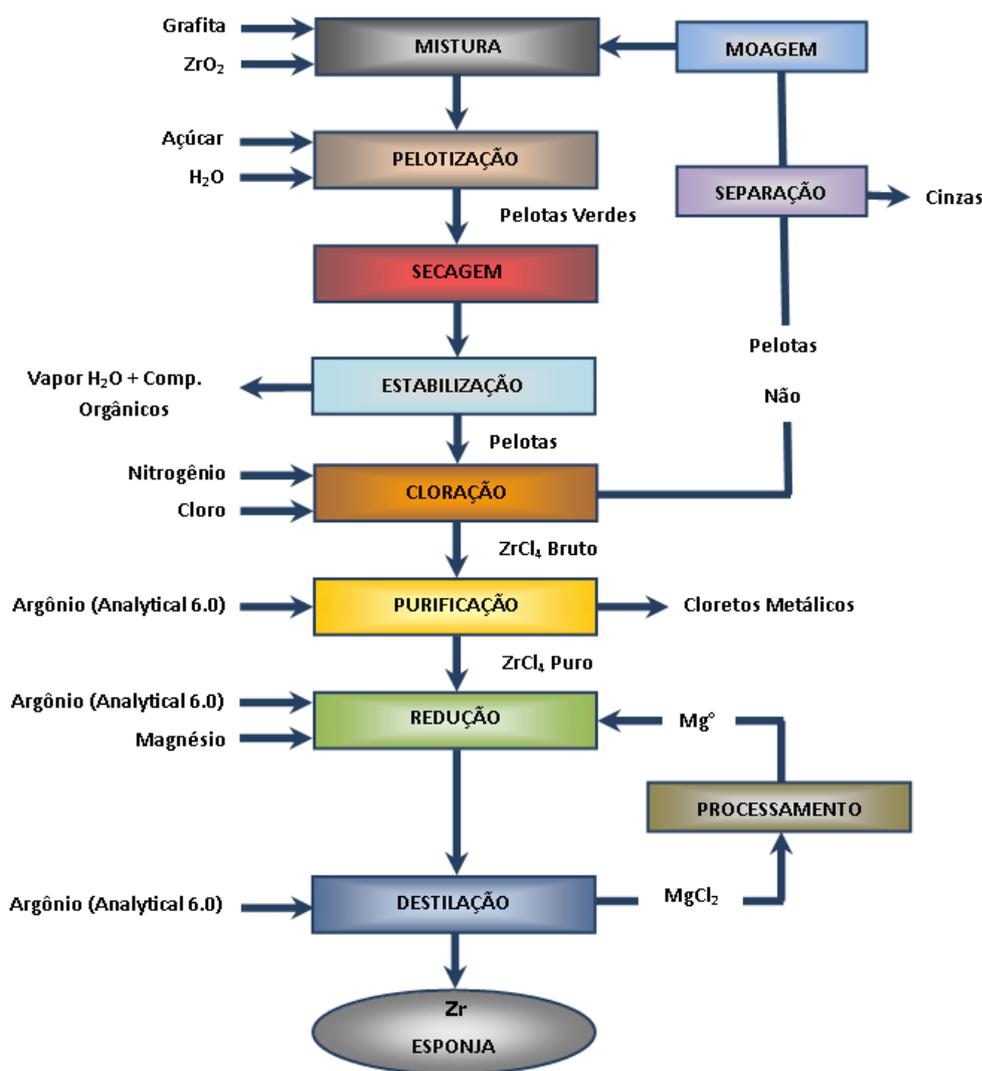


Fig. 1 - Fluxograma do processo de obtenção do zircônio esponja.

O estudo e desenvolvimento do processo de obtenção de zircônio esponja, segundo o fluxograma da figura 1, foram iniciados no IPEN, em 1986, tendo continuidade por aproximadamente 15 anos. Por certo período de tempo houve interrupção devido à prioridade de outros projetos institucionais, sendo retomado recentemente, no final de 2010, com o intuito de otimizar o processo de produção de esponja de zircônio - grau nuclear, insumo básico da liga especial da qual são fabricados os componentes metálicos utilizados no Elemento Combustível Nuclear.

A etapa de pelotização consiste na mistura do óxido de zircônio, agente redutor e aglutinante, utilizando um virador de potes acoplado a um misturador tipo palhetas.

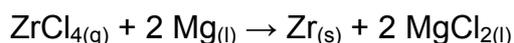
Após a homogeneização destes insumos, a mistura é umedecida e na seqüência submetida à pelotização em um prato granulador, marca *Eirich*. Em seguida é adicionada água e mistura seca, alternadamente, até que se obtenham

pelotas com diâmetro em torno de 5 a 15 mm. Essas pelotas são secas a 80°C e calcinadas a 600°C por 4 horas em atmosfera de gás inerte.

Na etapa de cloração, inicialmente, o reator do forno clorador é aquecido a 800 – 1000°C com injeção de gás inerte, com o intuito eliminar toda a umidade do sistema clorador. O reator de cloração é alimentado com as pelotas e estas são submetidas a um fluxo de gás cloro à temperatura de trabalho na ordem de 900°C. O tetracloreto de zircônio é recolhido em dois condensadores em série e mantido refrigerado a água, a uma temperatura abaixo de 330 °C.

A etapa de purificação consiste em eliminar as impurezas do tetracloreto de zircônio produzido no processo de cloração do óxido de zircônio e promover a sua densificação. Este procedimento, além de melhorar as características do produto, torna mais fácil o controle das etapas posteriores.

Na etapa de redução, o tetracloreto de zircônio purificado é reduzido com o magnésio metálico, de acordo com a seguinte reação química:



Na etapa de destilação, os produtos da reação e o excesso de magnésio são separados.

A esponja de zircônio metálico obtido por estes processos foi submetida a ensaios de caracterização.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A cada etapa da figura 1 obteve-se os seguintes produtos: pelotas, tetracloreto de zircônio impuro, tetracloreto de zircônio puro e esponja de zircônio metálico, conforme apresentados na figura 2 ⁽⁴⁾.

O procedimento adotado para preparação de amostras de zircônio metálico para caracterizações consistiu em seguintes etapas: Corte da esponja de zircônio utilizando-se um “Cut-off” com disco de SiC no sentido transversal à parede da esponja de contato com o cadinho; Uma amostra com dimensões aproximadas de 0,5 x 1,0 x 0,3 cm foi selecionada para análise de difração de raios X; Outras amostras de dimensões menores foram lavadas com acetona, para eliminar resíduos do fluido de corte, e embutida em resina acrílica de cura a frio para o processo de preparação metalográfica.

Na etapa de preparação metalográfica, as amostras foram lixadas com lixas de SiC de granulometrias 320, 400 e 600 malhas Tyler.

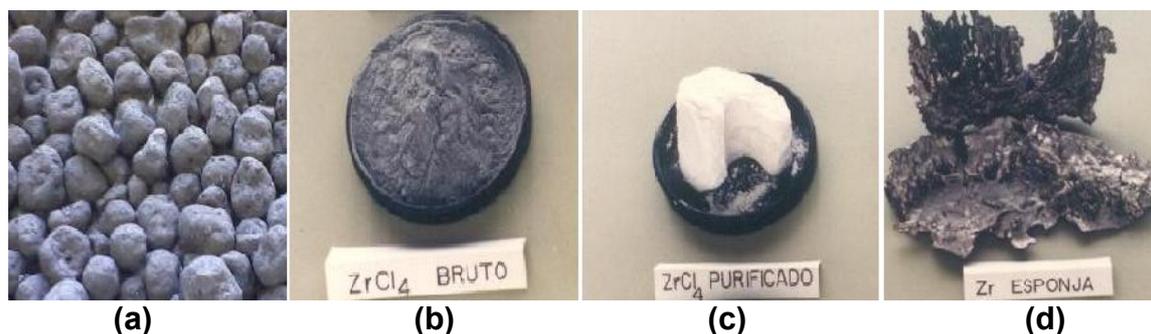


Fig. 2 - Produtos obtidos nos processos para obtenção do zircônio metálico: (a) pelotas verdes; (b) tetracloreto de zircônio bruto; (c) tetracloreto de zircônio purificado; (d) esponja de zircônio⁴.

Na seqüência, estas amostras foram polidas utilizando as suspensões de diamante com granulometrias de 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m e; em seguida, sílica coloidal para o polimento final. Tais amostras foram enviadas para análises por espectrometria de fluorescência de raios X e por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentados os resultados das análises químicas de uma amostra de esponja de zircônio metálico obtida no IPEN (média de três determinações).

Tabela 1 – Composição química da esponja de zircônio.

Elementos	1 (%at.)	2 (%at.)	3 (%at.)	Média (%at.)
Zr	97,446	96,986	97,362	97,265±0,245
Hf	1,976	2,016	2,174	2,055±0,105
Nd	0,397	0,437	0,366	0,400±0,036
Mn	0,113	0,214	0,034	0,120±0,090
Ni	0,027	0,107	0,011	0,048±0,051
Co	0,021	0,021	0,038	0,027±0,010
Fe	0,020	0,220	0,015	0,085±0,117

A presença de manganês se deve ao tipo de agente redutor utilizado no processo de redução, que foi o magnésio metálico. A presença de háfnio é devido ao produto ser esponja de zircônio, obtido a partir de óxido de zircônio de grau cerâmico. Nota-se a presença de ferro proveniente do cadinho, utilizado no processo de redução e destilação, pois a amostra seccionada foi aquela em contato com a parede do cadinho. Resultados similares foram obtidos por Monzani⁴ e comparando-se com a composição química da ASTM^(8,9), verificou-se que a esponja de zircônio

obtida é adequada para aplicação comercial com pureza bem próxima a 98%, conforme ASTM grau R 60003.

O zircônio é um metal de difícil obtenção devido às suas propriedades, principalmente por ser material pirofórico, e reage prontamente com os gases da atmosfera, tornando-o frágil.

Neste contexto, determinou-se a ductilidade deste material realizando-se o ensaio de microdureza Vickers em um microdurômetro, marca Panambra, modelo MV1000B.

Com a finalidade de obter-se um valor médio de dureza da esponja de zircônio, foram realizadas cinco endentações no material com cone de diamante e força de ensaio de 300 gf e, posteriormente, calculou-se a média desses valores, conforme apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores de dureza Vickers da esponja de zircônio metálico.

Medida	Dureza (HV)
1	43,83
2	56,10
3	48,92
4	54,82
5	51,71
Média	51,08 ± 4,92

O material estudado apresenta um valor de dureza baixo, aproximadamente 51 HV na sua forma como foi obtido no forno de destilação.

A dureza deste material pode ser aumentada tratando-o em um forno elétrico de fusão em atmosfera de gás argônio impuro, pois o zircônio metálico possui grande reatividade com os gases, particularmente com oxigênio e nitrogênio.

De acordo com Monzani⁽⁴⁾, a atmosfera do forno de fusão influencia na medida de dureza Vickers do zircônio metálico, obtendo-se da ordem de 500 HV em atmosfera de gás argônio impuro (Ar tipo S) e 190 HV para ambiente de gás argônio puro (Ar tipo U). Em 1947, Kroll em suas pesquisas produziu lingotes de zircônio metálico com dureza de 156 HV⁽¹⁰⁾.

Na figura 3 são apresentados os difratogramas raios X padrão do zircônio metálico e da amostra de zircônio esponja.

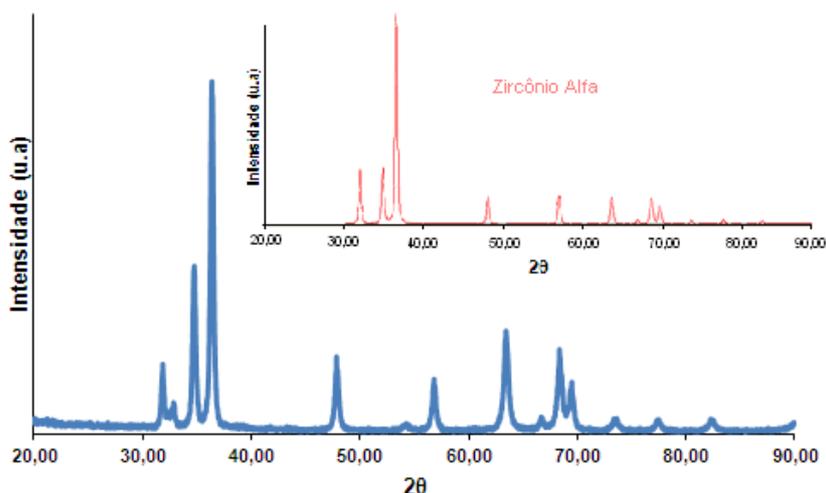


Fig. 3 – Difratograma da amostra de zircônio esponja.

Comparou-se o resultado obtido de difratograma de raios X do zircônio esponja com o de padrão do zircônio metálico por meio do uso do software *Crystallographica Search Match*, verificando que o material apresenta Zr na fase alfa, estável até 862°C com estrutura hexagonal compacta, de acordo com Miller⁽³⁾.

A análise microestrutural de diferentes seções da amostra de zircônio esponja foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura - MEV. A preparação do material de zircônio esponja é extremamente dificultosa e foi desenvolvida conforme o procedimento experimental apresentado.

Nas figuras 4 (a) e (b) são apresentadas micrografias obtidas da esponja de zircônio produzida no IPEN.

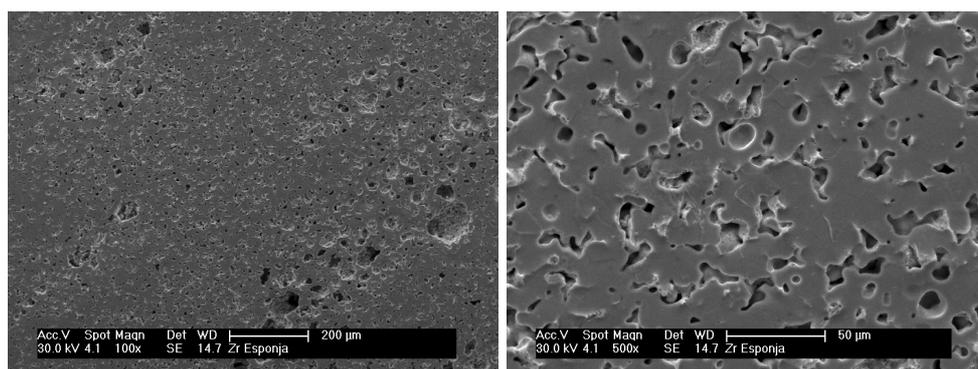


Fig.4 – Micrografias eletrônicas da esponja de Zr: (a) Mag. 100x; (b) Mag. 500x.

As figuras 4 (a) e (b) mostram uma distribuição de poros homogênea na esponja, com dimensões chegando até aproximadamente 30 μm, sem precipitados ou inclusões. Não é possível observar uma segunda fase, de acordo com o resultado obtido na difração de raios X.

CONCLUSÕES

As seguintes conclusões são estabelecidas no presente trabalho:

- A esponja zircônio metálico pode ser utilizada para aplicações comerciais por apresentar a pureza próxima a 98%at.;
- Foi possível obter uma metodologia de preparação de amostras de esponja de zircônio por ensaios metalográficos;
- A esponja de zircônio metálico apresenta Zr na fase alfa, estável até 862°C com estrutura hexagonal compacta;
- A dureza do material obtida pode ser aumentada tratando a esponja em um forno de fusão em atmosfera de gás inerte;
- Há possibilidade de aumentar a pureza da composição química da esponja e bem como aumentar a ductilidade do material, otimizando os parâmetros de processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Manual on zirconium and hafnium. Philadelphia, PA, Dec. 1977 (Special Technical Publication 639).
2. LUSTMAN, B; KERZE Jr., F. - **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955.
3. MILLER; G. L. - **Metallurgy of the Rarer Metals: Zirconium**. v. 2, London: Butterworths Scientific Publications, 1957.
4. MONZANI, D. **Estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesioterapia**. 1989, 99p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
5. LOBO, R. M. **Análise microestrutural do zircaloy-4 submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos**. 2002, 120p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
6. ADAMS, W.T. Zirconium and hafnium. In: U.S. BUREAU OF MINES. **Mineral facts and problems**. Washington, U.S. Government, 1985. p. 941-956. (Bulletin 675).
7. HEDRICH, J.B. Zirconium and hafnium. In: U.S. BUREAU OF MINES. **Minerals Yearbook**, 1987. Washington, DC, U.S. Government, 1989, v.1, p. 956-964.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for primary zirconium. Apr. 1979. (ASTM B 494-79). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v. 02.04: nonferrous metals- nickel, lead, tin alloys, precious, primary reactive metals. P. 497-9.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear

application. Dec. 1980. (ASTM B 349-80). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v. 02.04: nonferrous metals- nickel, lead, tin alloys, precious, primary reactive metals. P. 218-20.

10. KROLL, W.J. et al. Large-scale laboratory production of ductile zirconium. **J. Electrochem. Soc.** v.94, n.1, 1948, p.1-20.

CHARACTERIZATION OF METALLIC ZIRCONIUM SPONGE

ABSTRACT

The zirconium alloy are used, when used commercially, in the shape of a tube, and encapsulate the UO₂ pellets at the PWR's and BWR's Power reactors. The metallic zirconium is an essential metallic element for these types of alloys, in which the obtainment route rest in the ore opening for the production of zirconium oxide followed by the processes of pelletizing, chlorination, purification, reduction and distillation. Through the technique of X ray Diffraction the present phases were identified and by the Fluorescence of X ray it was determined the chemical composition of the zirconium sponge. The mechanical properties of Vickers microhardness were obtained using a microdurometer. As a result, it was able to establish that it is possible to define a methodology for the preparation of the sample of the metallic zirconium for the microstructure analysis, as well as its chemical purity is 97,265% linked to the microhardness of approximately 51 HV.

Key Words: Zirconium alloy, Metallic zirconium sponge, PWR, BWR.