

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL SOBRE O COMPORTAMENTO
DE OXIDAÇÃO DO ZIRCÔNIO E ZIRCALOY-4⁽¹⁾Isolda Costa⁽²⁾Lalgudi V. Ramanathan⁽³⁾RESUMO

Neste trabalho estuda-se a influência da concentração de fluoretos na solução de tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do zircônio e zircaloy-4, no intervalo de temperatura de 350 a 760°C, através de análise termogravimétrica. Foram utilizadas duas soluções cujas concentrações de ácido fluorídrico eram diferentes, sendo medidas as rugosidades das amostras após os tratamentos superficiais. A influência da concentração do íon fluoreto sobre o comportamento de oxidação é significativa para temperaturas mais elevadas.

ABSTRACT

The influence of fluoride concentration in surface treatment solutions on the oxidation behavior of Zr and zircaloy-4 in the temperature range 350-760°C have been studied by means of thermogravimetric analysis. Two solutions containing different concentrations of hydrofluoric acid have been used for surface treatments, following which surface roughness measurements were also carried out. The influence of fluoride ion concentration on oxidation behavior has been found to be significant at higher temperatures.

1. INTRODUÇÃO

Um dos fatores mais importantes no estudo da oxidação/corrosão do zircônio e suas ligas é a condição superficial do material. A boa resistência à corrosão desses materiais está associada à formação de um óxido protetor. A formação do óxido protetor é perturbada por uma série de fatores e entre esses fatores prejudiciais estão os diversos tipos de operação mecânica,

- (1) Contribuição técnica a ser apresentada no 119 SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO DA ABRACO.
- (2) Membro da ABRACO, Engenheira Química da Divisão de Materiais Metálicos do Departamento de Metalurgia Nuclear, IPEN-CNEN/SP.
- (3) Membro da ABRACO, Engenheiro Metalurgista, Divisão de Materiais Metálicos do Departamento de Metalurgia Nuclear, IPEN-CNEN-SP.

1015-BR-697

tais como, usinagem e limpeza por jateamento, envolvidos na preparação/fabricação desses materiais. Por essa razão é comum se remover uma camada superficial do material por métodos químicos, o que em geral é feito utilizando-se uma solução aquosa de ácido fluorídrico e ácido nítrico. Deve-se observar que o ácido fluorídrico é quem controla a velocidade de ataque da superfície das amostras⁽¹⁾.

Existem divergências na literatura sobre a influência dos fluoretos no comportamento de oxidação posterior do zircônio e suas ligas tratados com essas soluções. Com o objetivo de se averiguar a influência da concentração de fluoretos nas soluções de tratamento superficial, é que realizou-se esse trabalho.

2. EXPERIMENTAL

Amostras de zircônio e zircaloy-4 retangulares com dimensões de 3mm x 4 mm e espessuras de 1,12 mm e 0,62 mm respectivamente, cujas composições nominais são apresentadas na tabela 1, foram submetidas a tratamentos superficiais em soluções cujas concentrações são apresentadas na tabela 2.

TABELA 1 - Composição nominal do zircônio e zircaloy-4

ELEMENTO (1) EM PESO	MATERIAL	
	Zircônio	Zircaloy-4
Sn		1,20 - 1,70
Fe		0,18 - 0,24
Ni		0,07 - 0,14
Cr		0,007 máx.
O		0,10 - 0,14
Zr	99,9	balanço
Obs		Fe + Cr + Ni 0,28

Ao tratamento superficial com menor concentração de HF chamar-se-á decapagem e ao tratamento com maior concentração em HF, polimento químico.

TABELA 2. Tratamentos superficiais do zircônio e zircaloy-4

TRATAMENTO SUPERFICIAL	COMPOSIÇÃO (%) EM VOLUME
Decapagem	40% HNO_3 , 3% HF - balanço de H_2O deionizada
Polimento químico	45% HNO_3 , 10% HF - balanço de H_2O deionizada

Durante decapagem e polimento químico as amostras permaneceram dentro do banho sob agitação constante, durante 1 minuto sendo em seguida rapidamente lavadas em diversos recipientes com água deionizada, e finalmente deixadas por 10 a 15 minutos em um recipiente com água deionizada em ebulição. Em seguida foram realizadas medidas de rugosidade em algumas amostras submetidas aos diferentes tratamentos superficiais.

Após os tratamentos superficiais, as amostras de zircônio e zircaloy-4 foram oxidadas em uma termobalança que permitiu medir continuamente a variação do peso das amostras em função do tempo para uma dada temperatura. Os ensaios isotérmicos foram realizados em meio de oxigênio no intervalo de temperatura de 350 a 760°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras de 1 a 3 apresentam o efeito da composição da solução de tratamento superficial sobre a oxidação do zircônio em oxigênio, na faixa de temperatura de 350 a 760°C.

Observa-se nestas figuras que o ganho de peso foi mais elevado para as amostras polidas quimicamente, onde a concentração de ácido fluorídrico e consequentemente íons fluoreto na solução era maior. Essa diferença porém, apresentou-se mais intensa à temperatura de 760°C, sendo que para temperaturas inferiores, os ganhos de peso por unidade de área, para as amostras submetidas aos dois tratamentos superficiais, foram muito próximos.

As figuras de 4 a 6 mostram a influência da composição da solução de tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do zircaloy-4.

Nessas figuras observa-se também que o ganho de peso por unidade de área em função do tempo foi maior para as amostras polidas quimicamente. Nota-se também que à temperatura de 500°C a diferença entre os ganhos de peso para os dois tipos de amostras, foi muito pequena. As velocidades de oxidação, em todas temperaturas, com exceção de 600°C, foram também muito similares.

O tratamento superficial de ataque químico em soluções com diferentes composições de ácido fluorídrico, pode causar dois efeitos na superfície das

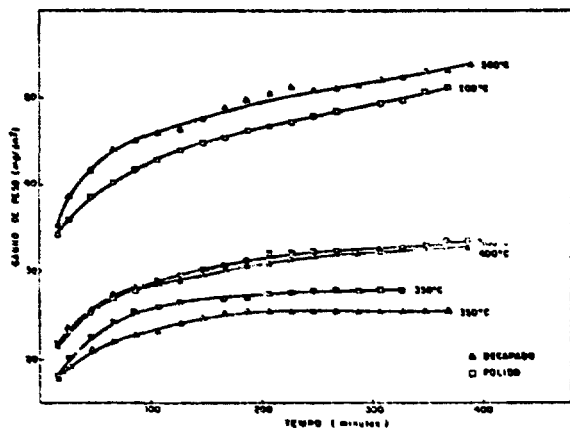


Figura 1. Efeito do tratamento superficial sobre a oxidação do zircônio em oxigênio a temperaturas de 350 a 500°C.

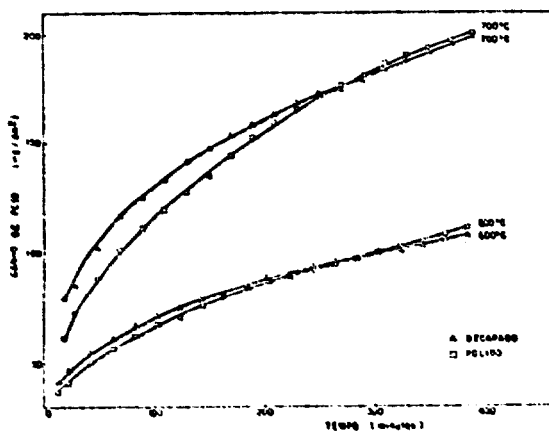


Figura 2. Influência do tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do zircônio em oxigênio, a temperaturas de 600 e 700°C.

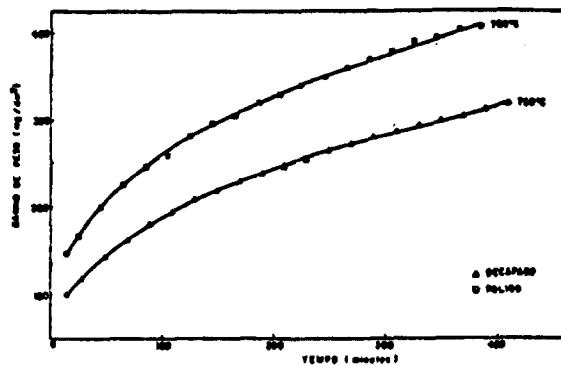


Figura 3. Efeito do tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do zircônio em oxigênio, à 760°C.

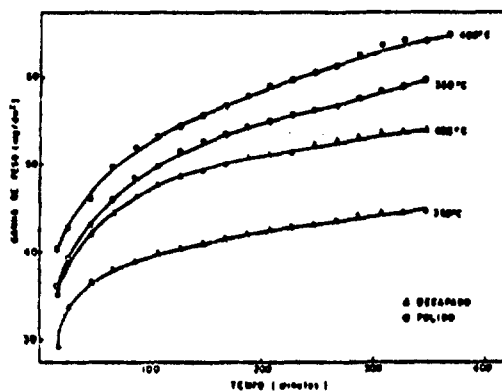


Figura 4. Efeito de tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do Zircaloy-4 a temperaturas de 350 e 400°C em oxigênio.

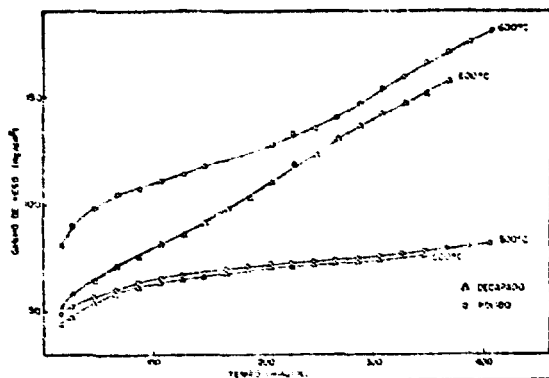


Figura 5. Influência do tratamento superficial sobre a oxidação do zircaloy-4 em oxigênio, a temperaturas de 500 e 600 °C.

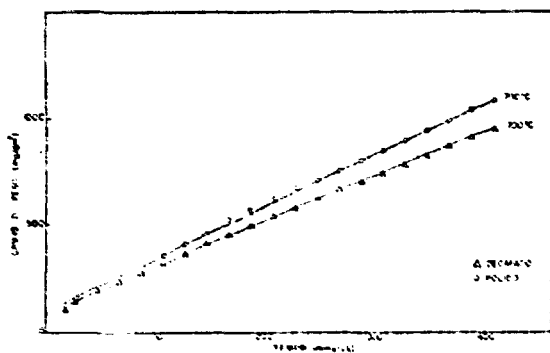


Figura 6. Efeito do tratamento superficial sobre o comportamento de oxidação do zircaloy-4 em oxigênio a 700 °C.

amostras, sendo elas: a) deixar fluoretos sobre a superfície, b) alterar a rugosidade superficial das amostras, diminuindo-a ou aumentando-a. O primeiro desses efeitos causa um aumento na velocidade de oxidação. As superfícies mais rugosas por sua vez, devem apresentar maior oxidação devido a possuírem maior área superficial real a ser contactada com o meio oxidante.

A tabela 3 apresenta a rugosidade média dada na escala Ra (μm), onde Ra é o desvio médio aritmético⁽²⁾, bem como os desvios padrão dessas medidas⁽⁵⁾ para as amostras de zircônio e zircaloy-4, após os tratamentos de decapagem e polimento químico.

TABELA 3 - Medidas de rugosidade Ra (μm) e seus respectivos desvios padrão⁽⁵⁾, para o zircônio e zircaloy-4, após os diferentes tratamentos superficiais.

MATERIAL \ CONDIÇÃO SUPERFICIAL	COMO RECEBIDO	DECAPADO	POLIDO QUIMICAMENTE
Zircônio	0,665 s=0,084	0,687 s=0,091	0,245 s=0,039
Zircaloy-4	0,648 s=0,099	0,608 s=0,045	0,529 s=0,016

Nesta tabela observa-se que a rugosidade das amostras de zircônio e zircaloy-4, polidas quimicamente, é menor que a das amostras decapadas. Visto que a oxidação das amostras polidas quimicamente foi mais intensa, este efeito não deve ser atribuído à rugosidade, sendo provavelmente devido à maior concentração de fluoretos deixados sobre a superfície. Observa-se também que a rugosidade média das amostras de zircônio e zircaloy-4 após decapagem variou muito pouco, estando essa diferença englobada no desvio padrão, podendo-se considerar que o material recebido já havia sido submetido a um tratamento superficial, o que é muito provável.

Segundo Shirvington e Cox⁽³⁾, aumentando-se a contaminação com flúor de amostras eletropoladas, a velocidade de oxidação não aumenta. As soluções para polimento químico ou decapagem do zircônio e zircaloy-4, entretanto podem levar a um aumento na velocidade de oxidação, sendo assumido que isto ocorre devido à deposição de íons fluoreto sobre a superfície do metal e subseqüente incorporação na óxido.

Preparações da superfície que produzem menor rugosidade, dão nucleação do óxido pós-transição primeiramente nasquinas, e em apenas poucos pontos

sobre a superfície das amostras.

Riscos sobre as amostras atuam como pontos de nucleação para óxidos pós-transição, levando a oxidação localizada como mostra a figura 7.



FIGURA 7 - Riscos sobre a superfície da amostra levando à nucleação do óxido pós-transição.

Ampliação: 7500X

Diferenças na preparação da superfície podem levar a grandes diferenças no ganho de peso perto da transição a qual ocorre durante oxidação, quando o óxido protetor e aderente, passa a ser não protetor, apresentando escamação e trincas, e essas diferenças tendem a diminuir quando a oxidação continua bem após a transição.⁽⁴⁾

Um aumento de até três vezes na espessura do óxido, pode resultar de fluoreto residual deixado sobre a superfície do material em consequência de um tratamento de ataque químico⁽⁵⁾.

Quando zircaloy-2 é dissolvido na solução de ácido nítrico-fluorídrico, o composto formado pode ser um fluoreto hidratado $ZrF_n(OH)_y \cdot n H_2O$, que é difícil de ser retirado do metal, e afeta seriamente a resistência à corrosão, assim como todos os fluoretos deixados sobre a superfície dos zircalloys⁽⁶⁾. A concentração deste fluoreto é muito alta na região próxima ao metal, é quando o material é transferido do banho de decapagem para o banho de enxaguamento, mais fluoreto é formado rapidamente. O calor gerado evaporará a água na película que adere ao material sendo transferido. O limite de solubilidade do fluoreto é superado facilmente, e fluoreto precipita sobre o metal. Por esta razão a transferência deve ser extremamente rápida, e as operações posteriores de enxaguamento devem ser realizadas com o máximo cuidado.

CONCLUSÕES

1. A concentração de fluoretos nas soluções de tratamento superficial influenciam a oxidação posterior do zircônio e zircaloy-4, sendo que altas concentrações levam a um aumento no ganho de peso por unidade de área em função do tempo.
2. A influência da concentração de fluoretos na solução de tratamento superficial é principalmente importante a temperaturas de oxidação elevadas (600-760°C), correspondentes a ganhos de peso também elevados, e parece irrelevante para as baixas temperaturas.
3. Riscos na superfície funcionam como pontos de nucleação de óxido pós-tratamento, o qual é não protetor, acentuando ainda mais a oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PROBST, H.B., EVANS, E.B.; BALDWIN Jr., W.M. - Scaling of zirconium at elevated temperatures. - AECU-4113, Ohio, 1959.
- (2) ESTON, N.E. de, Acabamento de superfícies e conversão de escalas de rugosidade. Metallurgia, 23(116):479-90, 1967.
- (3) SHIRVINGTON, P.J. & COX, B. - A study of charge transport process during in the oxidation of zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials, 35:211, 1970.
- (4) BERRY, W.E. Effect of fluoride ions on the aqueous corrosion of zirconium alloys, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Corrosion of zirconium alloys: symposium held in New York, 20 Nov. 1963. Philadelphia, Pa. 1964. ASTM-STP-368, 28-38.
- (5) BENTLEY, M.J. & MONAT, J.A. Oxidation of zircaloy-2 under simulated loss of coolant accident conditions and its effects on room temperature ductility of SGHWR cladding - NUCLEAR fuel performance: proceedings of the British Nuclear Energy Soc., London, 1973.
- (6) HYDÉN, L. Production pickling of zircaloy cladding. Swenska Metallwerden, Västerås, Sweden, 247-9.