



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE RECICLAGEM DE CAVACOS DE
ZIRCALOY VIA REFUSÃO EM FORNO ELÉTRICO A ARCO E METALURGIA
DO PÓ**

LUIZ ALBERTO TAVARES PEREIRA

SÃO PAULO

2014

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE RECICLAGEM DE CAVACOS DE
ZIRCALOY VIA REFUSÃO EM FORNO ELÉTRICO A ARCO E METALURGIA
DO PÓ**

LUIZ ALBERTO TAVARES PEREIRA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez

**SÃO PAULO
2014**

*Aos meus pais Antonio (in memoriam) e Daisy.
Seus ensinamentos de dedicação e paciência
deram frutos.*

*À minha esposa Maria Carriel e
meu filho Otávio Vinicius, pelo
estímulo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luis Gallego Martinez pela amizade e oportunidade de trabalho oferecida com este projeto, no qual pude desenvolver novos conhecimentos na área científica, além da orientação, dedicação e auxílio em todas as etapas deste curso, sem os quais não teria atingido nossos objetivos.

Ao Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi pela atenção dispensada em todas as discussões e questões originadas no decorrer deste estudo, e a ajuda nas várias ideias surgidas com nossas conversas. Muito contribuiu a permissão para uso dos laboratórios metalográfico e de laminação e a doação de insumos dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi pelas sugestões oferecidas ao projeto, assim como, por nos acolher, sempre disposto a interromper suas atividades e dirimir dúvidas que surgiram, além de permitir acesso aos equipamentos do Laboratório de Ímãs Permanentes.

À Prof^a Dr^a Ivone Mulako Sato pelo auxílio na execução e interpretação das análises químicas e valiosas discussões dos resultados.

Ao Dr. Sérgio Antônio Romero do IFUSP devido à grande acolhida a este projeto e a disposição em auxiliar e realizar as fusões no Laboratório de Materiais Magnéticos, assim como, ao pessoal da oficina, na pessoa de Paulo Sergio M. da Silva durante a confecção dos dispositivos do encapsulamento.

Ao MSc. Edson Pereira Soares pela execução dos procedimentos de hidretação, sinterização e tratamentos térmicos, assim como, no auxílio da execução de vários métodos de ensaios.

Aos amigos do Laboratório de Cristalografia MSc. Rodrigo Uchida Ichikawa pelo companheirismo, incentivo e auxílio nas discussões de difração de raios X e informática, assim como, à Prof^a Fátima Goulart pelas calorosas conversas.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli pela ajuda na execução das análises de distribuição de tamanho de partículas e as discussões decorrentes dos resultados.

Ao Prof. Dr. Ricardo M. Leal Neto pela realização de testes de hidratação e as discussões relacionadas à hidratação e desidratação de metais sob vácuo, assim como, aos colegas MSc. Railson Bolsoni Falcão e Edgar Djalma C. C. Dammann.

À Profª Drª Isolda Costa pela permissão ao uso de equipamentos do Laboratório de Corrosão.

À Drª Lusinete P. Barbosa, que nos incentivou e sugeriu muitos métodos relacionados ao tratamento metalográfico.

À Drª Marilene Morelli Serna pela execução dos ensaios de tamanho de partículas de pós e de microdureza.

Ao Prof. Dr. Luis Antonio Genova pelo auxílio na utilização do Laboratório de Materiais Cerâmicos e nas questões relativas ao tratamento de pós.

Ao MSc. Francisco José Breda e ao Dr. Claudio José da Rocha pelo treinamento e auxílio na operação do laminador.

À MSc. Lucilena Rebelo e MSc. Sergio Carvalho de Moura pela execução das análises químicas de gases.

Ao MSc. Gilberto Hage Marcondes e MSc. Felipe Bonito do Centro de Combustível Nuclear pelas análises em microscopia óptica e de densidade,

Ao Dr. Cristiano Stefano Mucsi que nos cedeu um lingote de Zircaloy e auxiliou na operação do forno elétrico a arco.

Ao MSc. Luis Carlos E. da Silva pelo auxílio na utilização dos equipamentos do Laboratório de Metalurgia do Pó.

À Drª Flávia Rodrigues O. Silva e ao MSc. Glauson Aparecido Ferreira pelos treinamentos e análises em microscopia óptica e eletrônica.

À Dileusa Alves S. Galissi, Olandir V. Correa e Pedro P. Freitas que, de diversas maneiras, auxiliaram nas atividades laboratoriais realizadas.

Ao IPEN pelo ambiente criativo e amigável que proporciona e à Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN pela bolsa de estudos concedida ao autor.

*“Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar.”
(Anatole France)*

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE RECICLAGEM DE CAVACOS DE ZIRCALOY VIA REFUSÃO EM FORNO ELÉTRICO A ARCO E METALURGIA DO PÓ

Luiz Alberto Tavares Pereira

RESUMO

Reatores PWR empregam, como combustível nuclear, pastilhas de UO_2 acondicionadas em tubos de ligas de zircônio, chamados de encamisamento. Na sua fabricação são gerados cavacos de usinagem que não podem ser descartados, pois a reciclagem deste material é estratégica quanto aos aspectos de tecnologia nuclear, econômicos e ambientais. As ligas nucleares têm altíssimo custo e não são produzidas no Brasil, sendo importadas para a fabricação do combustível nuclear. Neste trabalho são abordados dois métodos para reciclar os cavacos de Zircaloy. No primeiro, os cavacos foram fundidos utilizando um forno elétrico a arco para obter lingotes. O segundo usa a técnica da metalurgia do pó, onde os cavacos foram submetidos à hidratação e o pó resultante foi moído e isostaticamente prensado e, a seguir, sinterizado a vácuo. A composição química, as fases presentes e a dureza no material foram determinadas. Os lingotes foram tratados termicamente e laminados, sendo que as microestruturas foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os resultados para ambos os métodos mostraram que a composição do Zircaloy reciclado cumpre as especificações químicas e apresentaram microestrutura adequada para uso nuclear. Os bons resultados do método de metalurgia do pó sugerem a possibilidade de produzir pequenas peças, como as tampas do encamisamento - *end-caps*, usando a sinterização no formato quase final (*near net shape*).

Palavras-chaves: Zircaloy, reciclagem, combustível nuclear, encamisamento, hidratação, fusão a arco elétrico, metalurgia do pó.

DEVELOPMENT OF PROCESSES FOR ZIRCALOY CHIPS RECYCLING BY ELECTRIC ARC FURNACE REMELTING AND POWDER METALLURGY

Luiz Alberto Tavares Pereira

ABSTRACT

PWR reactors employ, as nuclear fuel, UO_2 pellets with Zircaloy clad. In the fabrication of fuel element parts, machining chips from the alloys are generated. As the Zircaloy chips cannot be discarded as ordinary metallic waste, the recycling of this material is important for the Brazilian Nuclear Policy, which targets the reprocess of Zircaloy residues for economic and environmental aspects. This work presents two methods developed in order to recycle Zircaloy chips. In one of the methods, Zircaloy machining chips were refused using an electric-arc furnace to obtain small laboratory ingots. The second one uses powder metallurgy techniques, where the chips were submitted to hydriding process and the resulting material was milled, isostatically pressed and vacuum sintered. The ingots were heat-treated by vacuum annealing. The microstructures resulting from both processing methods were characterized using optical and scanning electron microscopies. Chemical composition, crystal phases and hardness were also determined. The results showed that the composition of recycled Zircaloy comply with the chemical specifications and presented adequate microstructure for nuclear use. The good results of the powder metallurgy method suggest the possibility of producing small parts, like cladding end-caps, using near net shape sintering.

Keywords: Zircaloy, recycling, nuclear fuel, cladding, hydriding, electric-arc fusion, powder metallurgy.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Zircônio e sua aplicação em reatores nucleares.....	8
3.2 Ocorrência do zircônio	10
3.3 Obtenção do zircônio	10
3.4 Fusão do zircônio e suas ligas	13
3.5 Metalurgia do pó do zircônio	14
3.6 Metalurgia física do zircônio e suas ligas	18
3.7 Ligas de zircônio.....	23
3.8 Propriedades mecânicas	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Estudo de um lingote fundido em VAR com eletrodo consumível.....	35
4.2 Tratamento dos cavacos de Zircaloy-4	38
4.2.1 Preparação	38
4.2.2 Prensagem.....	39
4.3 Fusão e sinterização	39
4.3.1 Fusão dos cavacos de Zircaloy	40
4.3.2 Sinterização	44
4.4 Tratamentos termo-mecânicos	49
4.4.1 Tratamentos térmicos.....	49
4.4.2 Laminações.....	50
4.5 Caracterização física, química e mecânica	54
4.5.1 Análise química.....	54
4.5.2 Preparação e análise metalográfica.....	55
4.5.3 Dureza	55
4.5.4 Difração de raios X	56
4.5.5 Tamanho das partículas	57
4.5.6 Densidade real das amostras sinterizadas	57
5 RESULTADOS	58
5.1 Estudo do lingote fundido em VAR com eletrodo consumível	58
5.1.1 Análise química.....	58
5.1.2- Metalografia	58

5.2 Fusão dos cavacos de Zircaloy-4.....	60
5.2.1 Resultados das fusões nos fornos dos laboratórios do CCTM e do LMM	60
5.2.2 Análise química.....	62
5.2.3 Metalografia	64
5.2.4 Dureza	74
5.2.5 Difração de raios X	75
5.3 Sinterização do Zircaloy-4	79
5.3.1 Resultados das sinterizações	79
5.3.2 Teste de hidratação e desidratação.....	80
5.3.3 Análise química.....	81
5.3.4 Metalografia	83
5.3.5 Dureza	85
5.3.6 Difração de raios X	85
5.3.7 Tamanho das partículas	88
5.3.8 Massa específica real das amostras sinterizadas.....	90
6 ANÁLISE E DISCUSSÃO	91
6.1 Estudo do lingote fundido em VAR com eletrodo consumível	91
6.1.1 Análise química.....	91
6.1.2 Metalografia	91
6.2 Fusão dos cavacos de Zircaloy-4.....	91
6.2.1 Fusões nos fornos dos laboratórios do CCTM e do LMM	91
6.2.2 Análise química.....	92
6.2.3 Metalografia	93
6.2.4 Dureza	98
6.3 Sinterização	101
6.3.1 Teste de hidratação e desidratação.....	102
6.3.2 Análise química.....	103
6.3.3 Metalografia	104
6.3.4 Dureza	105
6.3.5 Difração de raios X	107
6.3.6 Tamanho das partículas	108
7 CONCLUSÕES	109
8 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	110
9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DERIVADA DESTE TRABALHO	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Parte de um elemento combustível de um reator PWR.	2
FIGURA 2 - Desenho esquemático dos componentes de uma vareta de elemento combustível tipo PWR (continua)	4
FIGURA 3 – Esquema mostrando a corrosão em tubos do encamisamento (cont.)	10
FIGURA 4 – Diagrama de fases do sistema zircônio-oxigênio.	12
FIGURA 5– Diagrama da fases do Zr-H.	16
FIGURA 6 – Posições dos interstícios na fase α (hcp): (a) octaédrico; (b) tetraédrico.	17
FIGURA 7 – Coeficientes de difusão em função do inverso da temperatura de vários solutos no Zr- α	19
FIGURA 8 – Microestruturas do Zircaloy-4, mostrando diferentes morfologias de <i>Widmanstätten</i> : a) estrutura <i>basketweave</i> ; b) estrutura de placas paralelas	21
FIGURA 9 - Micrografias mostrando aspectos das agulhas de Widmanstätten.	21
FIGURA 10 - Esquema de fabricação de tubos da liga Zr-2,5 Nb.	23
FIGURA 11 - Diagrama de equilíbrio Zr-Sn.	26
FIGURA 12 - Relação entre a dureza e o grau de deformação do Zircaloy-4.	27
FIGURA 13 - Variação da dureza do Zircaloy-4 laminado a frio com a temperatura de recozimento.	28
FIGURA 14 - Efeito dos elementos de liga na dureza do zircônio.	30
FIGURA 15 – Micrografias Zircaloy-4 após tratamentos térmicos: a) 890 °C; b) 950 °C. ...	32
FIGURA 16 – Variação da microdureza Vickers em função da fração volumétrica da fase β transformada.	33
FIGURA 17 – Limites de resistência e de escoamento em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico.	34
FIGURA 18 - Fluxograma apresentando as etapas do trabalho.	36
FIGURA 19 - Aspecto do protótipo do forno VAR.	37
FIGURA 20 - a) Aspecto do lingote utilizado; b) Seccionamento do lingote.	37

FIGURA 21 - Amostras embutidas em resina: a) na forma de cavacos; b) corte transversal do lingote; c) corte longitudinal.	38
FIGURA 22 - a) Molde retangular utilizado na prensagem dos cavacos. b) Cavacos no estado após lavagem e prensados.	40
FIGURA 23 - Forno de fusão a arco com eletrodo não consumível na posição fechada e aberta (cont.).....	41
FIGURA 24 - Forno de fusão a arco com eletrodo não consumível do LMM.	42
FIGURA 25 - Forno utilizado na hidretação do Zircaloy.	45
FIGURA 26 - Detalhamento da FIG. 25.	45
FIGURA 27 - Imagem projetada do tampão em perfilômetro óptico.	47
FIGURA 28 – a) tampão original; b) etapa da confecção do molde; c) molde pronto; d) modelo de alumínio.	47
FIGURA 29 - a) Tampa após prensagem (com quebra). b) Molde e formato proposto em alumínio.	48
FIGURA 30 - (a) Cavacos como recebidos; (b) cavacos prensados; (c) hidreto de Zr em pó; (d) peça prensada isostaticamente na forma quase final.	48
FIGURA 31 - Equipamento empregado na sinterização (cont.).....	49
FIGURA 32 - Amostras encapsuladas em tubos de cobre.	51
FIGURA 33 - Forno utilizado nos tratamentos térmicos antes da laminação.	51
FIGURA 34 - Vista lateral do laminador.	52
FIGURA 35 - Vista frontal do laminador.	52
FIGURA 36 - Microscopia óptica da amostra do Zircaloy-4 fundido no forno VAR com eletrodo consumível (seção longitudinal) (cont.)	59
FIGURA 37 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da amostra do Zircaloy-4 fundido no forno VAR com eletrodo consumível (sentido transversal) (cont.).....	59
FIGURA 38 – a) Barra fundida no forno de fusão a arco elétrico do CCTM; b) amostra fundida no LMM.	60
FIGURA 39 – Quatro barras de Zircaloy-4 obtidas na fusão #10 para tratamento térmico e laminação (cont.).....	60
FIGURA 40 – Amostras 10.1 e 10.2 após a laminação a quente.	61
FIGURA 41 – Situação da amostra 10.3 após o aquecimento.	61

FIGURA 42 – Amostra 10.4 após a laminação a frio, onde pode-se notar a fratura longitudinal.....	61
FIGURA 43 – Microscopia óptica da amostra da fusão #4 antes do tratamento térmico ..	65
FIGURA 44 – Microscopia óptica da amostra da fusão #4 após o tratamento térmico (800 °C/1 h) (cont.)	65
FIGURA 45 – Microscopia óptica de outra amostra da fusão #4 após o tratamento térmico (900 °C/0,5 h) (cont.)	66
FIGURA 46 – Microscopia óptica da barra fundida do Zircaloy-4: lado inicial da barra (amostra I2) (cont.)	66
FIGURA 47 – Microscopia óptica da barra fundida do Zircaloy-4: lado final da barra (amostra F2) (cont.)	67
FIGURA 48 - Microscopia óptica da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico... ..	68
FIGURA 49 - Microscopia óptica de outra região da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico (cont.)	68
FIGURA 50 - Microscopia óptica da amostra da fusão #6 após tratamento térmico, com resfriamento lento (cont.)	69
FIGURA 51 - Microscopia óptica da amostra da fusão #6 após tratamento térmico, com resfriamento brusco (têmpera) (cont.)	69
FIGURA 52 - Microscopia óptica da amostra 10.1 (fusão #10) após o tratamento termomecânico a 850 °C e laminação a quente (cont.)	70
FIGURA 53 - Microscopia óptica da amostra 10.2 (fusão #10) após o tratamento termomecânico a 950 °C e laminação a quente (cont.)	70
FIGURA 54 - Microscopia óptica da amostra 10.4 (fusão #10) após o tratamento térmico a 910 °C e laminação a frio (cont.)	71
FIGURA 55 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico (cont.)	71
FIGURA 56 - Espectro de EDS dos principais elementos do Zircaloy (cont.)	72
FIGURA 57 - Microscopia óptica da amostra da barra de Zircaloy-4 (cont.)	72
FIGURA 58 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra da barra Zircaloy-4	73
FIGURA 59 - Microscopia óptica dos cavacos do padrão CRM-098 (cont.).....	73
FIGURA 60 - Difratoograma de raios X dos cavacos de Zircaloy-4 usados nas fusões e sinterizações (cont.)	76

FIGURA 61 - Refinamento de dados de difração de raios X da amostra de Zircaloy-4 obtido por fusão a arco (fusão #4) (cont.)	76
FIGURA 62 - Sobreposição dos difratogramas de Zircaloy-4 nas formas: cavaco, barra cilíndrica da INB e fundido no laboratório LMM (fusão #6) (cont.)	77
FIGURA 63 - Difratograma de raios X da amostra de Zircaloy-4 da fusão #6 com tratamento térmico com resfriamento lento (cont.)	77
FIGURA 64 - Difratogramas das amostras da fusão #6 (cont.)	78
FIGURA 65 - Refinamento de dados de difração de raios X da amostra de Zircaloy-4 com tratamento térmico e resfriamento brusco (fusão #6) (cont.)	78
FIGURA 66 - Sobreposição dos difratogramas de raios X das amostras de Zircaloy-4 (fusão #10) laminadas (cont.)	79
FIGURA 67 - Amostras das sinterizações: (a) sinterização #2 e (b) sinterização #3 (cont.)	80
FIGURA 68 – Curvas de temperatura e pressão em função do tempo durante a etapa de hidretação (cont.)	80
FIGURA 69 – Curvas de temperatura e pressão em função do tempo durante a etapa de desidretação.	81
FIGURA 70 - Microscopia óptica da amostra obtida na 1ª sinterização (cont.)	83
FIGURA 71 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida sinterização #2.....	84
FIGURA 72 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida na sinterização #2 .	84
FIGURA 73 - Microscopia óptica da amostra obtida na sinterização #3 (cont.)	85
FIGURA 74 - Refinamento de dados de difração de raios X do pó de hidreto de zircônio usado na sinterização #1 (cont.)	86
FIGURA 75 - Refinamento de dados de difração de raios X da amostra de Zircaloy-4 obtido na sinterização #2 (cont.)	86
FIGURA 76 - Difratograma de raios X da amostra de pó de hidreto (cont.).....	87
FIGURA 77 - Difratograma de raios X da amostra da sinterização #3 (cont.)	87
FIGURA 78 - Sobreposição dos difratogramas de raios x das amostras de zircaloy-4 das sinterizações #2 e #3.	88
FIGURA 79 - Gráfico do tamanho médio partículas e $d_{50\%}$ em função tempo moagem.....	89
FIGURA 80 – Microscopia eletrônica de varredura do pó de ZrH_2 (cont.)	89
FIGURA 81 - Diagrama de equilíbrio Zr-Cu.	96
FIGURA 82 – Fotografia lateral da amostra 10.4 laminada a frio (cont.).....	97

FIGURA 83 – Caracterização da fratura e microvazios da amostra laminada a frio com o estereoscópio	97
FIGURA 84 – Variação da dureza das amostras da fusão #10 em função da temperatura de laminação, nas direções transversal e longitudinal (cont.)	100
FIGURA 85 - Análise por EDS da região com lamelas da amostra da sinterização #2	104
FIGURA 86 - Efeito da pressão de compactação na densidade do material sinterizado..	105
FIGURA 87 - Linhas de isodensidade de $6,59 \text{ g/cm}^3$ (completa densificação) do hidreto de zircônio para três pressões de compactação.	107

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Composições típicas das ligas Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zirlo e M5 (continua)	3
TABELA 2 - Condições típicas do refrigerante de reatores onde ligas de Zr são utilizadas ..	9
TABELA 3 - Estruturas cristalinas e parâmetros de rede dos precipitados de segunda fase no Zircaloy-4 (cont.)	25
TABELA 4 – Especificação das propriedades mecânicas do Zircaloy-4.	26
TABELA 5 – Valores de dureza Rockwell B (HR _B) em função da redução na laminação. ...	27
TABELA 6 - Parâmetros de operação relacionados à preparação da atmosfera inicial, corrente e atmosfera durante a fusão das amostras.	42
TABELA 7 – Relação das fusões realizadas nos laboratórios e suas características.	43
TABELA 8 - Tempos de moagem utilizados em cada sinterização.	46
TABELA 9 - Parâmetros de temperatura, tempos de sinterização e de moagem adotadas nas sinterizações.	49
TABELA 10 – Parâmetros de temperatura e tempo utilizados nos tratamentos térmicos.	53
TABELA 11 - Relação das amostras, com a respectiva descrição, correspondentes aos processos utilizados.....	54
TABELA 12 - Resultados de análise química das seções longitudinal e transversal do lingote fundido em VAR com eletrodo consumível.	58
TABELA 13 - Análise química do Zircaloy-4 (1º fornecimento INB) e do padrão.....	62
TABELA 14 - Resultados das análises químicas do Zircaloy-4 (fusão #4).	63
TABELA 15 - Análise química do Zircaloy-4 obtido na fusão #6 no estado bruto de fusão, temperado e recozida (cont.)	63
TABELA 16 – Resultado de análise química de gases e C do Zircaloy-4 da fusão #7, cavacos e padrão CRM 098.	64
TABELA 17 – Resultado da análise química de gases do Zircaloy-4: barra INB, cavacos da 2ª remessa da INB, fusão #10 e especificação ASTM.	64
TABELA 18 - Valores de dureza das amostras fundidas (fusão #4) e das amostras com tratamento térmico.	74

TABELA 19 – Valores de dureza HM e HV das amostras da fusão #6 medidos na matriz e na lamela da microestrutura.	74
TABELA 20 - Valores de dureza HR_B das amostras da fusão #10 medidos antes e após a laminação, nas suas direções transversal e longitudinal.	75
TABELA 21 - Análise química da amostra da sinterização #1 do Zircaloy-4 (cont.)	81
TABELA 22 - Análise química da amostra da sinterização #2.	82
TABELA 23 – Resultado de análise química de gases e C do Zircaloy-4 da amostra da sinterização #2, cavacos e padrão CRM 098.	82
TABELA 24 – Resultado de análise química de gases da amostra da sinterização #3	83
TABELA 25 – Valores de dureza HM e HV da amostra da sinterização #2 e HR_F na amostra da sinterização #3.....	85
TABELA 26 – Tamanho das partículas do pó de hidreto de zircônio para os tempos de moagem utilizados.	88
TABELA 27 – Massa específicas das amostras das sinterizações #1, #2 e #3.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CCTM** – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
- CNEN** – Comissão Nacional de Energia Nuclear
- CQMA** – Centro de Química e Meio Ambiente
- CRM** – Certified Reference Material
- CTMSP** – Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo
- DPH** – Diamond Pyramid Hardness
- FEC** – Fábrica de Elementos Combustíveis
- IFUSP** – Instituto de Física da USP
- INB** – Indústrias Nucleares do Brasil
- LMM** – Laboratório de Materiais Magnéticos da IFUSP
- PWR** – Pressurized Water Reactor
- VAR** – Vacuum-Arc Remelting

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o artigo 21 da Constituição Federal de 1988: “...Compete à União explorar os serviços e instalações nucleares de qualquer natureza e exercer monopólio estatal sobre a pesquisa, a lavra, o enriquecimento e reprocessamento, a industrialização e o comércio de minérios nucleares e seus derivados...” [1]. O monopólio da União na operação e construção de usinas term nucleares no Brasil é exercido através da empresa Eletrobras Eletronuclear S.A., criada em 1997 com a finalidade de operar e construir usinas term nucleares no Brasil. A Eletrobras Eletronuclear S.A. é uma empresa de economia mista vinculada à Eletrobras, que por sua vez é uma empresa de capital aberto, controlada pelo governo brasileiro, que atua nas áreas de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica.

As Indústrias Nucleares do Brasil – INB - exercem, em nome da União, o monopólio do urânio no País. A empresa atua na cadeia produtiva do urânio, da mineração à fabricação do combustível que gera energia elétrica nas usinas nucleares. Criada em 1988, a INB sucedeu a Nuclebras e, em 1994, tornou-se uma única empresa ao incorporar suas controladas - Nuclebras Enriquecimento Isotópico S.A. (Nuclei); Urânio do Brasil S.A. e Nuclemon Mínero-Química Ltda, absorvendo suas atividades e atribuições [2].

Dentro do organograma da INB a confecção, montagem e controle de qualidade do combustível nuclear para as usinas atualmente em operação, Angra 1 e 2, assim como para a terceira usina em construção - Angra 3, e futuramente para as demais usinas atualmente em planejamento, é realizada pela Fábrica de Elementos Combustíveis – FEC I, localizada no município de Rezende - RJ.

O combustível nuclear usado em reatores de potência do tipo PWR é, geralmente, composto de pastilhas de dióxido de urânio - UO_2 , acondicionadas em tubos feitos de ligas de zircônio, chamados de encamisamento ou *cladding*. Estes tubos formam a vareta combustível que, organizadas em conjuntos de 14x14 a 17x17 tubos, formam o elemento combustível (FIG. 1). As ligas de

zircônio comumente utilizadas nas varetas e elementos combustíveis são conhecidas como Zircalloys.



FIGURA 1 - Parte de um elemento combustível de um reator PWR [2].

A retenção dos produtos de fissão é feita primariamente nas próprias pastilhas cerâmicas de UO_2 que acomodam parte dos fragmentos e produtos da fissão do urânio. A segunda barreira de contenção é o tubo de encamisamento, que isola o combustível da água do circuito primário do reator, que tem o papel de moderador e refrigerante.

Tanto o encamisamento como os demais componentes estruturais dos elementos combustíveis estão expostos a ambientes de água em alta pressão e alta temperatura. Isso faz com que os requisitos de resistência mecânica e à corrosão dos materiais sejam extremamente rígidos. Além disso, por integrarem o núcleo do reator, há a necessidade de que esses materiais tenham baixa seção de choque de absorção para nêutrons térmicos.

As ligas à base de zircônio atendem esses requisitos devido às excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e ainda à baixa seção de choque de absorção para nêutrons térmicos. Estas propriedades são obtidas devido ao baixo teor de háfnio nas ligas e às composições químicas adequadas. As ligas denominadas Zircaloy-2, Zircaloy-4 e ainda a liga Zirlo[®] são usadas na fabricação dos tubos de encamisamento do combustível nuclear e nos tubos do refrigerante do núcleo do reator [3]. Além disso, as ligas de zircônio são também usadas em componentes estruturais do núcleo, como tubos-guia e

grades espaçadoras [4]. Na TAB. 1 são mostradas as composições elementares típicas dos Zircalloys [5,6,7,8,9].

TABELA 1 - Composições típicas das ligas Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zirlo e M5 [5,6,7,8,9].

Elemento (% massa)	Sn	Fe	Cr	Ni	O	Hf	Zr	Nb
Zircaloy-2	1,2 - 1,7	0,07 - 0,20	0,05 - 0,15	0,03 - 0,08	0,12	<1000 ppm	balanço	-
Zircaloy-4	1,2 - 1,7	0,18 - 0,24	0,07 - 0,13	-	0,12	<1000 ppm	balanço	-
Zirlo[®]	0 - 0,99	0,11	-	-	0,11	40 ppm	balanço	0,98
M5[®]	< 30 ppm	0,03	40 ppm	-	0,14 - 0,15	-	balanço	1,00

O símbolo '-' significa não especificado. *Zirlo[®]* e *M5[®]* são marcas registradas da Westinghouse Electric Company e AREVA NP.

Ligas de zircônio para aplicações nucleares são consideradas estratégicas e estritamente controladas sob salvaguardas. Por isso, além de seu custo elevado, estas ligas de zircônio de grau nuclear, ou seja, isentas de háfnio, não são comercializadas livremente. Portanto, o domínio do processo de produção dessas ligas é um dos requisitos para a autonomia nacional no processo de geração de energia nucleoeleétrica [2].

No núcleo do reator as ligas de zircônio são utilizadas na confecção do encamisamento e das grades espaçadoras que mantêm as varetas do combustível posicionadas formando o elemento combustível. Cada vareta é fechada em suas extremidades por um tampão, também confeccionado em Zircaloy, o qual também tem a função de suportar a vareta quando esta for içada para a montagem do elemento combustível. Estes tampões, conhecidos como *end-caps*, conforme ilustrado na FIG. 2, são produzidos a partir de barras maciças de Zircaloy. Durante a fabricação desses componentes são geradas grandes quantidades de cavacos, resultantes da usinagem das peças em tornos mecânicos automáticos. Esses cavacos de usinagem são acondicionados no seu estado bruto, em tambores plásticos ou bombonas e armazenados em um galpão na própria Fabrica de Elementos Combustíveis. Os cavacos e resíduos de

usinagem não podem ser simplesmente descartados por se tratar de material estratégico para a tecnologia nuclear e de alto custo, além de serem sujeitos a rígidos controles [10,11]. Ademais, o armazenamento de Zircaloy na forma de cavacos de usinagem, que apresentam alta superfície específica, requer cuidados especiais uma vez que, pela alta reatividade do zircônio com o oxigênio atmosférico, este pode apresentar propriedades pirofóricas.

Os cavacos de Zircaloy são uma valiosa fonte para o reaproveitamento de zircônio, com valor potencial estimado em US\$ 78/kg [10,12], uma vez que o metal Zr é o principal constituinte da liga Zircaloy com a grande vantagem de ser isento de Hf [5]. Trabalho recente de Collins et al. com a recuperação de Zr em elementos combustíveis queimados avalia o zircônio nessas condições entre US\$ 40-80/kg [13].

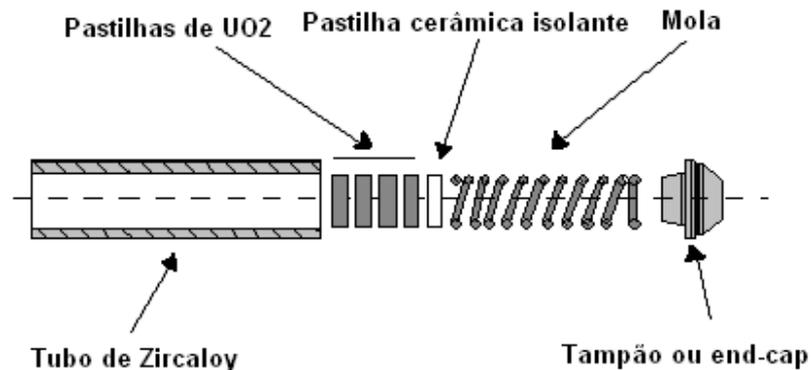


FIGURA 2 - Desenho esquemático dos componentes de uma vareta de elemento combustível tipo PWR. As extremidades têm a mesma configuração. O tampão, ou end-cap, tem um orifício por onde é realizada a pressurização com hélio a 30 atm e posteriormente é vedado com solda.

O Brasil possui o domínio tecnológico completo do ciclo para a produção do combustível nuclear, desde a mineração do urânio até a fabricação e montagem dos elementos combustíveis, passando pela importante etapa do enriquecimento isotópico. Entretanto, a produção das ligas de zircônio utilizadas nos tubos do encamisamento do combustível nuclear e outras partes do núcleo ainda não é realizada no país em escala que atenda à demanda. Assim, o Zircaloy utilizado em nossas usinas nucleares é ainda importado.

Visando atingir a total autonomia na área nuclear, as estatais da área nuclear, estão investindo nos institutos de pesquisas da CNEN – Comissão

Nacional de Energia Nuclear, contratando e financiando pesquisas, desenvolvimentos e geração de tecnologia para atingir a total autonomia nacional nessa área na produção de zircônio metálico e suas ligas, assim como no seu processamento para a confecção dos componentes do combustível nuclear.

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, como maior e mais importante instituição de pesquisas na área de tecnologia nuclear do país, faz parte de um grande projeto com a INB para o desenvolvimento da tecnologia de produção e processamento do zircônio e suas ligas. Além disso, já vem sendo desenvolvidos há algum tempo projetos, com financiamento da INB, para o reaproveitamento de resíduos de usinagem de componentes de Zircaloy.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver processos de reciclagem de cavacos de usinagem da liga Zircaloy-4, resultantes da fabricação de componentes de elementos combustíveis propondo e aperfeiçoando tecnologias para a reciclagem e reaproveitamento desse material.

O objetivo específico foi aperfeiçoar a tecnologia de reaproveitamento dos cavacos de Zircaloy por refusão em forno elétrico a arco. Adicionalmente foi desenvolvida uma metodologia utilizando técnicas de metalurgia do pó, baseado no efeito de fragilização do metal pela ação do hidrogênio, visando demonstrar a viabilidade de produção do tampão dos tubos no formato quase final (*near net shape*).

O trabalho objetivou também a caracterização química, física e microestrutural do material resultante, com e sem tratamentos termo-mecânicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O zircônio é um metal cinza prateado, dúctil, refratário, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistente à corrosão. Na tabela periódica de elementos químicos está situado no quinto período do grupo IV e tem massa específica de $6,44 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de 1859 °C e massa atômica de $91,224 \text{ u}$. Na crosta terrestre, o zircônio ocorre normalmente associado ao háfnio, na proporção de 50 para 1. A principal fonte de zircônio é a zirconita, que também é conhecida como zircão. Trata-se de um silicato de zircônio de fórmula ZrSiO_4 [14].

Em termos teóricos, a zirconita é formada de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 . Outros minerais de zircônio conhecidos são a baddeleyta e o caldasito ou zirkita. A baddeleyta, ou óxido de zircônio, é o segundo minério mais importante de zircônio. Contém teores de óxido de zircônio que variam entre 96,5% a 98,5%. O caldasito, cuja ocorrência só tem registro no Brasil, é um minério de zircônio que se apresenta como uma mistura de zirconita e baddeleyta. É possível que formas de zircônio sejam conhecidas desde os templos bíblicos, mas somente em 1789 o químico alemão M. H. Klaproth isolou o óxido do zircônio [14].

A origem do nome zircônio é uma derivação do árabe, zargun, que significa cor dourada, que é uma característica do silicato. Em 1824, Berzelius isolou o metal por redução de K_2ZrF_6 com potássio, embora de forma ainda impura, sendo que a obtenção da primeira amostra dúctil do metal, com razoável grau de pureza, aconteceu na Alemanha em 1914, realizada por Lely e Hamburger. Em 1925, foi desenvolvido pelos pesquisadores van Arkel e de Boer o primeiro processo de refino, produzindo uma barra cristalina do metal (*crystal bar*) de alta pureza e boa ductilidade [14]. Em 1947 o *US Bureau of Mines* desenvolveu o processo para a produção do zircônio esponja [15].

A utilização do zircônio na área nuclear começou com o desenvolvimento de navios e submarinos com propulsão nuclear pela marinha norte-americana. Um reator embarcado deve ser compacto e operar em qualquer condição de inclinação da embarcação. Assim, os reatores a água pressurizada (PWR – *Pressurized Water Reactor*) foram concebidos, devendo ser constituídos

por materiais estruturais com alta resistência à corrosão em altas temperaturas por longos períodos de tempo, mantendo sua integridade em ambientes sob intensa irradiação e possuindo baixa absorção de nêutrons gerados na reação nuclear. A disponibilidade do metal em quantidade suficiente e custo competitivo tiveram que ser levados em consideração. O zircônio, desde o princípio mostrava-se promissor, porém tinha como limitação o alto custo e dificuldades técnicas de produção e processamento e a pequena quantidade produzida, além de que os testes iniciais mostraram que o metal natural, contendo cerca de 2% de háfnio, absorvia nêutrons intensamente. Essas questões foram superadas com os desenvolvimentos realizados por grupos de pesquisas do *Massachusetts Institute of Technology – MIT* dos EUA, que obtiveram sucesso na separação de Hf do Zr, demonstrando a baixa absorção de nêutrons pelo Zr puro [16].

Inicialmente, o desenvolvimento de ligas de Zr ocorreu com a identificação de elementos capazes de melhorar a sua resistência à corrosão. Entre esses elementos constavam o estanho, tântalo e nióbio, em ordem de efetividade. A adição de 2,5% Sn mostrou-se efetiva, resultando em boa relação entre resistência à corrosão e resistência mecânica, sendo esta liga denominada como Zircaloy-1. Com os outros desenvolvimentos realizados, observou-se que adições de ferro e cromo melhoraram o comportamento da liga sob corrosão [16].

No IPEN foram realizadas pesquisas e desenvolvimentos sobre a produção, processamento e caracterização de zircônio e suas ligas. Dentre estes estudos pode-se citar a obtenção do tetracloreto de zircônio por cloração [17], a obtenção do zircônio por magnesioterapia [18], o estudo de transformação de fases em ligas Zr-Nb [19], a análise microestrutural em Zircaloy-4 [20] e a oxidação do Zr e suas ligas [21].

3.1 Zircônio e sua aplicação em 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 temperaturas mais elevadas nos reatores térmicos refrigerados a 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 em reatores de baixa temperatura [22].

Num estudo sobre hidretação nos tubos do encamisamento, Kim e Olander [23] fizeram uma observação importante em relação ao Ni do Zircaloy-2 favorecer a absorção de hidrogênio, o qual prejudica a resistência à corrosão. Como pode ser observado na TAB. 2, nos reatores PWR há um excesso de hidrogênio no líquido refrigerante e este vem a somar-se ao hidrogênio gerado durante a corrosão, conforme ilustrado no esquema do mecanismo de geração de hidrogênio em tubos com defeito na FIG. 3. Já no Zircaloy-4, o Ni é substituído pela adição de Fe, visando atender a resistência à corrosão desejada.

TABELA 2 - Condições típicas do refrigerante de reatores onde ligas de Zr são utilizadas [23].

	PWR	BWR
Temperatura de saída (°C)	310 – 330	≅ 290
Pressão (MPa)	≅ 15	≅ 7
Meio refrigerante	H ₂ O	H ₂ O
[O ₂] (ppb)	≅ 5	≅ 200
[H ₂] (ppm)	2 - 5	≅ 0,02
pH	6,9 – 7,4	7
Encamisamento	Zircaloy-4	Zircaloy-2

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 ($0,18 \pm 0,02$ barn) [16,22,24]. Os minérios de Zr normalmente contém 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 de grau nuclear. Comumente, o zircônio para aplicações nucleares deve conter teor de Hf abaixo de 0,01% [15,22].

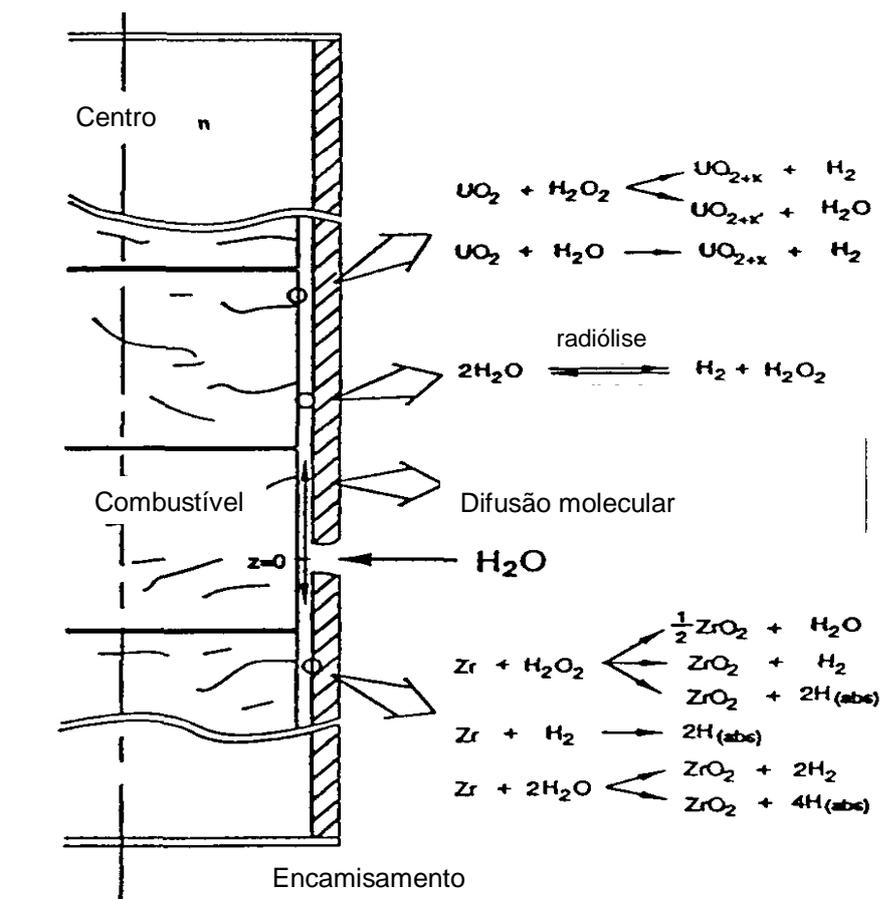


FIGURA 3 – Esquema mostrando a corrosão em tubos do encamisamento, causando reações com produção de hidrogênio, com a entrada de água no seu interior [23].

3.2 Ocorrência do zircônio

As fontes comerciais do zircônio metálico são o zircão e a baddeleyta. O primeiro é um ortossilicato de fórmula $ZrSiO_4$, contendo teoricamente 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 , e a baddeleyta que é o óxido de zircônio quase puro, contendo de 96,5 a 98,9% de zircônia e de 1,0 a 1,8% de háfnia [25].

3.3 Obtenção do zircônio

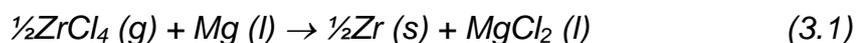
Existem vários processos industriais para produzir e refinar o zircônio puro. Entre eles encontra-se a redução de $ZrCl_4$ com sódio, a redução do ZrO_2 com potássio, o processo Kroll e o processo de hidretação/desidretação, conforme descrito no item 3.5 [26].

O processo Kroll é o mais empregado para a produção do zircônio. Este processo transforma o minério de zircônio em lingotes de Zr através de várias

etapas químicas mostradas a seguir [26]. É baseado num método desenvolvido por William J. Kroll, de redução do tetracloreto de titânio com magnésio para produção de titânio metálico [27]. 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 carbetto com o metal ou separando-se o óxido da sílica. O carbetto 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 [17,28].

Em resumo, o processo Kroll é realizado em 3 etapas principais:

1. Purificação do tetracloreto de zircônio por sublimação. Esta etapa objetiva eliminar o oxigênio. Quando o tetracloreto é exposto ao ar, reage com a umidade formando o oxiclreto ($ZrOCl_2$), o qual é instável e decompõe-se abaixo de 331 °C.
2. Redução do cloreto de zircônio gasoso através do magnésio fundido. Ocorre segundo a reação abaixo, levando à produção do Zr esponja:



3. Destilação à vácuo. O cloreto de magnésio e o Mg em excesso no Zr esponja são removidos por destilação à vácuo [28].

A extrema reatividade do Zr por gases, tais como, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, é o maior obstáculo na preparação do metal dúctil, pois níveis residuais de 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 [28]. Visando conhecer a solubilidade do hidrogênio no Zr, no item 3.6 é mostrado o diagrama Zr-H.

Quanto ao oxigênio, na FIG. 4 é mostrado o diagrama Zr-O, podendo-se observar que o oxigênio é altamente solúvel no zircônio e que a solubilidade depende da temperatura [5]. A oxidação do zircônio e suas ligas envolve a formação de um filme estável de óxido na superfície e o acúmulo de oxigênio no interior do metal [29].

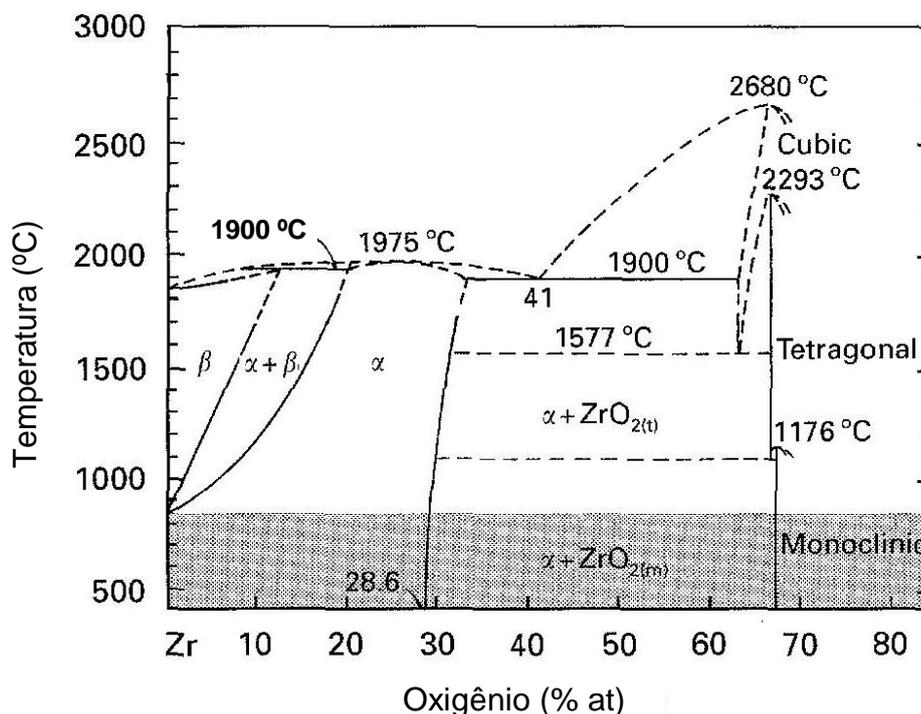


FIGURA 4 – Diagrama de fases do sistema zircônio-oxigênio [5,29].

O zircônio obtido no processo Kroll possui algumas desvantagens. A principal delas é o teor de impurezas, o que leva à variação nas propriedades, tais como, dureza, trabalhabilidade e soldabilidade. Outro problema é a presença de $MgCl_2$ e do magnésio, que ficam depositados nos poros da esponja e não podem ser removidos durante a destilação. Estas dificuldades podem ser minimizadas por meio de refusões, com o objetivo de melhorar a homogeneidade do material [28].

A utilização do zircônio produzido pelo processo Kroll nos primeiros reatores nucleares não teve sucesso devido à sua baixa resistência à corrosão. É preciso refinar o zircônio esponja por um processo de iodetação conhecido como *Van Arkel-de Bôer*. Por este processo, ocorre a formação do iodeto de zircônio volátil e a subsequente decomposição do iodeto num filamento de zircônio aquecido. O produto final é uma massa sólida com o aspecto de um cristal, denominado *crystal bar* e consiste de zircônio puro, dúctil e resistente à corrosão. Atualmente, com a adição de elementos de liga e as técnicas para evitar a

contaminação por gases, a ductilidade e a resistência à corrosão do zircônio esponja Kroll foi muito melhorada [28].

Basicamente o aparato para preparação do iodeto de zircônio consiste de um vaso contendo um filamento sustentado por um par de eletrodos. A parede interna é revestida com o zircônio esponja a ser refinado, havendo um reservatório para o iodo ou iodeto e o sistema é mantido sob vácuo. A voltagem e a corrente são ajustadas para manter a temperatura constante. Durante a operação, o vapor de ZrI_4 introduzido no vaso ou formado pela reação do iodo com o Zr decompõe-se no filamento, depositando Zr e liberando o iodo. Este retorna e reage novamente com o Zr esponja formando mais iodeto, reiniciando o ciclo. A repetição do processo produz Zr puro no filamento. A temperatura de sublimação do ZrI_4 é 431 °C. O ZrI_4 pode ser preparado combinando iodo e Zr em vácuo entre 400 °C e 500 °C [28].

3.4 Fusão do zircônio e suas ligas

O zircônio metálico na forma de esponja não pode ser processado diretamente para o formato final de um produto devido à sua morfologia esponjosa e irregular. Assim como outros metais refratários, o zircônio tem sido fundido por técnicas de fusão a arco com eletrodo consumível ou não-consumível. Geralmente o eletrodo não-consumível é de tungstênio e o cadinho de cobre é refrigerado a água para evitar a contaminação do metal. É mantida uma atmosfera de Ar ou He de elevada pureza para evitar contaminação do Zr e manter estável o arco elétrico. No caso do eletrodo consumível, este é feito de Zr esponja prensada, podendo ser substituído pela barra de cristal. Dificuldades com o uso desse tipo de eletrodo são devidas ao centelhamento e à contaminação do lingote com elementos originários do eletrodo. Além disso, a confecção do eletrodo requer cuidados com a prensagem e a sua manipulação no forno [30].

Quanto ao cadinho do forno, a maioria dos materiais refratários usados na sua confecção (óxidos, nitretos e carbetos) são atacados pelo zircônio fundido e, por essa razão, tem-se utilizado cadinhos de grafite ou de cobre refrigerado a água. Óxidos de zircônio e de tório tem maior resistência ao ataque, mas pode ocorrer contaminação do banho com oxigênio, assim como de carbono com o emprego do cadinho de grafite [30].

A qualidade da fusão está relacionada com as impurezas. Estas podem ser arrastadas durante a fusão e são decorrentes dos gases da atmosfera do forno ou do eletrodo. O teor de nitrogênio encontrado nos lingotes fundidos é entre 0,002 e 0,003% e o de tungstênio menor que 0,005%. Este elemento forma partículas discretas ou inclusões duras e não formam ligas homogêneas com o zircônio, causando problemas nas etapas de processamento do produto, tais como, usinagem ou laminação.

As condições da fusão devem ser controladas adequadamente a fim de produzir lingotes maciços, isto é, nos casos de taxa de fusão elevada, baixa energia ou refrigeração excessiva da soleira do forno isto pode levar a porosidades, pois o argônio da atmosfera forma poros que não podem ser eliminados durante o processamento no material. O meio de eliminá-los é refundindo o material sob vácuo ou em atmosfera inerte [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.

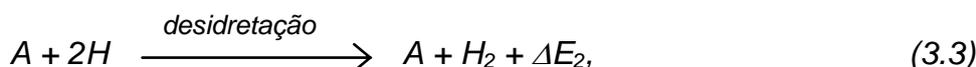
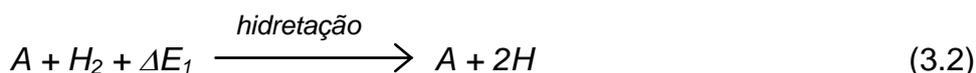
A obtenção do pó de zircônio é realizada pelo processo de hidretação-desidretação, o qual é baseado no efeito da fragilização de metais pela ação do hidrogênio [31].

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 ($6,504 \text{ g/cm}^3$). O zircônio sinterizado é dúctil e pode ser laminado ou extrudado, obtendo-se melhor homogeneidade em relação ao metal fundido. Pode-se partir tanto da *crystal bar* ou do Zr esponja para obter-se o pó do metal. Devido à alta ductilidade dessas duas formas metálicas do Zr a diminuição mecânica não é possível. Contudo, o hidreto de zircônio (ZrH_2) é bastante frágil, permitindo a moagem e a posterior decomposição a pó de Zr metálico [32].

Processo de hidretação e desidretação. Esse processo 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 desorção do H. Nesse processo, os átomos de hidrogênio migram do interior para a superfície do hidreto, onde se associam e formam novamente moléculas de H₂. As moléculas são liberadas na forma gasosa. Durante esse processo, os átomos de metal contraem-se retornando à estrutura metálica cristalina original. Os processos podem ser representados pelas reações:



onde A representa os átomos do metal e, os ΔE's, as entalpias das reações [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 situa-se 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 [26].

Estudos têm apontado ser necessário no mínimo 50%at de hidrogênio incorporado ao zircônio para permitir a cominuição. De acordo com a cinética de reação do hidrogênio com o zircônio, a absorção se inicia a 235 °C e o máximo a ser absorvido ocorre entre 300 °C e 375 °C. Na FIG. 5 é apresentado o diagrama de fases do sistema Zr-H, podendo-se observar a formação do composto ZrH₂ [31].

Entretanto, a hidretação tem sido praticada a 800 °C, 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 [26].

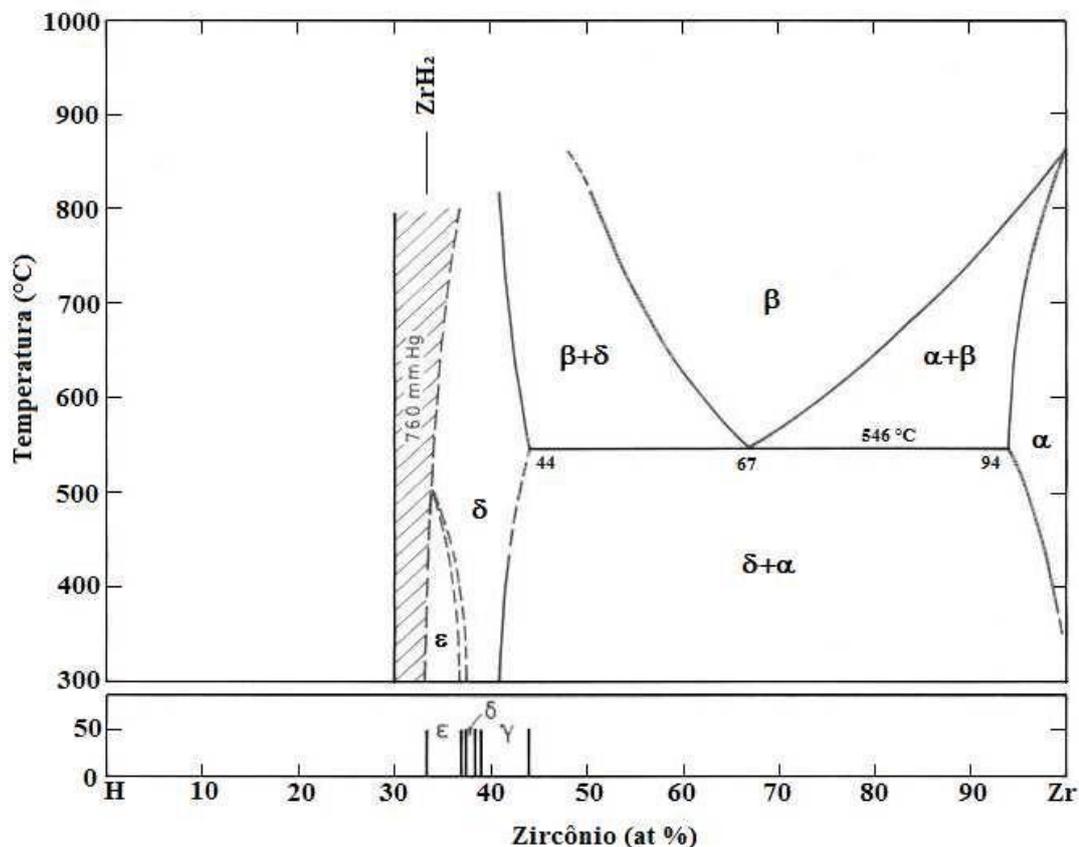


FIGURA 5– Diagrama da fases do Zr-H [31].

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 [26].

Quando presente como soluto no zircônio, o hidrogênio ocupa posições intersticiais tetraédricas das fases Zr- α e Zr- β , enquanto que elementos como o oxigênio e nitrogênio tendem a ocupar os interstícios octaédricos das mesmas fases, ocasionando distorções na estrutura que dificultam a ocupação das posições tetraédricas pelo hidrogênio. Assim, é importante que o gás usado na hidretação seja de pureza elevada, pois pode afetar a formação do hidreto de zircônio [26]. Na FIG. 6 é mostrada a estrutura cristalina da fase α , destacando os interstícios octaédrico e tetraédrico.

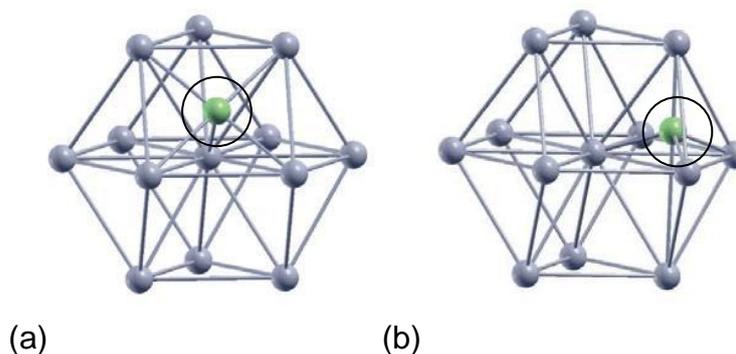


FIGURA 6 – Posições dos interstícios na fase α (hcp): (a) octaédrico; (b) tetraédrico, marcados com o círculo [33].

O hidreto de zircônio pode ser moído manualmente ou em moinho com atmosfera inerte. A contaminação por oxigênio devido ao tamanho de partícula na moagem, mesmo em atmosfera de argônio, se situa entre 0,1 e 0,2% [32].

Decomposição do hidreto. A desidretação ocorre quando o hidreto é aquecido em temperaturas iguais ou superiores a 800 °C e sob vácuo melhor que 10^{-5} mbar. Nessas condições, o hidrogênio pode ser reduzido a 10 ppm ou menos [32].

Compactação do pó. 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 [32], observa-se que, aplicando-se uma pressão em torno de 228 MPa num molde de ação simples, a densidade à verde obtida é da ordem de 4 g/cm^3 (62% da massa específica teórica). Neste trabalho utilizamos o termo densidade para a propriedade de um corpo e massa específica quando se tratar da propriedade de um material.

Sinterização do zircônio. 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 6×10^{-5} mbar 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].

3.6 Metalurgia física do zircônio e suas ligas

Estrutura cristalina do zircônio. A forma de baixa temperatura do Zr (fase α) tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) enquanto que a de alta temperatura (fase β) é cúbica de corpo centrado (CCC). A temperatura de transformação α - β do zircônio puro é de 862 °C e a de fusão é 1845 °C [34].

Elementos como oxigênio, nitrogênio, carbono, alumínio, nióbio e estanho aumentam a temperatura de transição α - β , enquanto que a maioria dos outros elementos de liga, como Fe, Cr, Ni, decrescem a temperatura [24,35]. Os primeiros são conhecidos como estabilizadores da fase α , enquanto que os segundos são denominados estabilizadores da fase β . Devido a isso as ligas de Zircaloy consistem de uma matriz de Zr na fase alfa e os elementos de liga em solução sólida [24].

Difusão dos elementos de liga. Segundo Olander e Motta [24], a difusão dos elementos de liga tem influência nas transformações de fase, cuja etapa limitante é o transporte de elementos no estado sólido. A difusão no estado sólido nas ligas de Zr, entretanto, é extremamente complexa por duas razões:

- 1- Os coeficientes de difusão dependem da orientação cristalográfica;
- 2- As impurezas interferem na migração de defeitos pontuais e dos elementos de liga.

Como pode ser visto na FIG. 7, os coeficientes de difusão dos elementos de liga no Zr apresentam um vasto espectro e eles podem ser classificados em difusores rápidos, como H, Fe, Ni, Cr, Co, Cu, O, N e lentos, como os elementos substitucionais e as terras raras. Esse fato está relacionado ao raio atômico, ou seja, à medida que aumenta o raio dos elementos, o coeficiente de difusão decresce. Observa-se que os solutos pequenos, como o H, tem uma energia de ativação entre 0,6 e 2,5 eV e um coeficiente de difusão compreendido entre 10^{-7} a 10^{-10} m²/s em temperaturas próximas à da transformação da fase α para β .

Estrutura metalográfica. A fusão do zircônio resulta numa microestrutura acicular, a qual varia ligeiramente dependendo da composição e/ou da taxa de resfriamento, ou seja, o resfriamento rápido tende a produzir plaquetas mais finas.

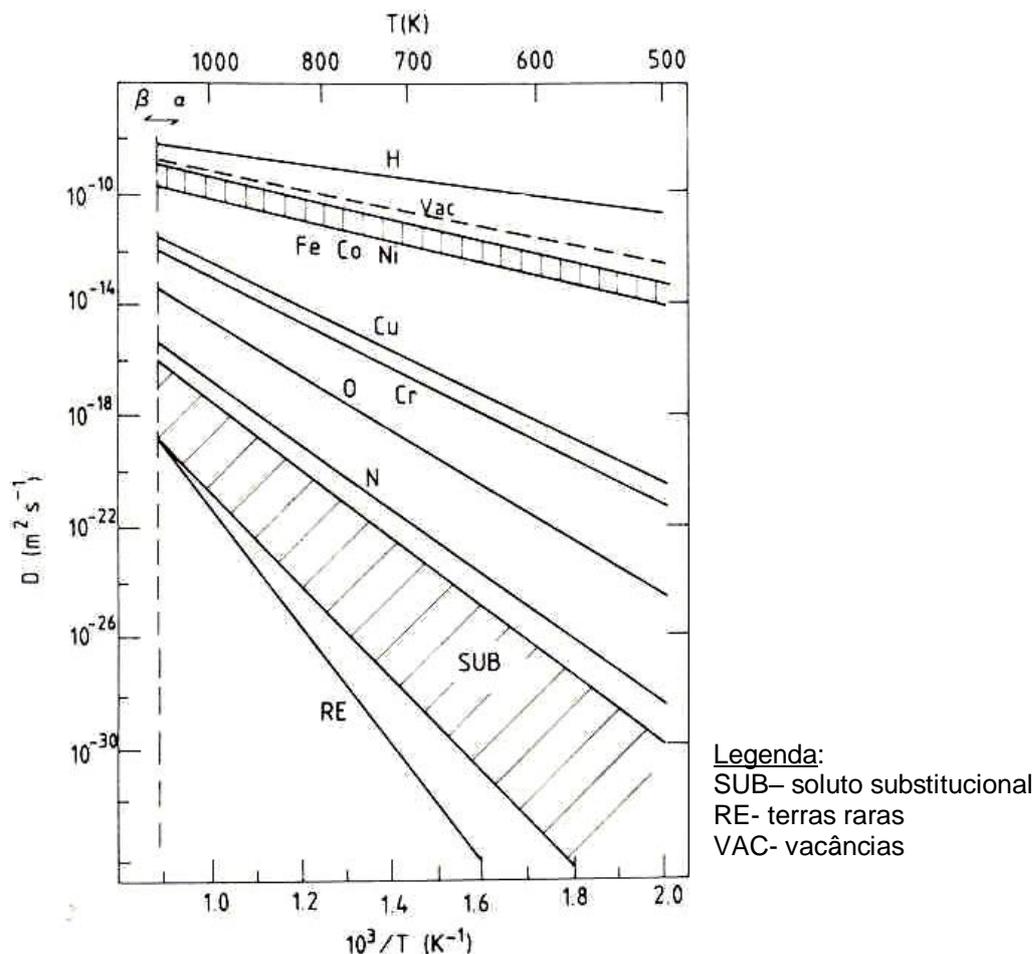


FIGURA 7 – Coeficientes de difusão em função do inverso da temperatura de vários solutos no Zr- α [24].

Cristais de Zr- α formados a partir da fase β resultam em microestruturas que variam em função da taxa de resfriamento e do teor de impurezas. Geralmente, o resfriamento lento ou a manutenção na região superior de alfa produz grãos equiaxiais mesmo com teores altos de impurezas de oxigênio ou nitrogênio (0,5%). Em ligas de zircônio com 0,13 a 0,39% de oxigênio, o resfriamento rápido resultou numa estrutura *basketweave* ou *Widmanstätten*, enquanto que a têmpera pode produzir estruturas aciculares [36,37].

A boa resistência à corrosão do Zircaloy nos reatores refrigerados a água depende da microestrutura. Durante a sua fabricação a partir do lingote até o formato final, a microestrutura muda com a deformação e o aquecimento do trabalho a quente realizado na faixa de $\alpha + \beta$. Os estudos relatam que as placas da fase α *Widmanstätten* mudam para grãos novos equiaxiais como resultado do

forjamento. Também ocorre a precipitação de partículas de segunda fase nos contornos de grão α / β , ou seja, entre as plaquetas da fase α [36,37]. Esses precipitados são referidos nos estudos como partículas de segunda fase (*second phase particles – SPP*) [38,39].

As ligas de zircônio no estado deformado também exibem linhas de maclas e escorregamento na microestrutura, prevalecendo mais em grãos de fase α maiores e mais macios. As linhas podem ser reconhecidas devido à sua forma lenticular ou afinada e, quando elas cruzam um contorno de grão, mudam de direção [37].

Em um estudo de Holt [40] sobre a transformação de fases de β para α , são apresentadas duas estruturas morfológicas do tipo *Widmanstätten* diferentes, partindo de amostras similares de Zircaloy-4, as quais foram aquecidas a 1100 °C (campo β) e submetidas a resfriamento moderado (resfriamento ao ar). Uma das estruturas é a *basketweave* normal, como a mostrada na FIG. 8a, típica das ligas de zircônio, resultante da precipitação aleatória de placas α em vários planos de um mesmo grão da fase β . A outra é chamada *Widmanstätten* de placas paralelas, como a mostrada na FIG. 8b, onde um grande número de placas α formam-se num mesmo plano dos grãos β primários.

A diferença das estruturas *Widmanstätten* é atribuída à presença de partículas de segunda fase dispersas que levam à nucleação da fase α e resultam na estrutura *basketweave* [40]. As placas α também crescem a partir de núcleos de planos equivalentes no interior de grãos β e, na ausência deles, a partir do contorno de grão dessa fase, sendo interrompidas por outras placas α antes de crescerem muito [41]. Segundo Holt [40], existe uma relação de orientação de planos equivalentes para a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ dada por:

$$\{0001\}_{\alpha} // \{110\}_{\beta} \text{ e } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\beta}$$

No trabalho de Lobo [20] também foram identificadas estruturas morfológicas semelhantes, onde elas são referidas como agulhas posicionadas em direções preferenciais paralelas, originando-se no contorno de grão da fase β , como pode ser observado na FIG. 9.

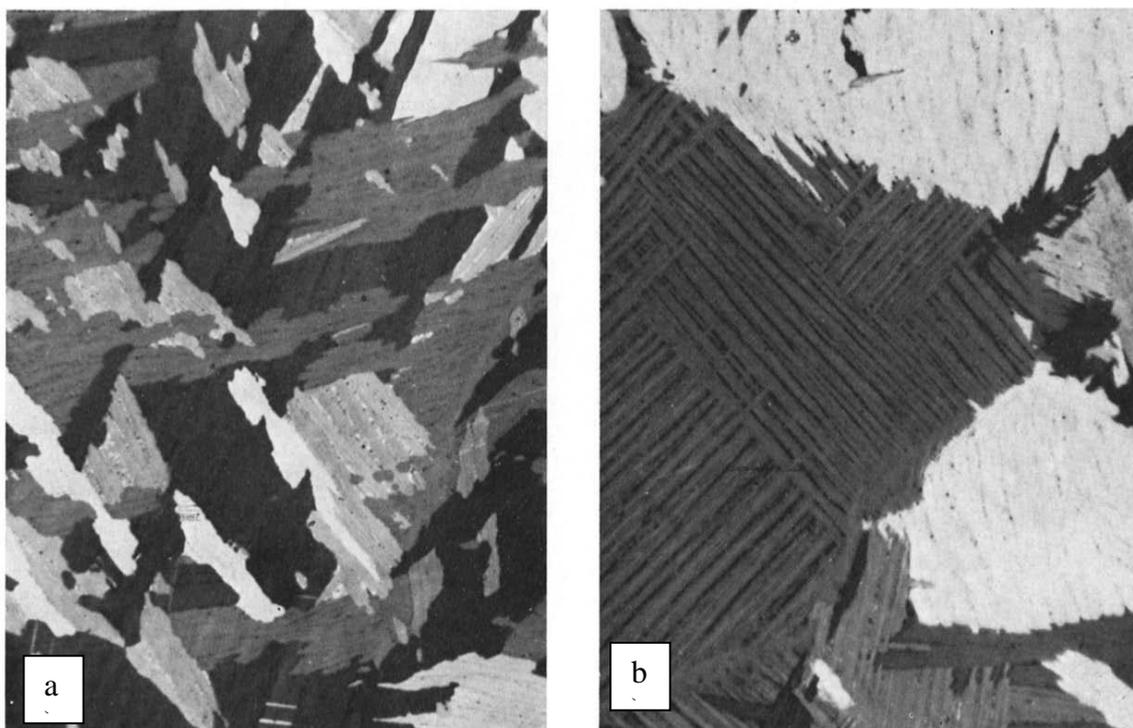


FIGURA 8 – Microestruturas do Zircaloy-4, mostrando diferentes morfologias de *Widmanstätten*: a) estrutura *basketweave*; b) estrutura de placas paralelas (aumento 250 x) [40].

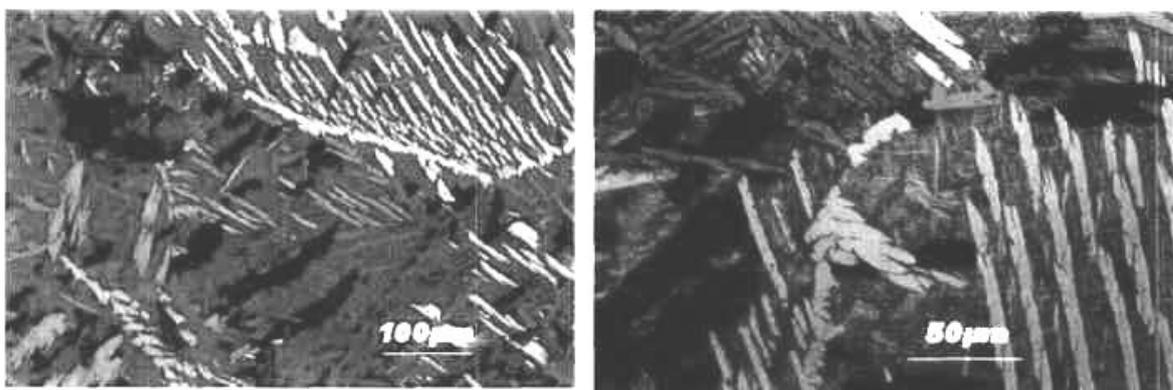


FIGURA 9 - Micrografias mostrando aspectos das agulhas de *Widmanstätten* [35].

Deformação e recristalização relacionados com a microestrutura. Trabalhos têm mostrado que a deformação do zircônio à temperatura ambiente leva a mudanças nas propriedades do material [42]. Por exemplo, o trabalho a frio é acompanhado por um aumento na dureza. A deformação microestrutural pode ser revertida à condição da microestrutura recozida através de tratamentos térmicos, quando ocorre a recristalização. Um dos tratamentos possíveis é o recozimento, onde os cristais deformados são substituídos por cristais não distorcidos e

reticulados com mínimas imperfeições. Inicialmente eles são pequenos e crescem para se tornarem cristais novos, ou seja, recristalizados. Antes de crescerem para o tamanho final, os grãos passam por um período de incubação, o qual depende da temperatura de recozimento.

Os componentes dos reatores nucleares confeccionados em ligas de Zr, dependendo dos requisitos em operação, podem ser processados de diversas maneiras, visando alcançar a melhor combinação de propriedades através do controle microestrutural. As microestruturas das ligas podem ser produzidas a partir de condições de processamento termomecânico atuando com taxas de deformação e temperatura. Segundo Tewari et al. [43], entre os processos que geralmente afetam o desenvolvimento da microestrutura, podem ser citados:

a) tratamento térmico. A têmpera realizada a partir da fase beta em alta temperatura leva a uma transformação de fases isenta de difusão, do tipo martensítica. Esta transformação é afetada pela taxa de resfriamento e a concentração de soluto.

O zircônio puro e suas ligas com elementos estabilizadores de β (Fe, Cr e Ni) sofrem a transformação martensítica desde que a taxa de resfriamento seja maior que um determinado valor crítico. Além disso, como a temperatura de início de transformação é função de teor de soluto, aumentando a concentração de estabilizadores β , a fase de alta temperatura pode ser estabilizada na temperatura ambiente [43].

b) deformação a quente. As ligas à base de zircônio são normalmente processadas no campo $\alpha + \beta$ durante a laminação a quente [43]. As mudanças microestruturais que ocorrem durante o trabalho a quente são governadas principalmente por mecanismos de recristalização e recuperação. A precipitação de fases intermetálicas também é possível.

O esquema de fabricação dos tubos envolve o trabalho a quente, por forjamento ou extrusão do lingote na região $\alpha + \beta$ seguido de trabalho a frio. Na FIG. 10 mostra-se o esquema convencional de fabricação de tubos da liga Zr-2,5 Nb.

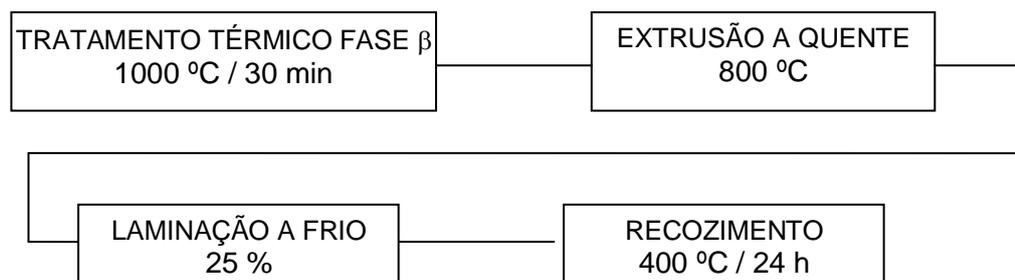


FIGURA 10 - Esquema de fabricação de tubos da liga Zr-2,5 Nb [43].

3.7 Ligas de zircônio

As ligas comerciais de zircônio, como apresentado na TAB. 1, são aplicadas nos tubos do encamisamento e partes estruturais do núcleo do reator, tais como tubos-guias e canais. Podem ser descritos os efeitos dos elementos de liga como [24]:

Estanho. O estanho forma uma solução sólida na fase α e é usado para melhorar a resistência à corrosão e atenuar o efeito deletério do nitrogênio. Tendo-se melhores controles de processamento e do teor do nitrogênio, o emprego do Sn tende a decrescer nas ligas, por exemplo, Zircaloy-4 com baixo Sn.

Oxigênio. O oxigênio é adicionado na forma de ZrO_2 em pó e tem a finalidade de aumentar a resistência do material por endurecimento em solução sólida. O acréscimo de 0,1% eleva o limite de resistência em 150 MPa. Ele é um estabilizador da fase α e forma uma solução sólida intersticial.

Hidrogênio. O hidrogênio não é considerado um elemento de liga, mas afeta o material, já que está presente em baixos níveis e é absorvido pelo encamisamento durante a operação, quando ocorre corrosão. O hidrogênio posiciona-se nos interstícios tetraédricos da célula HCP até o limite de solubilidade na matriz do Zr, que é por volta de 15 ppm a 200 °C e 200 ppm a 400 °C. Além desse limite, ele precipita-se como uma fase CCC ($ZrH_{1,66}$) na forma de plaquetas circunferenciais.

Os outros elementos de liga formam as partículas de segunda fase, como:

Ferro, cromo e níquel. Ferro, cromo e níquel são estabilizadores da fase β e são completamente solúveis nessa fase nos teores típicos das ligas, apresentados na TAB. 1. A temperatura de dissolução dos elementos situa-se entre 835 °C e 845 °C, isto é, acima da faixa $\alpha + \beta$. Já no Zr- α puro, as suas solubilidades são muito baixas, próximas de 0,012% para o Fe e 0,020% para o Cr, na maior temperatura de solubilidade. Nas ligas esses teores em solução podem ser mais elevados.

Nas ligas binárias Zr-Ni e Zr-Cr os precipitados de segunda fase encontrados tem a composição Zr_2Ni e $ZrCr_2$. Nos Zircalloys, o Fe substitui um dos metais, formando os correspondentes compostos intermetálicos $Zr_2(Ni,Fe)$ e $Zr(Cr,Fe)_2$. O primeiro tem uma estrutura tetragonal de corpo centrado e o segundo pode ser tanto HC quanto CFC, visto que os precipitados $Zr(Cr,Fe)_2$ pertencem a um padrão de estruturas cristalinas observadas nos compostos intermetálicos, denominadas fases *Laves*, cuja característica é maximizar a ocupação do espaço nas ligas binárias.

Conforme a literatura [39,44,45,46] as fases *Laves* são estruturas cristalinas polimórficas, ou seja, sofrem transformações alotrópicas. Três estruturas polimórficas diferentes das fases *Laves* são geralmente observadas: a cúbica do tipo $MgCu_2$ (C15), a hexagonal do tipo $MgZn_2$ (C14) e a hexagonal do tipo $MgNi_2$ (C36).

No Zircaloy-4, o qual não contém Ni, a razão Fe/Cr medida nos precipitados é a mesma da composição nominal da liga. Quando a razão Fe/Cr no Zircaloy-4 é muito alta, encontra-se também a fase ortorrômbica Zr_3Fe . Na TAB. 3 é apresentado um resumo da composição dos precipitados e as estruturas cristalinas.

Diagrama de Equilíbrio – Liga zircônio-estanho. Além dos elementos citados no item 3.7, tem-se ligas de zircônio com vários elementos, representadas por seus correspondentes diagramas de equilíbrio. Entre os elementos mais conhecidos, pode-se citar: Sn, Al, Nb, Cr, Cu, Hf, Fe, Ti, Mg e U. A liga Zr-Sn tem

TABELA 3 - Estruturas cristalinas e parâmetros de rede dos precipitados de segunda fase no Zircaloy-4. Adaptado de Olander e Motta [24].

Liga	Composição do precipitado	Estrutura cristalina	Parâmetros do reticulado (nm)
Zircaloy-4	Zr(Cr,Fe) ₂	HC	a=0,501 e c=0,822
		CFC	a=0,719
		Ortorrômico	a=0,332; b=1,10; c=0,88

sido muito estudada devido sua excelente resistência à corrosão em água sob alta temperatura [47].

Na FIG. 11 mostra-se o diagrama de equilíbrio Zr-Sn, podendo-se verificar que a solubilidade do estanho por volta de 500 °C é de 1,2%, de 0,5% a 400 °C e menor que 0,1% a 300 °C. Na temperatura eutética (1590 °C) a solubilidade do estanho no zircônio beta é de 21% [47]. No caso do Zircaloy-4 tem-se 1,46% de Sn e, considerando-a como uma liga binária, ela pode ser representada aproximadamente pela linha vertical inserida no diagrama.

3.8 Propriedades mecânicas

Entre as propriedades mecânicas geralmente requeridas para o material do reator estão a facilidade de fabricação e a boa resistência mecânica. Na TAB. 4 é apresentado um resumo das propriedades da liga de zircônio de grau nuclear segundo a norma ASTM: B352 [7], em duas condições: à temperatura ambiente e a 290 °C. O material, além de ser usado como encamisante (*cladding*) para proteção do combustível nuclear e evitar a contaminação do meio refrigerante pelos produtos radioativos, também tem uma função estrutural

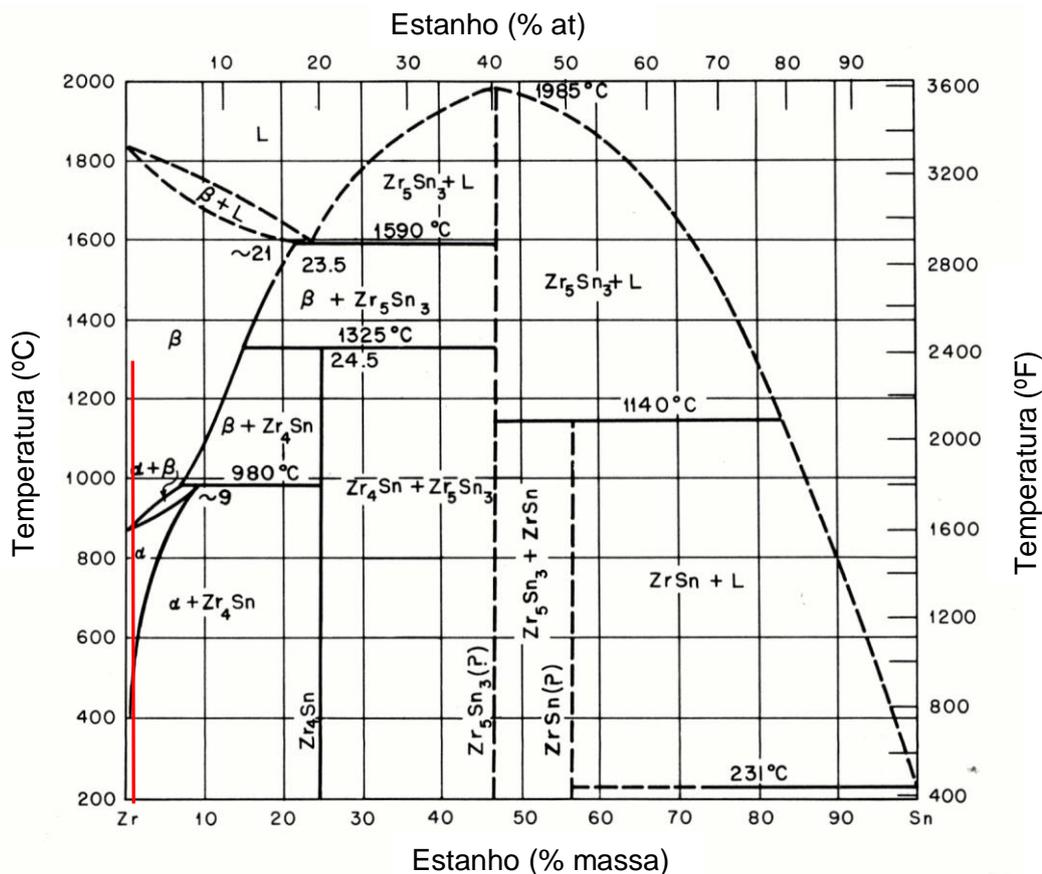


FIGURA 11 - Diagrama de equilíbrio Zr-Sn [47].

TABELA 4 – Especificação das propriedades mecânicas do Zircaloy-4 [7].

Grau	Condição	Temperatura teste (°C)	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)
R60804	Recozido	Temp. amb.	385 a 400	240 a 300	25
R60804	Recozido	290	180 a 185	100 a 120	30

Resistência mecânica. Uma característica notável do zircônio e da maioria de suas ligas é a significativa ductilidade mesmo em temperaturas muito baixas (-180 °C), devido, provavelmente, ao fato da deformação ocorrer em três planos de deslizamento e muitos planos de maclagem [42].

O comportamento em tração x deformação do zircônio puro apresenta uma transição gradual do regime elástico para o plástico com valores típicos de dureza, conforme a obtenção do Zr seja na forma de esponja ou iodeto, na faixa entre 20 e 50 Rockwell A (HR_A) [42].

O Zircaloy-4 pode ser laminado a frio, com reduções entre 10 e 80%, como estudado por Jeong e Kim [48]. Nesse estudo, a laminação foi realizada em vários passes, com taxa de redução de 2% por passe. Com a redução da espessura, aumenta a dureza, conforme pode-se observar na FIG. 12 e nos valores mostrados na TAB. 5. Já na redução inicial a dureza aumenta significativamente em 11 %, e assim gradualmente à medida que ocorrem os outros passes da laminação. O acréscimo na dureza pode ser explicado pela introdução de defeitos internos, tais como, discordâncias, no transcorrer do trabalho a frio [48].

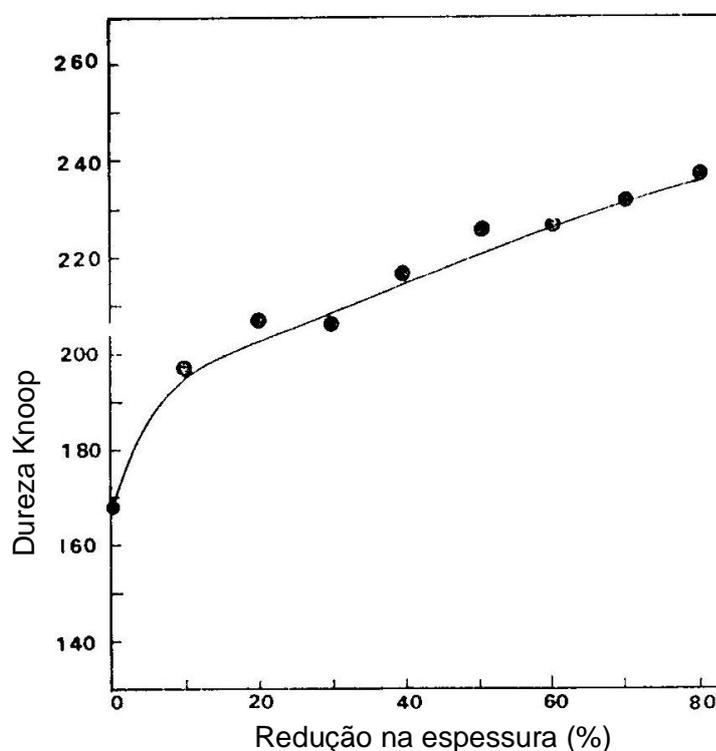


FIGURA 12 - Relação entre a dureza e o grau de deformação do Zircaloy-4 [48].

TABELA 5 – Valores de dureza Rockwell B (HR_B) em função da redução na laminação [48]

Redução (%)	0	20	40	60	80
Dureza (Rockwell B)	82,5	91,5	94,0	95,5	97,5

Propriedades mecânicas adequadas são obtidas com o controle da redução a frio e recozimento no estágio final de manufatura. Nesse estudo [48], o tratamento térmico foi realizado sob vácuo de 10^{-4} torr em temperaturas variando entre 300 e 800 °C, durante 1 hora, visando analisar a sua influência na dureza, conforme pode ser visto na FIG. 13. Nessa figura pode ser observado que a recristalização se inicia no intervalo entre 500 e 520 °C. Nas amostras com maiores reduções, essa faixa é mais estreita, mais repentina e completa-se em temperatura mais baixa, isto é, a 555 °C e 640 °C quando a redução na espessura foi de 80% e 30%, respectivamente. A justificativa é que, com o acréscimo do trabalho a frio ou redução na espessura, a energia armazenada no material aumenta tendo como consequência a diminuição na temperatura de recristalização, uma vez que a nucleação e o crescimento de grãos tornam-se mais fáceis [48].

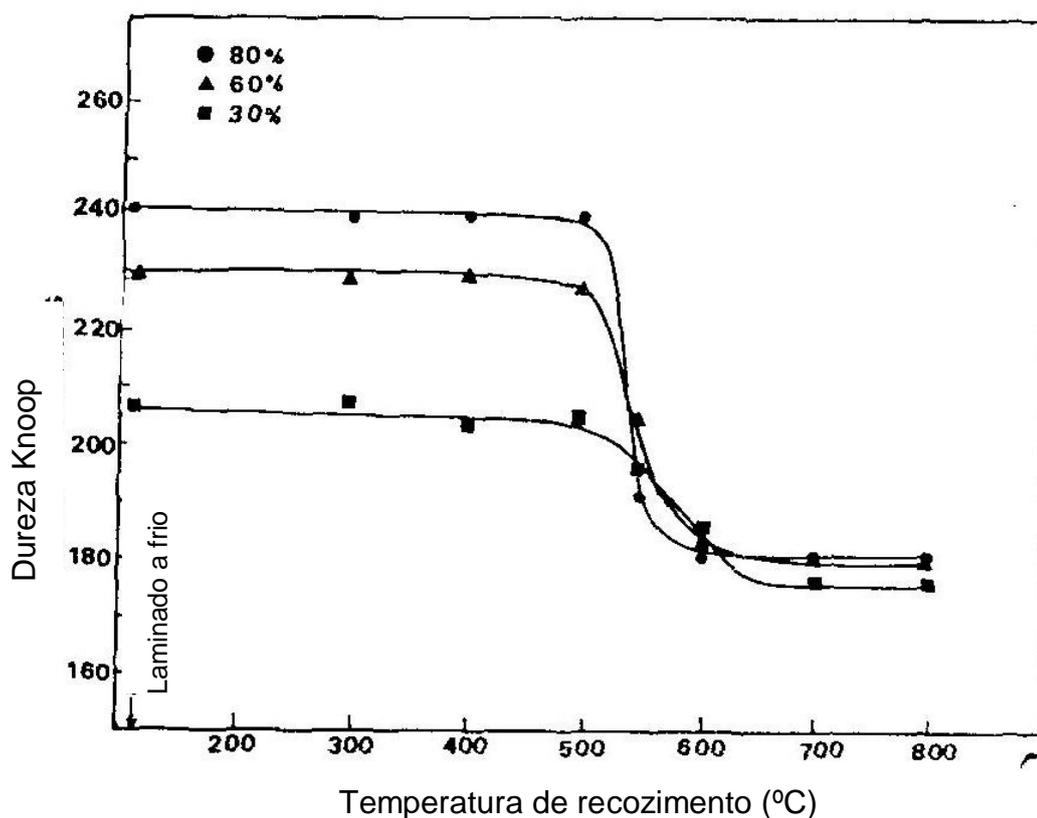


FIGURA 13 - Variação da dureza do Zircaloy-4 laminado a frio com a temperatura de recozimento [48].

Efeito dos elementos de liga nas propriedades mecânicas. Elementos intersticiais com alta solubilidade na fase alfa, tais como o nitrogênio e o oxigênio, tem um efeito marcante em elevar a resistência da liga. O alumínio e estanho, os quais mostram apreciável solubilidade na fase alfa, também conferem substancial resistência mecânica [42].

Os elementos de liga podem ser classificados quanto ao efeito na resistência sob elevada temperatura em: elementos que tendem a aumentar a temperatura de transformação alfa - beta do zircônio; aqueles que tendem a diminuir essa temperatura e elementos não metálicos considerados impurezas no zircônio [42].

No primeiro grupo estão o Al, Hf e Sn. Entre as ligas de zircônio, as que contém alumínio estão entre as de maior resistência, porém, desafortunadamente, o alumínio é dos que mais prejudicam a resistência à oxidação do zircônio, além do que o háfnio é um absorvedor de nêutrons. Uma das ligas mais promissoras é a de Zr-Sn, cuja resistência é alta, tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas. Elas têm excelente ductilidade e boa resistência ao impacto [42].

Entre os elementos que tendem a reduzir a temperatura de transformação estão o Cr, Cu, Nb, Ni, Ti e Fe. As ligas com estes elementos podem ser endurecidas por têmpera a partir da fase beta, retendo-a na temperatura ambiente quando o teor do elemento é elevado, da ordem de 9% [42].

Em relação aos elementos ligantes não metálicos, estão o O, H, N, Si e C. Os seus efeitos são deletérios no zircônio e estudos mostram que o oxigênio e o nitrogênio aumentam a resistência mecânica na temperatura ambiente, mas que não são tão efetivos acima de 300 °C [42].

Efeito dos elementos de liga na dureza. Devido à relação estreita entre a resistência mecânica e a dureza, medidas deste último parâmetro são um meio efetivo para avaliar as ligas de zircônio, como está mostrado na FIG. 14. Pode-se notar o significativo efeito de pequenas adições de elementos na dureza das ligas de zircônio, assim como as influências do oxigênio e nitrogênio, que são impurezas comuns no Zr [42].

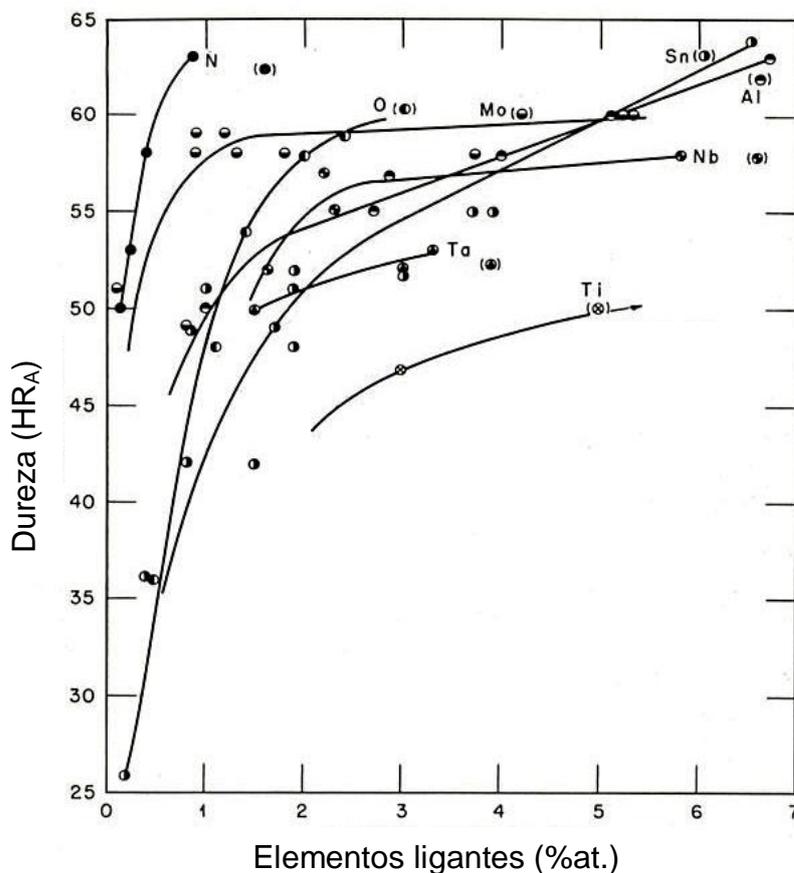


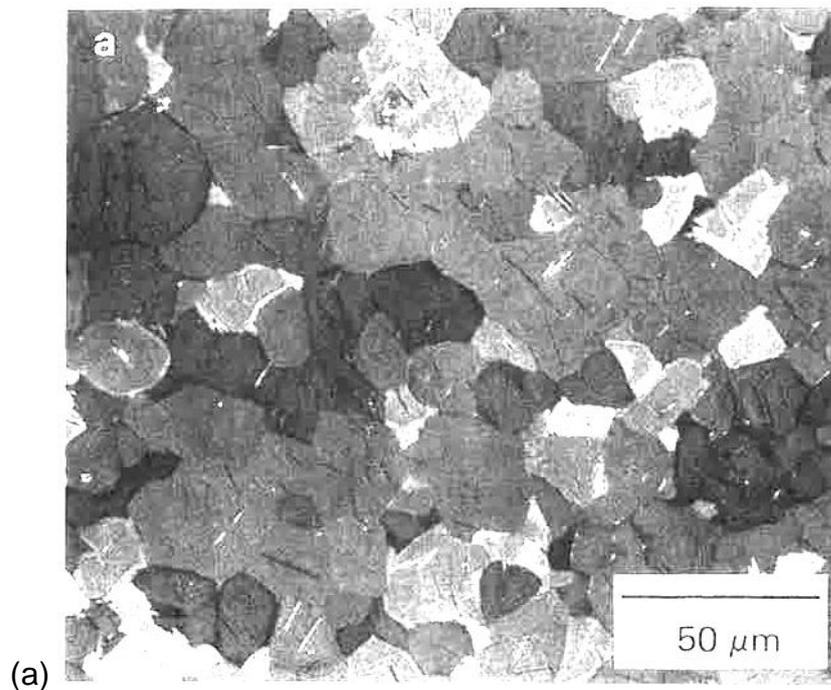
FIGURA 14 - Efeito dos elementos de liga na dureza do zircônio [42].

Efeito do tratamento térmico. As ligas de Zr podem ser endurecidas mais facilmente através de têmpera do que por envelhecimento por precipitação. A têmpera é realizada a partir da fase beta, sendo que estudos [42] demonstram a tendência de ter-se um aumento da dureza como resultado da transformação martensítica da fase beta para alfa. Altas durezas são obtidas nas ligas onde a transformação ocorre por uma reação cisalhante do tipo martensítica em vez de um processo que envolve difusão [42].

Abaixando bruscamente a temperatura de transformação $\beta - \alpha$ tende-se a evitar a difusão e diminuir a temperatura M_s (temperatura de início da reação martensítica), além de aumentar a quantidade de fase beta disponível para transformar-se na fase martensítica. Ou seja, quando a transformação ocorre por uma reação cisalhante do tipo martensítica, esta prevalece em relação ao processo por difusão. Isso sugere que a dureza aumenta com o acréscimo do teor de ligante na têmpera do Zr, uma vez que este abaixa M_s o suficiente para causar

a retenção da fase β . Esse efeito foi notado em ligas contendo 9% de Mo e 4,4% de Cr [42].

Em um estudo de Yoo e Kim [49] foi investigado o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas do Zircaloy-4. As amostras foram recozidas a 600 °C por 2 horas, obtendo-se grãos de fase α equiaxiais com tamanho de grão de 15 μm . A seguir as amostras foram tratadas novamente a 890 e 950 °C (campo $\alpha + \beta$) durante os tempos de 5, 10, 20 e 30 minutos e temperadas em água. A 890 °C a fase alfa primária tornou-se a fase principal, isto é, maioritária na microestrutura em termos de fração volumétrica e a fase β transformada formou-se em menor quantidade. Esta apresentou uma morfologia de ripas dentro dos grãos de α e ao longo de seus contornos de grão. No tratamento a 950 °C a fase dominante foi a fase β transformada, tendo uma estrutura fina de placas *Widmanstätten*, enquanto que a fase α tornou-se minoritária. Nesse estudo, Yoo e Kim verificaram que a fração volumétrica da fase β é diretamente proporcional ao tempo de tratamento térmico. Na FIG. 15 são mostradas as micrografias das amostras após tratamentos térmicos a 890 °C e 950 °C.



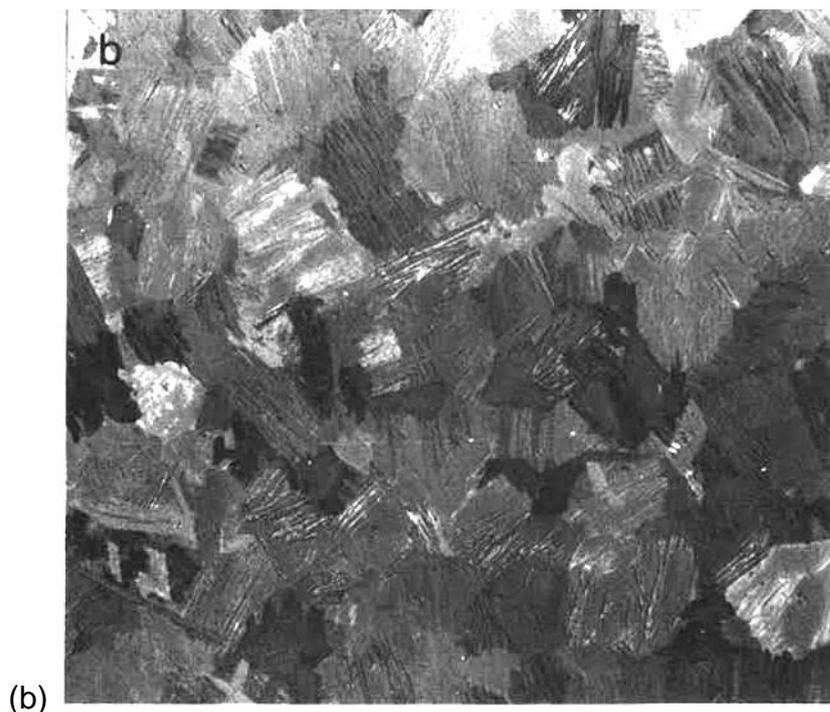


FIGURA 15 – Micrografias do Zircaloy-4 após tratamentos térmicos: a) 890 °C; b) 950 °C [49].

Ainda com relação ao efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas, analisando a cinética da reação por meio da taxa da transformação α para β , a energia de ativação do processo de transformação resultou num valor próximo da energia de ativação da difusão do oxigênio na fase β . Devido à solubilidade do oxigênio em α ser maior que em β nas temperaturas de tratamento (890 °C e 950 °C) a reação $\alpha \rightarrow \beta$ é acompanhada por uma redistribuição do oxigênio da fase β para α , o que afeta a dureza do material. A energia de ativação encontrada sugere que a reação global α para β foi controlada pela difusão do oxigênio da fase β para a fase α [49]. A dureza foi relacionada com a fração volumétrica da fase β transformada para cada tempo de tratamento desse estudo. Verificou-se um aumento da dureza com o acréscimo da fração volumétrica, sugerindo-se que esse aumento seja devido à diminuição do tamanho de grão de 12 para 9 μm da fase α primária a 890 °C e à redistribuição do oxigênio. A dureza da fase β transformada resultou em dureza da ordem de 200 Vickers, aproximadamente constante nas condições de tratamento. A dureza da fase α aumentou devido à diminuição do tamanho de grão e ao enriquecimento de O para valores de 240 e 270 Vickers às de

temperaturas de 890 °C e 950 °C, respectivamente, como pode-se constatar na FIG. 16.

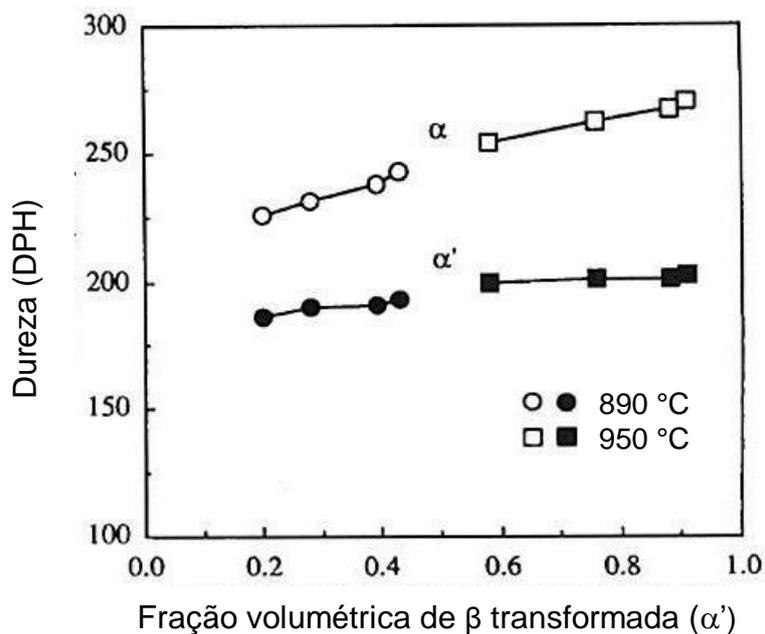


FIGURA 16 – Variação da microdureza Vickers em função da fração volumétrica da fase β transformada [49].

Obs.: convertendo os valores de dureza Vickers para Rockwell B, tem-se: 200 Vickers = 93,0 HR_B; 240 = 99,5 HR_B; 270 Vickers = 103 HR_B.

A resistência mecânica em tração à temperatura ambiente das amostras após tratamento térmico está mostrada na FIG. 17, onde se pode observar o acréscimo do limite de escoamento e do limite de resistência com o tempo de tratamento. A 890 °C esses dois parâmetros aumentam gradativamente, enquanto que a 950 °C, o aumento é brusco no tempo de 5 minutos e aumenta paulatinamente para os outros tempos de tratamento [49].

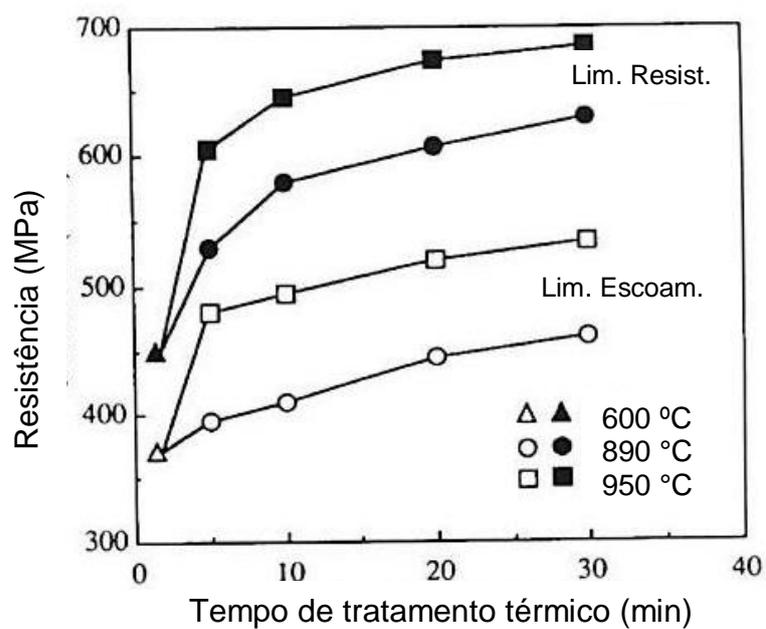


FIGURA 17 – Limites de resistência e de escoamento em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico [49].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na FIG. 18 é apresentado um fluxograma onde estão esquematizadas as etapas desenvolvidas na execução do trabalho.

4.1 Estudo de um lingote fundido em VAR com eletrodo consumível

Como etapa inicial deste projeto foi realizado um estudo preliminar de caracterização microestrutural e análise química em um lingote de Zircaloy-4 obtido por fusão a arco elétrico com eletrodo consumível, em um trabalho anterior [50], visando conhecer as características microestruturais do material e sua comparação com os resultados encontrados na literatura.

Segundo o autor [50], os cavacos de Zircaloy, recebidos da INB na condição de armazenamento, foram submetidos a duas lavagens com o desengraxante tolueno em uma cuba de ultrassom, visando a remoção de resíduos do fluido de corte utilizado na usinagem. Em seguida, os cavacos foram compactados em prensa hidráulica sob carga de 20.000 kgf (1.960 MPa), gerando eletrodos com as dimensões: 400 mm x 30 mm x 23 mm e densidade de aproximadamente 20% daquela do material maciço.

Os eletrodos foram fundidos em um forno VAR de laboratório, montado como apresentado na FIG. 19, utilizando uma corrente de 300 A, diferença de potencial do arco elétrico de 35 V e com vácuo de bomba mecânica (500 mmHg). Foram produzidos lingotes com diâmetro de 30 mm, os quais apresentaram regiões com vazios de preenchimento causados pela constituição do eletrodo e por interrupções do processo de fusão [50].

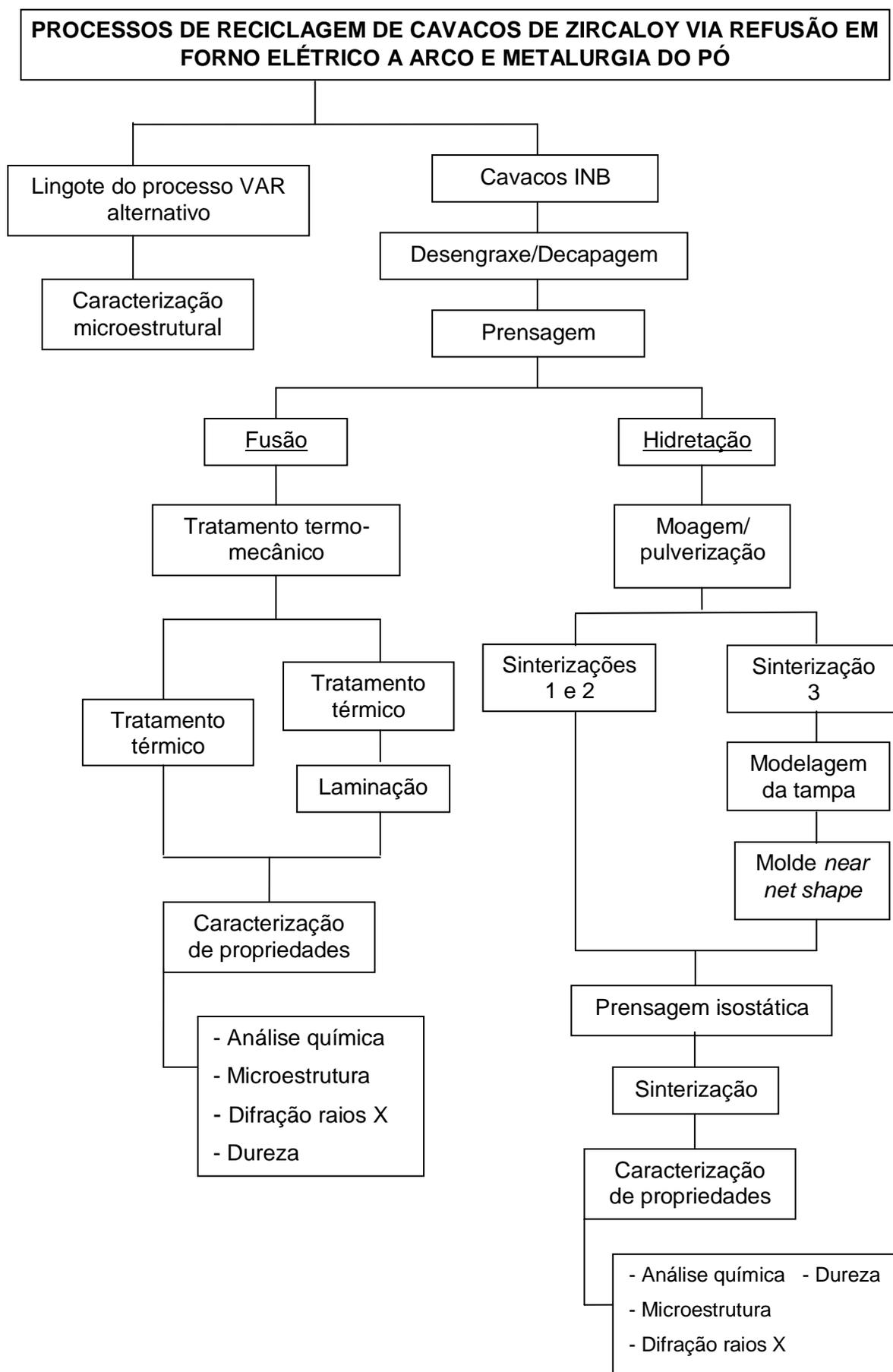


FIGURA 18 - Fluxograma apresentando as etapas do trabalho.

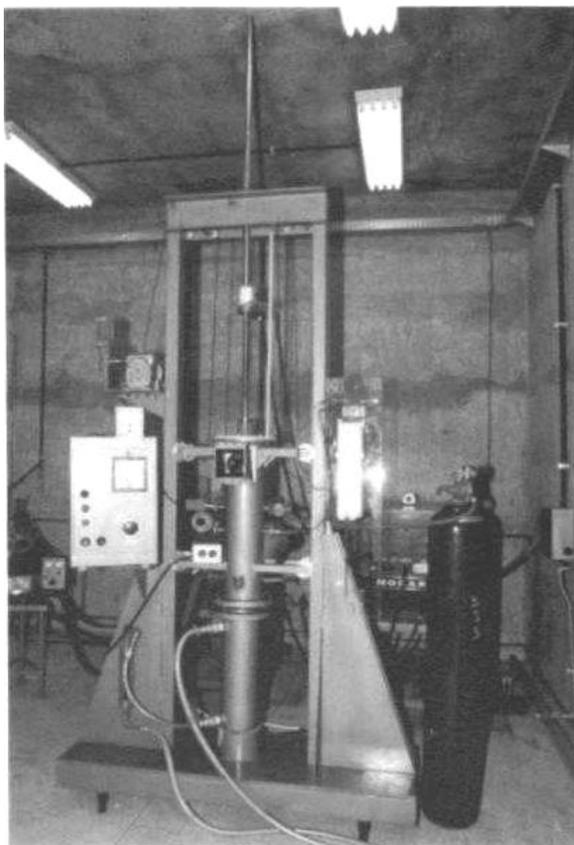


FIGURA 19 - Aspecto do protótipo do forno VAR [50].

O lingote da liga para as análises, apresentado na FIG. 20a, foi seccionado em cortadeira *cut-off* com disco de Al_2O_3 , nos sentidos transversal e longitudinal, conforme mostrado na FIG. 20b.

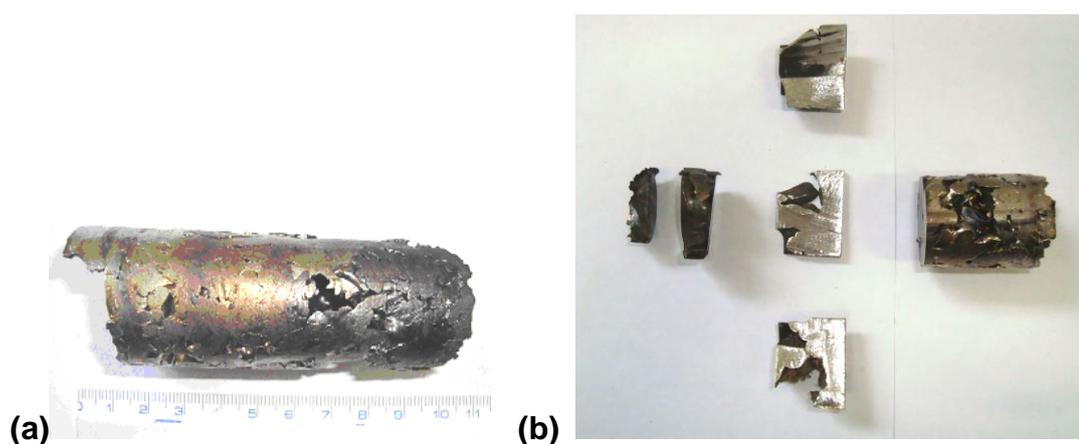


FIGURA 20 - a) Aspecto do lingote utilizado; b) Seccionamento do lingote.

Em seguida, as partes selecionadas foram embutidas em resina poliéster de cura a frio e submetidas ao lixamento em lixas de SiC com granas na

sequência 120, 220, 320, 400, 600, 1200, 2400 e 4000. Uma amostra dos cavacos de partida foi também preparada seguindo o mesmo procedimento. Na FIG. 21 são vistas as amostras embutidas.



FIGURA 21 - Amostras embutidas em resina: a) na forma de cavacos; b) corte transversal do lingote; c) corte longitudinal.

Após essa etapa, as amostras foram submetidas a polimento metalográfico com pastas diamantadas de 6 e 1 μm e, em seguida, com suspensão de alumina de 0,05 μm .

Utilizando as amostras embutidas, foram determinados os elementos Sn, Fe, Cr e Ni por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de energia (EDXRFS), utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo Rany. A determinação dos elementos foi realizada com o método de Parâmetros Fundamentais, onde a curva de sensibilidade foi obtida por meio de padrões e materiais certificados metálicos e em forma de óxidos. O Zr foi determinado pela diferença de massa (balanço).

4.2 Tratamento dos cavacos de Zircaloy-4

A matéria-prima do Zircaloy-4 para este trabalho foi fornecida pela INB na forma de cavacos. O tratamento realizado constou de uma etapa inicial de limpeza do material, seguida pela prensagem dos cavacos.

4.2.1 Preparação

Os cavacos são originados durante a fabricação dos *end-caps*, os quais passam por um processo de usinagem de barras cilíndricas da liga Zircaloy-4, gerando uma quantidade considerável de material, que são armazenados em tambores.

Inicialmente foi realizada uma separação magnética manual prévia nos cavacos visando retirar possíveis impurezas de Fe do material. Devido ao

processo de usinagem empregar um fluido de refrigeração contendo óleo, este 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, com um becker de 4 litros sendo colocado em uma cuba ultrassônica, em 3 repetições de 20 min cada uma, seguidas de enxágüe em água deionizada. Após a última lavagem o material foi aspergido com álcool etílico e secado com soprador térmico.

A decapagem foi executada em duas etapas: uma com HCl (50 HCl : 50 H₂O) e outra com HNO₃ (30 HNO₃ : 70 H₂O). Cada decapagem levou 20 min e, a seguir, os cavacos também foram enxaguados em água deionizada e secados usando álcool etílico PA e soprador térmico.

A quantidade tratada nesta etapa foi de aproximadamente 700 g. Na FIG. 22 mostra-se o aspecto do material tratado.

4.2.2 Prensagem

Como a fusão foi realizada dentro de canaletas existentes na soleira do forno VAR de eletrodo não consumível, descrito no item 4.3.1, e objetivando acomodar adequadamente os cavacos nessas canaletas, para evitar a dispersão dos mesmos com o arco elétrico durante a fusão, o material foi prensado utilizando dois tipos de moldes: um circular de diâmetro interno 14 mm e outro retangular de seção 13 x 32 mm. Empregou-se uma prensa hidráulica manual Farex, modelo PF 25 e cargas de 0,5 t no molde circular e 1,5 t no molde retangular. O material para prensagem foi separado em quantidades iguais de 5 g utilizando uma balança analítica da marca Metter. Nas fotos da FIG. 22 são apresentados o molde retangular e os cavacos prensados.

4.3 Fusão e sinterização

Nesta fase os cavacos foram submetidos a dois processos: 1- fusão em arco elétrico; 2- sinterização por meio de metalurgia do pó.

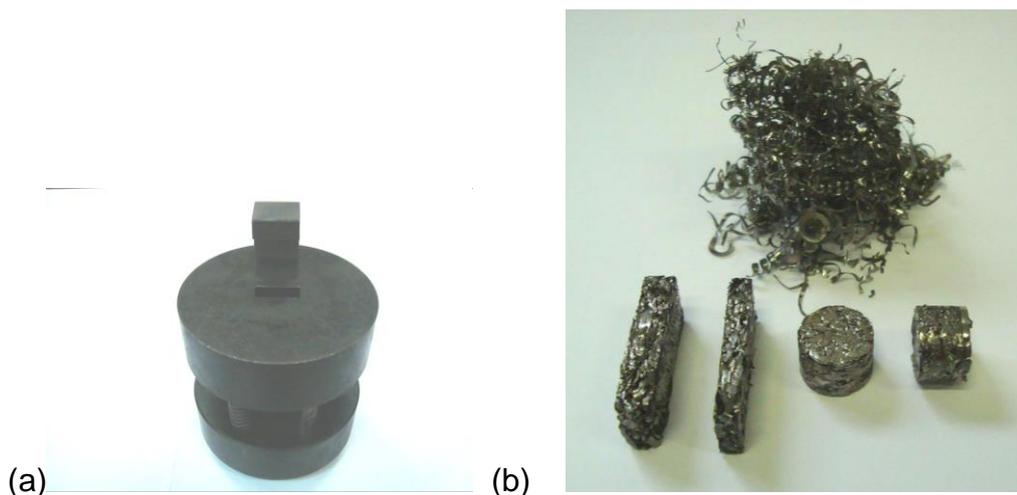


FIGURA 22 - a) Molde retangular utilizado na prensagem dos cavacos. b) Cavacos no estado após lavagem e prensados.

4.3.1 Fusão dos cavacos de Zircaloy

Foram utilizados dois fornos a arco elétrico com eletrodo não consumível para a fusão dos cavacos, ambos constituídos de câmaras de vácuo e soleiras de cobre refrigeradas a água, onde estão dispostas canaletas para conter o metal líquido. Na tampa dos fornos há êmbolos de cobre também refrigerados a água com o eletrodo de tungstênio - 2% ThO₂ na extremidade, para manipulação.

Forno do IPEN/CCTM. Este forno, marca MRC série V-II, é destinado à produção de amostras em escala laboratorial e foi utilizado devido ao forno VAR de eletrodo consumível estar passando por reforma. O sistema de vácuo nos primeiros testes era constituído por uma bomba mecânica, a qual possibilitava a pressão na ordem de 10⁻² mm Hg, e depois foi modificado para uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio marca Edwards RV8. A energia para a fusão é fornecida por um retificador de solda marca Hobart Brothers Co. modelo R-400. Na FIG. 23 são mostradas fotos do equipamento.

Antes de cada fusão foram tomados cuidados visando evitar contaminações do material a ser fundido. Realizou-se a decapagem da soleira do forno usando uma solução aquosa de HNO₃ a 20%, seguida de neutralização com água deionizada, limpeza final e secagem com acetona.

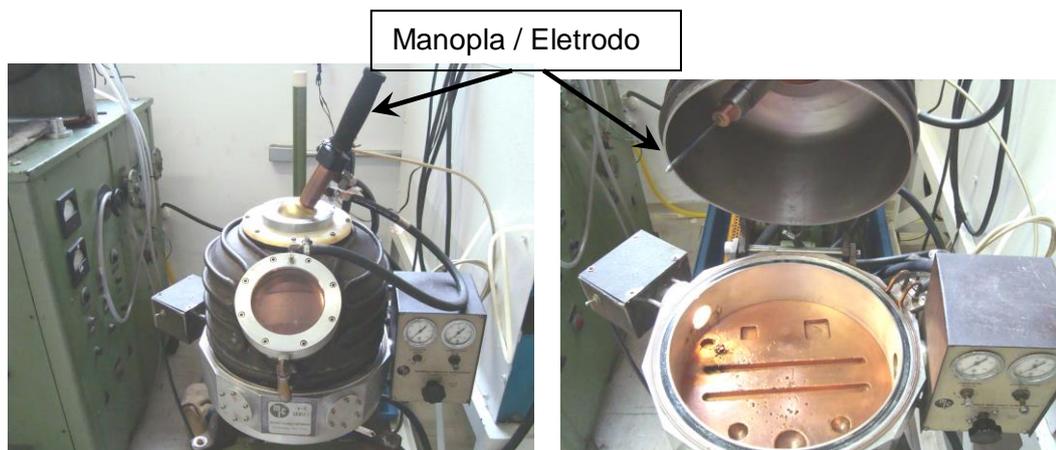


FIGURA 23 - Forno de fusão a arco com eletrodo não consumível na posição fechada e aberta, onde nesta podem ser observadas as canaletas na soleira e, à direita, o painel de controle de vácuo.

Forno do Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. Foram realizadas algumas fusões num forno VAR do Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) com o objetivo de suprir algumas deficiências notadas durante a fusão no forno MRC, principalmente em relação ao seu sistema de baixo vácuo e às infiltrações de ar, ocasionando a oxidação da amostra.

O forno foi construído com poucas conexões e juntas, evitando a entrada de ar atmosférico. A câmara é cilíndrica, formada por uma parede de vidro, uma base de aço inox com soleira de cobre contendo as cavidades para as fusões. A refrigeração é feita por água refrigerada circulante à aproximadamente 15 °C. Ela é fechada por uma tampa superior fixada por porcas, como mostrado na FIG. 24. O equipamento utiliza um retificador Eutectic Master AC/DC e uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio Edwards RV8 com filtro de alumina para evitar o retorno de óleo à câmara. O argônio empregado é de pureza de 99,9998%.

Inicialmente, neste forno foram fundidos 10 g de cavacos de Zircaloy-4 divididos em dois blocos prensados de 5 g cada. Próximo da amostra colocou-se um absorvedor de Ti, o qual foi mantido aquecido várias vezes com o arco elétrico, com a função de absorver gases residuais da atmosfera do forno. Após a fusão, a face superior da amostra foi virada para baixo, no interior da câmara evacuada, e foi fundida novamente para homogeneizar a fusão da amostra.

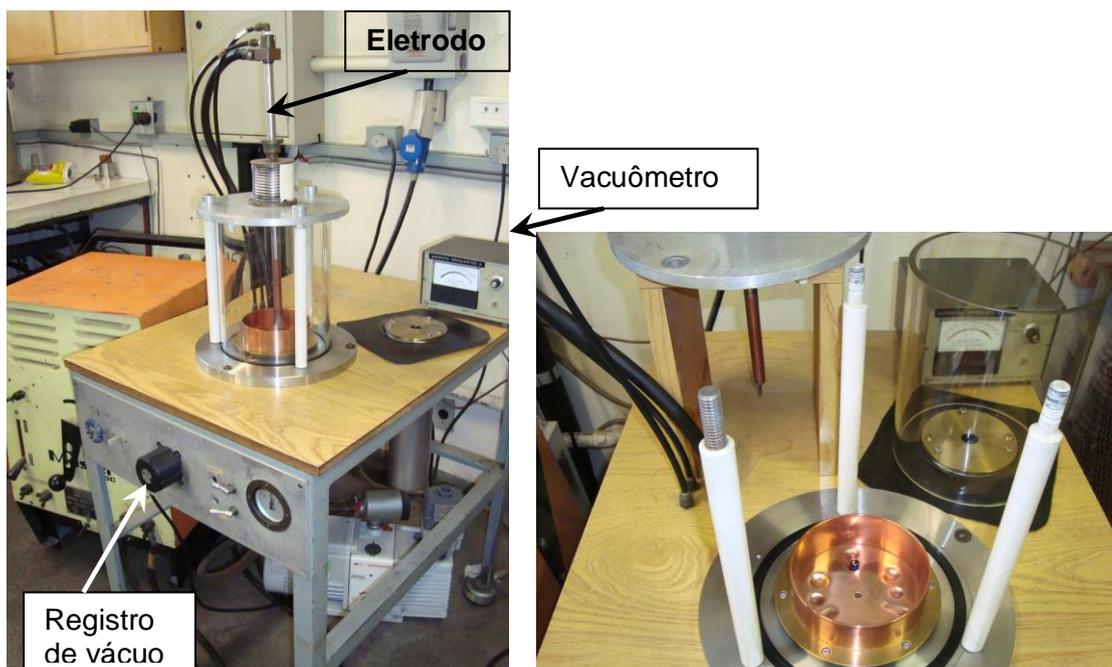


FIGURA 24 - Forno de fusão a arco com eletrodo não consumível do LMM. Na figura à direita é mostrada a câmara aberta, podendo-se ver a soleira.

Na TAB. 6 é apresentado um resumo das condições de operação dos fornos do CCTM e LMM.

TABELA 6 - Parâmetros de operação relacionados à preparação da atmosfera inicial, corrente e atmosfera durante a fusão das amostras.

Condições	Fusão CCTM	Fusão LMM
Purga da atmosfera (antes da fusão)	3 vezes em vácuo de 87 mmHg alternado com injeção de Ar a 516 mmHg	3 vezes em vácuo de 150 mmHg alternado com injeção de Ar a 760 mmHg
Corrente (A)	150	110
Atmosfera e pressão na fusão (mmHg)	Ar / 516	Ar / 760

No total foram realizadas 10 fusões, sendo 6 no laboratório do CCTM e o restante no LMM, descritas a seguir.

As fusões #1, #2 e #3, realizadas no CCTM, originaram amostras de 10 g cada uma e tiveram a finalidade de estabelecer a regulagem do equipamento e verificar o aspecto do material fundido. Na fusão #4 utilizou-se uma quantidade

maior de cavacos prensados (20 g) colocados na canaleta mais fina da soleira, os quais foram fundidos entre si, obtendo-se uma barra de comprimento 55 mm por 10 mm de largura. Esta barra destinou-se à realização de tratamentos térmicos, estudos de caracterização física, química e microestrutural das amostras fundidas. Denominou-se a região de início e de término da fusão como lado inicial e final da barra, respectivamente, a fim de verificar a fusão ao longo da mesma.

No forno do CCTM ainda foram feitas as fusões #6 e #7, cujas amostras serviram para realização de análise química, tratamento térmico e metalografia. A fusão #8, também realizada no CCTM, oxidou-se totalmente, sendo descartada.

A fusão #9, realizada no LMM, serviu para ajustes dos parâmetros de fusão, pois os cavacos foram originados de uma nova remessa fornecida pela INB, enquanto que na fusão #10 foram confeccionadas 4 barras de aproximadamente 50 mm de comprimento, a partir da fusão de 6 prensados de 5 g em cada um, objetivando realizar um tratamento termo-mecânico em 4 condições diferentes. Um resumo das fusões encontra-se na TAB. 7.

TABELA 7 – Relação das fusões realizadas nos laboratórios e suas características.

Fusão	Local	Características
1	CCTM	Estabelecer a regulagem do equipamento e verificar o aspecto do material fundido
2		
3		
4	CCTM	Tratamento térmico, caracterização física, química e microestrutural
5	LMM	Aspecto do material fundido e metalografia
6	CCTM	Análise química, tratamento térmico e metalografia
7		
8	CCTM	Oxidação
9	LMM	4 barras de 50 mm - tratamento termo-mecânico e caracterização
10		

4.3.2 Sinterização

Como visto na revisão bibliográfica, a obtenção do pó metálico do Zircaloy é feita por meio da hidretação dos cavacos e moagem.

Estudo de hidretação e desidretação. Foi realizado um estudo experimental do processo de hidretação e desidretação objetivando determinar a temperatura em que ocorre o desprendimento de H_2 e o tempo gasto nesse processo. O sistema utilizado consiste de um forno semelhante ao que é mostrado na FIG. 25, um sistema de vácuo com uma bomba turbo-molecular e um sistema de controle de fluxo e pressão automatizados. O teste constou de duas etapas: a hidretação e a desidretação. Na primeira etapa, usou-se uma amostra prensada de cavacos de Zircaloy de 5 g, que foi introduzida no tubo de inonel do sistema. Após a purga do sistema com H_2 , este gás foi injetado novamente à pressão de 10,5 bar, mantendo-se a válvula da linha de gás fechada para manter a amostra pressurizada e, em seguida, foi ligado o aquecimento até a temperatura de 680 °C à taxa de 10 °C/min, para a absorção de H_2 , permanecendo nesse patamar por aproximadamente 35 min e acompanhada a evolução da pressão de H_2 do sistema.

Na etapa da desidretação foi feito vácuo no sistema e o forno foi aquecido até a temperatura de 680 °C, mantendo-se a temperatura nesse patamar por aproximadamente uma hora. Todo o processo foi monitorado pelo sistema de controle pressão automatizado, para o acompanhamento da pressão de H_2 .

Hidretação. A hidretação foi realizada utilizando um forno resistivo tubular. Os cavacos prensados foram colocados dentro de um tubo de aço inox, fechado numa das extremidades. O lado oposto do tubo estava ligado a duas tubulações, sendo uma de H_2 e a outra para a bomba de vácuo, conforme pode ser visto nas FIG. 25 e 26. Inicialmente o sistema foi evacuado a 0,3 mbar e purgado com H_2 . A seguir, ligou-se o aquecimento, o qual esteve comandado por um controlador ajustado em 500 °C. Após a estabilização da temperatura, injetou-se o H_2 a 3 bar para hidretação do Zircaloy, mantendo-se nessa pressão durante 5 minutos. Esse procedimento foi realizado por três vezes, devido à absorção do H_2 pela amostra.

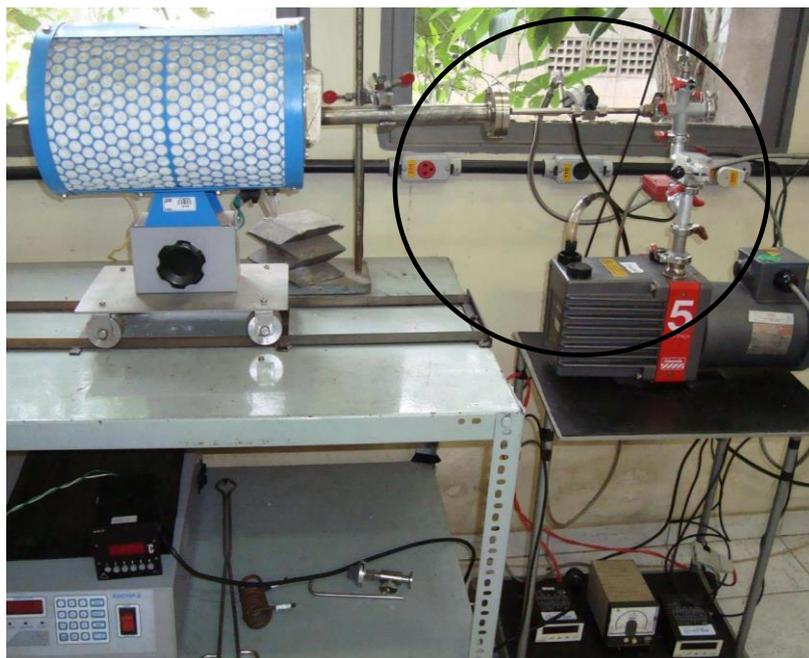


FIGURA 25 - Forno utilizado na hidretação do Zircaloy com as conexões de H_2 e do sistema de vácuo (a região do círculo está ampliada na FIG. 26).

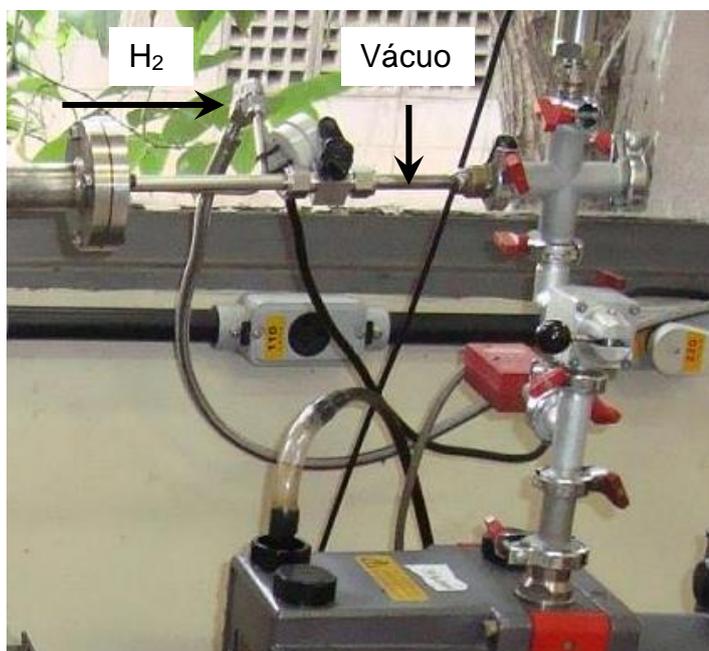


FIGURA 26 - Detalhamento da FIG. 25, mostrando as tubulações da injeção de H_2 e do sistema de vácuo.

Obtenção do pó de hidreto de zircônio. Após ser retirado do tubo do forno, o material hidretado sofreu uma moagem preliminar em almofariz de ágata e selecionado em peneira com abertura de 40 mesh. Em seguida, o hidreto de

zircônio foi carregado num moinho de bolas de ZrO_2 contendo ciclohexano com bolas de 5 mm na proporção de 1 g de material para 10 g de bolas. Procedeu-se a moagem final em um pulverizador planetário de alta energia marca Fritsch modelo Pulverisette 7, à rotação de 200 rpm.

A fim de verificar a influência do tamanho de partícula do pó na sinterização, as moagens ocorreram com os tempos indicados na TAB. 8.

TABELA 8 - Tempos de moagem utilizados em cada sinterização.

	Sinterização #1	Sinterização #2	Sinterização #3
Tempo (min)	30	45	60

Prensagem isostática. Depois da secagem em vácuo do pó moído, durante 45 minutos, procedeu-se a prensagem isostática à pressão de 200 MPa, em um molde de tubo de latex de diâmetro interno 12 mm.

Prensagem da tampa do encamisamento na geometria quase final (*near net shape*). O objetivo nesta etapa foi estudar o comportamento do pó de hidreto de zircônio para obtenção de uma peça com o formato próximo do tampão. Para isso, foi desenvolvido um molde em resina de poliuretano flexível com o formato e as dimensões da tampa, cuja cavidade foi formada a partir de um modelo usinado em alumínio. Para chegar às dimensões do modelo obteve-se as medidas da tampa original por meio da sua projeção em um perfilômetro, mostrado na FIG. 27. Para o cálculo das dimensões do modelo foi considerada a retração de prensagem da peça à verde de 10% e a contração relativa à sinterização de 15%. Na FIG. 28 são mostradas fotos da tampa original, do modelo e molde.

Após enchimento do molde com o hidreto de zircônio em pó, submeteu-se o material à prensagem isostática à pressão de 200 MPa. Depois de várias tentativas notou-se que a peça à verde apresentava quebras na região do menor diâmetro ou “pescoço”, conforme pode ser visto na FIG. 29a. Para resolver esse problema, foram testadas várias modificações e construídos modelos e moldes com diversos formatos dessa região, até se chegar a uma peça íntegra no formato tronco-cônico mostrado na FIG. 29b.



FIGURA 27 - Imagem projetada do tampão em perfilômetro óptico, podendo-se observar detalhes do seu contorno.

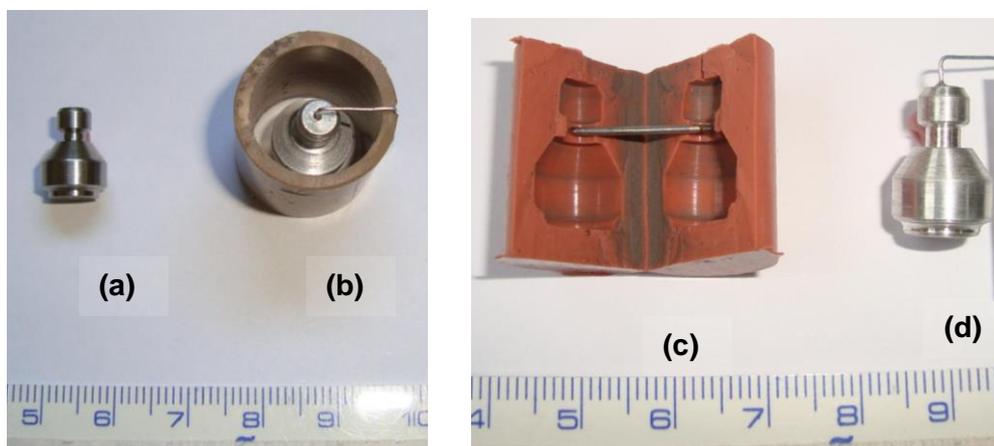


FIGURA 28 – a) tampão original; b) etapa da confecção do molde; c) molde pronto; d) modelo de alumínio.

Na FIG. 30 é mostrada a sequência: matéria-prima, cavacos prensados, pó do hidreto metálico e pó prensado.

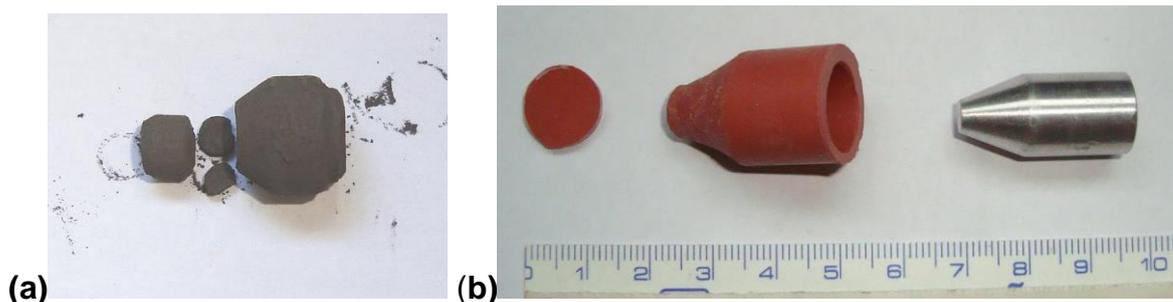


FIGURA 29 - a) Tampa após prensagem (com quebra). b) Molde e formato proposto em alumínio.

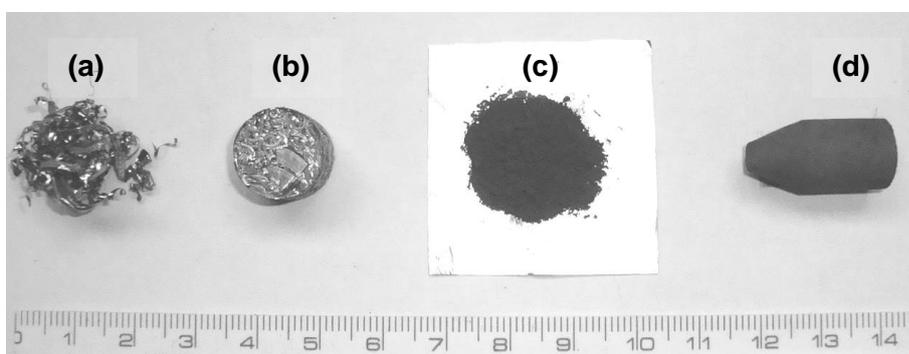


FIGURA 30 - (a) Cavacos como recebidos; (b) cavacos prensados; (c) hidreto de Zr em pó; (d) peça prensada isostaticamente na forma quase final.

Desidreção e sinterização. As amostras prensadas do pó hidretado foram colocadas dentro de um tubo de aço inoxidável fechado numa das extremidades, o qual foi inserido num forno resistivo tubular, mostrado na FIG. 31. A operação iniciou-se evacuando o tubo por meio de um sistema de vácuo composto por bomba mecânica e bomba difusora, conectado ao tubo, até atingir a pressão de 7×10^{-5} mbar. Feito isso, o aquecimento do forno foi ligado à taxa $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ alcançando as temperaturas indicadas na TAB. 9.

À medida que a temperatura aumenta ocorre o desprendimento de H_2 para o sistema e o vácuo diminui. Após cerca de 2 h o vácuo recuperou-se e estabilizou em $4,8 \times 10^{-6}$ mbar, indicando que a taxa de liberação de H_2 era igual à taxa de bombeamento do sistema de vácuo. A partir desse momento iniciou-se a contagem do tempo da sinterização.



FIGURA 31 - Equipamento empregado na sinterização, constando do forno e tubo contendo a amostra, conectado ao sistema de vácuo.

Procedeu-se três testes de sinterização nas condições mostradas na TAB. 9, sendo que nas duas últimas foi utilizado um tubo de quartzo para a colocação da amostra, a fim de suportar temperaturas superiores.

TABELA 9 - Parâmetros de temperatura, tempos de sinterização e de moagem adotadas nas sinterizações.

	Sinterização #1	Sinterização #2	Sinterização #3
Temperatura (°C)	1070	1150	1150
Tempo sint. (h)	20	10	10
Tempo moagem (min)	30	45	60

4.4 Tratamentos termo-mecânicos

4.4.1 Tratamentos térmicos

Nas amostras da fusão #4 foram realizados tratamentos térmicos de recozimento, ou seja, aquecimento até a temperatura desejada, seguido de um tempo de encharque nessa temperatura e resfriamento lento no interior do forno.

Esses tratamentos, em temperaturas próximas da transição $\alpha - \beta$, tiveram como objetivo estudar o seu efeito na estrutura bruta de fusão. Os tratamentos ocorreram a 800 °C e 900 °C num forno elétrico resistivo tubular, mostrado na FIG. 31, sob vácuo de 1×10^{-5} mbar. As três amostras foram seccionadas ao meio, sendo que uma de cada metade foi submetida ao tratamento. As metades sem tratamento térmico foram identificadas como 1A, 2A e 3A. As outras metades foram tratadas nas seguintes condições:

- 800 °C e 0,5 h: amostra 1D;
- 800 °C e 1,0 h: amostra 2D;
- 900 °C e 0,5 h: amostra 3D.

As amostras das fusões #6 e #7 foram divididas em 3 partes. De cada amostra, uma parte foi mantida no estado bruto de fusão. As demais partes foram aquecidas a 1100 °C, tendo um encharque de 2 h, sendo que uma parte de cada amostra foi submetida à têmpera numa mistura de água + álcool + gelo e a outra foi resfriada lentamente dentro do forno.

4.4.2 Laminações

Três das amostras da fusão #10 foram submetidas a um tratamento termo-mecânico, o qual constou de um recozimento a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, correspondendo às amostras 10.1, 10.2 e 10.3, respectivamente, seguido de laminação a quente. A quarta amostra, denominada amostra 10.4, foi recozida a 910 °C por 30 min com resfriamento lento no interior do forno, seguido de laminação a frio.

A fim de evitar a oxidação do material nos tratamentos térmicos, estas amostras foram encapsuladas em tubos de cobre de parede espessa de 1,6 mm. Antes do fechamento das cápsulas foi feito vácuo de $1,3 \times 10^{-1}$ mbar, seguido de purga e preenchimento com Ar a 0,3 bar de pressão.

Os tratamentos foram realizados num forno EDG, modelo FI-1S, com controle de temperatura através de um controlador programável EDGCON-5P. Quando o aquecimento atingiu a temperatura desejada as amostras foram carregadas no forno e permaneceram no encharque por 30 min. Na FIG. 32

podem ser observadas 3 amostras encapsuladas e, na FIG. 33, o forno empregado no tratamento térmico.



FIGURA 32 - Amostras encapsuladas em tubos de cobre.



FIGURA 33 - Forno utilizado nos tratamentos térmicos antes da laminação.

O laminador marca FENN modelo 142 pode ser visto nas FIG. 34 e 35. Sua regulagem para a laminação envolveu o ajuste da abertura dos cilindros para

a redução desejada e rotação dos mesmos em 5 rpm nas laminações. O equipamento possui um acionamento hidráulico manual de movimentação vertical dos cilindros.



FIGURA 34 - Vista lateral do laminador.

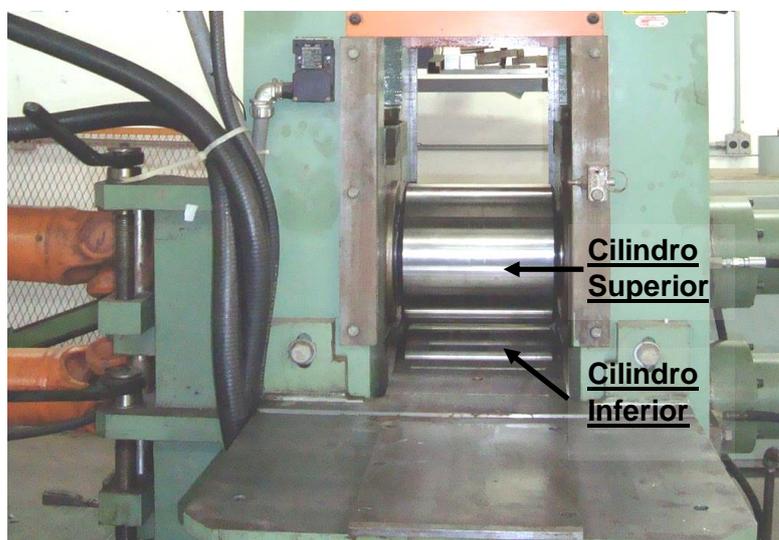


FIGURA 35 - Vista frontal do laminador.

Laminação a quente. No trabalho a quente ajustou-se a abertura dos cilindros para uma redução de 30% na espessura das amostras encapsuladas. A laminação teve início com a retirada das amostras do forno com uma tenaz e a sua inserção imediatamente na mesa entre os cilindros superior e inferior para ser

dado o passe de laminação. Após a laminação e o resfriamento ao ar, as amostras foram retiradas dos tubos de cobre e tiveram as suas espessuras medidas com um paquímetro, objetivando calcular a variação percentual de redução das amostras.

A fim de verificar o decréscimo de temperatura no intervalo de tempo entre a retirada do forno e a inserção no laminador, foi realizado um teste numa peça monitorada com um termopar. Utilizou-se um corpo de prova de aço, encapsulado num tubo de cobre, com o termopar colocado no centro. Obteve-se a variação de temperatura desde a retirada do forno até a entrada nos cilindros do laminador. A queda de temperatura encontrada foi de 18 °C.

Laminação a frio. O trabalho a frio na amostra 10.4 compreendeu a execução de um conjunto passes, com redução na espessura de 2% a cada passe. Para tanto, após cada passagem pelos cilindros, a amostra teve sua espessura medida com um paquímetro, a fim de ser calculada a redução da abertura dos cilindros necessária para a laminação seguinte.

Na TAB. 10 são apresentadas as condições dos tratamentos térmicos e mecânicos realizados nas amostras e, na TAB. 11, tem-se a relação das amostras e suas descrições.

TABELA 10 – Parâmetros de temperatura e tempo utilizados nos tratamentos térmicos.

Fusão (#)	Tratamento térmico			
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resfr. lento	Têmpera
4	800	0,5 e 1,0	-	-
	900	0,5	-	-
6 - 7	1100	2,0	Sim	Sim
10	850	0,5	Laminação a quente	
	950	0,5		
	1050	0,5		
	910	0,5	Laminação a frio	

TABELA 11 - Relação das amostras, com a respectiva descrição, correspondentes aos processos utilizados.

Experimento	Amostras	Descrição
Processo de fusão em VAR com eletrodo consumível	LQ	Corte longitudinal do lingote
	TR	Corte transversal do lingote
Fusão #4	I1 – F1	Lados inicial e final da barra
	1A – 2A – 3A	Antes do tratamento térmico
	1D – 2D - 3D	Após o tratamento térmico
Fusão #6	Bruta fusão	Amostra fundida sem tratamento
	Resfr. lento	Com tratamento térmico e resfriamento lento
	Temperada	Com tratamento térmico e resfriamento brusco
Fusão #10	10.1	Laminação após tratamento a 850 °C
	10.2	Laminação após tratamento a 950 °C
	10.4	Laminação na temp. ambiente
Sinterização #1	Sinter. #1	Sinterização a 1070 °C/20 h (moagem 30 min)
Sinterização #2	Sinter. #2	Sinterização a 1150 °C/10 h (moagem 45 min)
Sinterização #3	Sinter. #3	Sinterização a 1150 °C/10 h (moagem 60 min)

4.5 Caracterização física, química e mecânica

4.5.1 Análise química

A composição química das amostras foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRFS) em um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX 720. A determinação dos elementos foi realizada com o método de parâmetros fundamentais, onde a curva de sensibilidade foi obtida por meio de padrões e materiais certificados [51].

Obteve-se a análise química de gases em dois laboratórios diferentes. Nas amostras das fusões #6 e #7, determinou-se o teor de gases por meio de combustão direta, no Centro Tecnológico da Marinha - São Paulo – CTMSP, utilizando os seguintes analisadores: Leco, para nitrogênio e oxigênio, e Eltra para hidrogênio e carbono. Para as amostras da fusão #10, essa análise foi realizada

no Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA do IPEN por meio da técnica de análise elementar de gases inertes por fusão acoplada a detector de infravermelho e condutividade térmica, empregando um analisador elementar Leco Tchen 600.

4.5.2 Preparação e análise metalográfica

Nas primeiras amostras obtidas por fusão foi tentado o polimento eletrolítico. A preparação metalográfica iniciou com o embutimento em resina poliéster de cura a frio. A seguir, deu-se o lixamento em lixas de SiC de granulometrias 200, 320 e 600 mesh. O polimento eletrolítico foi realizado com os seguintes parâmetros: 3,5 V, 0,2 A e 30 s com eletrólito de ácido perclórico a 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10 [34,52] no equipamento Buehler, modelo Electromet 4. Entretanto, esse polimento não se mostrou adequado. Adotou-se, então, o polimento convencional. Para isso, tanto as amostras fundidas quanto as sinterizadas, receberam o mesmo tratamento, isto é, foram cortadas com disco diamantado de precisão e embutidas em resina poliéster de cura a frio, sendo submetidas ao lixamento em lixas de SiC com granas na sequência 400, 600, 1200, 2400 e 4000.

A preparação teve sequência com o polimento metalográfico em pasta diamantada de 6 μm , em seguida com suspensão diamantada aquosa de 1 μm e, finalmente, com sílica coloidal de 0,06 μm . O ataque foi realizado com uma solução de 45% HNO_3 + 45% H_2O_2 + 10% HF ou com a solução de 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF [52].

As análises de metalografia foram executadas utilizando os microscópios ópticos Olympus modelos AH-3 e BX51M, utilizando os softwares de análises de imagens *Motic Images 2.0* e *Olympus Stream Image*, respectivamente. Em relação à microscopia eletrônica de varredura foram utilizados os microscópios Philips modelo XL30, com EDS EDAX, e Hitachi, modelo TM3000 Tabletop, com EDS Quantax 70.

4.5.3 Dureza

A medição de dureza foi efetuada no durômetro Sussen-Wolpert modelo Testor HT1a, montado com ponteira de esfera de aço de diâmetro 1/16" e carga de 100 kg, utilizando-se a escala da dureza Rockwell B (HR_B). As medições

foram feitas em 3 regiões ao longo da seção plana transversal das amostras, respeitando a distância mínima entre elas.

Nas amostras da fusão #6 e da sinterização #2 foram determinadas as microdurezas das fases do Zircaloy-4 por meio do teste de dureza Martens (HM) [53], com o emprego do equipamento Fischerscope, modelo HM 2000, usando a carga de 150 N e o tempo de 10 s. O equipamento fornece também os valores convertidos em escala Vickers (HV).

Nas amostras da fusão #10 foram realizadas medições de dureza ao longo da seção transversal e longitudinal após a laminação, a fim de verificar a ocorrência da anisotropia da dureza devido à conformação.

Objetivando caracterizar o Zircaloy-4 da barra original, da qual são usinados os tampões do *cladding* (*end-caps*), uma amostra utilizada pela INB foi analisada por microscopia óptica, espectrometria de fluorescência de raios X e dureza. Além disso, realizou-se também a caracterização microestrutural dos cavacos do padrão CRM 098 [51].

4.5.4 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Ultima-IV com goniômetro de geometria teta-teta de raio 285 mm, monocromador de grafite pirolítico, detetor de cintilação, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ à tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Para a análise por difração de raios X, tanto as amostras obtidas por fusão como as obtidas por sinterização foram preparadas por lixamento das superfícies até a grana 1200.

Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação das fases cristalinas presentes, através do programa *Crystallographyca Search-Match* [54], 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/ICDD) [55].

As fases identificadas em cada difratograma foram ajustadas e refinadas através do programa *PowderCell 2.3* [56]. Este programa permite o ajuste do padrão de difração medido a um padrão calculado a partir da estrutura da fase cristalina. Pelo refinamento é possível obter, dentre outros dados, os

parâmetros de rede da fase refinada e uma estimativa da proporção de fases, quando a amostra é multifásica.

4.5.5 Tamanho das partículas

Com o objetivo de verificar a influência do tamanho das partículas do pó de hidreto de zircônio no processo de sinterização, após as moagens nos tempos de 30, 45 e 60 min, foram realizados ensaios para determinação dos tamanhos dessas partículas e sua distribuição, por meio da técnica de difração a laser com um analisador Cilas modelo 1064, usando como dispersante o pirofosfato de sódio. Nesse ensaio são determinados o tamanho médio e a frequência cumulativa da distribuição de tamanhos $d_{50\%}$. O tamanho médio corresponde à média do tamanho das partículas e o valor $d_{50\%}$ indica o valor médio da distribuição cumulativa do tamanho das partículas, ou seja, que metade das partículas tem diâmetro menor que $d_{50\%}$.

4.5.6 Densidade real das amostras sinterizadas

A densidade real das amostras sinterizadas foi avaliada através da técnica de picnometria a gás He, que mede o volume real do material, utilizando-se o equipamento Quantachrome modelo Ultrapycnometer 1000.

5 RESULTADOS

5.1 Estudo do lingote fundido em VAR com eletrodo consumível

5.1.1 Análise química

São relacionados na TAB. 12 os teores dos principais elementos do Zircaloy-4 fundido em VAR com eletrodo consumível [50], o qual originou as amostras com corte longitudinal (LQ) e transversal (TR). Estão incluídos na tabela os valores especificados para as ligas Zircaloy-2 e Zircaloy-4, com o objetivo de compará-los com os valores encontrados nas amostras.

TABELA 12 - Resultados de análise química das seções longitudinal e transversal do lingote fundido em VAR com eletrodo consumível.

Elemento (% massa)	Amostra LQ	Amostra TR	Especificação Zircaloy-2 [6]	Especificação Zircaloy-4 [6]
Zr	97,530	97,790	Balanço	Balanço
Sn	1,740	1,600	1,20–1,70	1,20-1,70
Fe	0,283	0,292	0,07–0,20	0,18-0,24
Cr	0,240	0,157	0,05-0,15	0,07-0,13
Ni	0,061	0,052	0,03-0,08	-
Cu	0,043	0,028	-	-
Hf	0,096	0,082	< 0,1	< 0,1

5.1.2- Metalografia

A micrografia óptica da amostra do corte longitudinal do lingote obtido na fusão em VAR com eletrodo consumível está mostrada na FIG. 36.

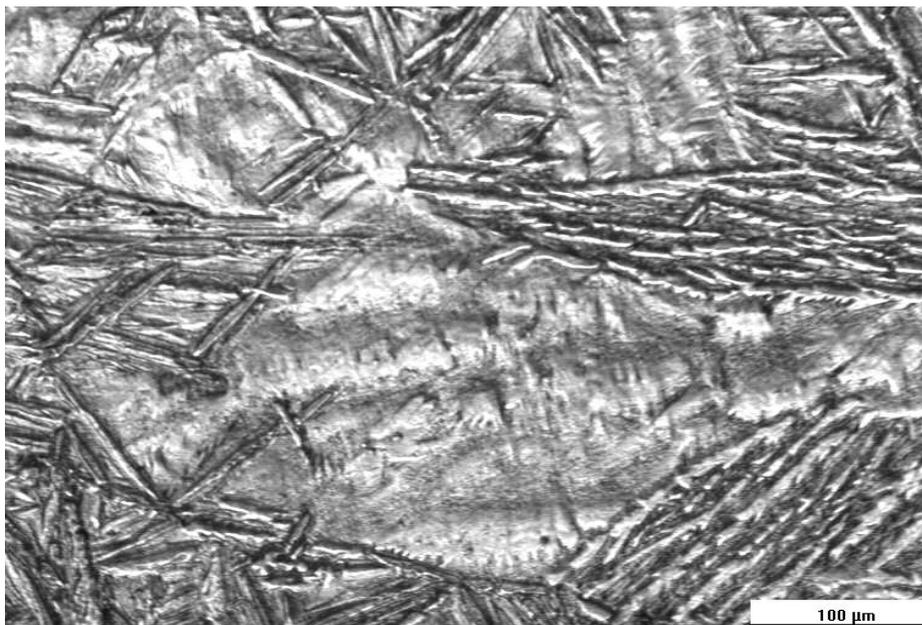


FIGURA 36 - Microscopia óptica da amostra do Zircaloy-4 fundido no forno VAR com eletrodo consumível (seção longitudinal). Pode-se observar lamelas paralelas da fase α da morfologia de *Widmanstätten*. Ataque: 45% HNO₃ + 45% H₂O₂ + 10% HF.

Na FIG. 37 é apresentada a micrografia do mesmo material na seção transversal, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

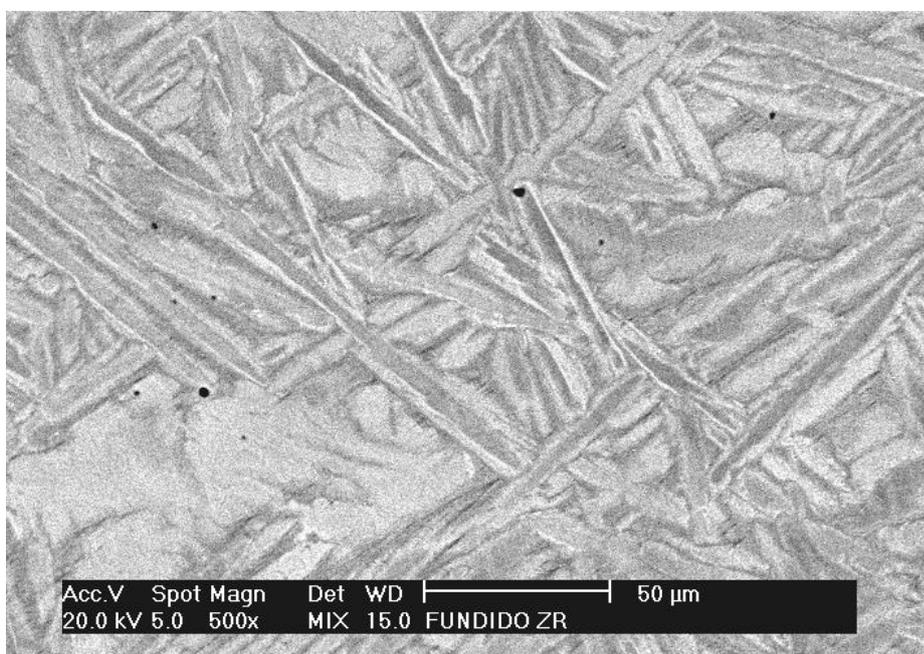


FIGURA 37 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da amostra do Zircaloy-4 fundido no forno VAR com eletrodo consumível (sentido transversal), onde predominam características de microestrutura com morfologia *basketweave*. Ataque: 45% HNO₃ + 45% H₂O₂ + 10% HF.

5.2 Fusão dos cavacos de Zircaloy-4

5.2.1 Resultados das fusões nos fornos dos laboratórios do CCTM e do LMM

Barras fundidas. Pode-se verificar na FIG. 38 o aspecto das amostras de Zircaloy-4 obtidas nas fusões #4 e #5 realizadas nos equipamentos do CCTM e do LMM.

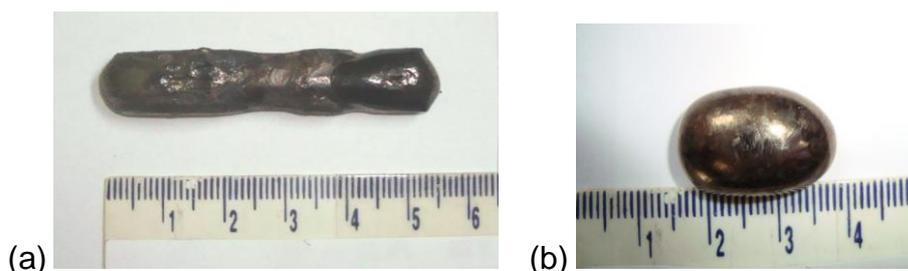


FIGURA 38 – a) Barra fundida no forno de fusão a arco elétrico do CCTM; b) amostra fundida no LMM.

Na FIG. 39 mostra-se as quatro barras fundidas Zircaloy-4, as quais foram utilizadas no tratamento termo-mecânico.



FIGURA 39 – Quatro barras de Zircaloy-4 obtidas na fusão #10 para tratamento térmico e laminação, apresentando aspecto uniforme e ausência de oxidação na superfície.

Laminação a quente. Após a laminação a quente as barras tiveram uma redução percentual na espessura de 27% e 32% nas amostras 10.1 e 10.2, respectivamente, cujos aspectos podem ser observados na FIG. 40.



FIGURA 40 – Amostras 10.1 e 10.2 após a laminação a quente.

Em relação à amostra 10.3, aquecida a 1050 °C, esta não pode ser laminada, pois oxidou-se completamente devido a uma reação entre o Zircaloy e o cobre do encapsulamento, como pode ser verificado na FIG. 41.



FIGURA 41 – Situação da amostra 10.3 após o aquecimento.

Laminação a frio. Para a laminação a frio da amostra 10.4 foram dados 9 passes, com redução de 2% em cada passe. Durante a última redução a barra apresentou uma fratura longitudinal, apresentada na FIG. 42, e o ciclo de passes foi interrompido. A redução percentual total implementada foi de 20%.



FIGURA 42 – Amostra 10.4 após a laminação a frio, onde pode-se notar a fratura longitudinal.

5.2.2 Análise química

Na TAB. 13 são apresentados os valores da especificação para o Zircaloy-4, os valores certificados do padrão CRM 098 [51] e os valores determinados por fluorescência de raios X para o padrão CRM 098 e para os cavacos de Zircaloy-4 do primeiro fornecimento da INB. Os valores certificados e medidos do padrão CRM 098 foram usados para a calibração do método.

TABELA 13 - Análise química do Zircaloy-4 (1º fornecimento INB) e do padrão.

Elem.	Zry-4 Especific. [6]	CRM 098 Valores certificados	CRM 098 Valores determ. M±U - (N=3)	Zry-4 INB Valores determ. M±U - (N=3)
(% massa)				
Cr	0,07-0,13	0,0906±0,009	0,088±0,003	0,080±0,010
Fe	0,18-0,24	0,2143±0,002	0,210±0,006	0,213±0,036
Sn	1,2-1,7	1,460±0,009	1,42±0,15	1,246±0,102
Zr		-	98,30±0,15	98,43±0,06
(ppm)				
Al	< 75	-	25±1	26±2
Ca	< 30	-	8±3	7±2
Cu	< 50	-	23±2	5±3
Hf	< 100	77,6±3,0	75,5±6,8	48,2±5,9
Mg	< 20	-	10±1	11±1
Mn	< 50	-	10±1	11±2
Ni	< 70	-	4±4	39±2
Nb	< 100	-	20±1	32±1
Si	< 120	-	50±1	50±1

Legenda: M- média; u- incerteza; N- nº repetições.

Na TAB. 14 são mostrados os resultados das análises químicas dos principais elementos do Zircaloy-4 fundido no CCTM (amostras I1 e F1) com cavacos do primeiro fornecimento da INB.

Na TAB. 15 são apresentados os resultados de composição química determinados por fluorescência de raios X das amostras obtidas na fusão #6, para as amostras bruta de fusão, temperada e recozida.

TABELA 14 - Resultados das análises químicas do Zircaloy-4 (fusão #4), incluindo os valores certificados do padrão CRM 098 [51] e seus valores determinados.

	Cr (% massa)	Fe (% massa)	Sn (% massa)	Hf (ppm)
CRM 098 (Valores certificados)	0,0906±0,009	0,2143±0,002	1,460±0,009	77,6±3,0
CRM 098 (Valores determinados)	0,091±0,003	0,218±0,012	1,489±0,028	75,7±2,0
Valores de especificação Zry-4 [5]	0,07 – 0,13	0,18 – 0,24	1,2 – 1,7	< 100
Valores de especificação Zry-2 [5]	0,05 – 0,15	0,07 – 0,20	1,2 – 1,7	<100
Amostra F1	0,111±0,002	0,535±0,010	1,332±0,027	55,6±5,7
Amostra I1	0,397±0,005	5,516±0,043	1,224±0,032	60,0±5,7

TABELA 15 - Análise química do Zircaloy-4 obtido na fusão #6 no estado bruto de fusão, temperado e recozida e, para comparação, o valor de especificação.

Elem.	6ª. Fbruta Valores Determ. M±U - (N=3)	6ª. Ftemp. Valores Determ. M±U - (N=3)	6ª. Flenta Valores Determ. M±U - (N=3)	Zry-4 Especific. [6]
(% massa)				
Cr	0,066±0,003	0,063±0,003	0,120±0,010	0,07-0,13
Fe	0,340±0,030	0,380±0,030	0,378±0,030	0,18–0,24
Sn	1,110±0,030	1,090±0,100	1,110±0,030	1,2–1,7
Zr	98,45±0,010	98,44±0,010	98,37±0,010	
(ppm)				
Al	24±1	24±1	24±2	< 75
Ca	7±3	8±3	9±2	< 30
Cu	1±1	23±2	2±2	< 50
Hf	29±5	68±4	27±2	< 100
Mg	10±1	10±1	10±1	< 20
Mn	22±2	9±1	9±1	< 50
Ni	31±2	46±3	29±2	< 70
Nb	33±2	31±2	31±1	< 100
Si	49±2	49±2	49±2	< 120

Legenda: 6ª. Fbruta- bruta de fusão; 6ª.Ftemp.- temperada; 6ª. Flenta- resfriamento lento (fusão #6). N- nº repetições; M- média; u- incerteza.

Na TAB. 16 são mostrados os resultados de análise de gases (H, N, O) e carbono determinados por combustão direta para o padrão CRM 098 [51], para

os cavacos da primeira remessa da INB, para a amostra da fusão #7 e, para comparação, os valores especificados pela ASTM [6].

TABELA 16 – Resultado de análise química de gases e C do Zircaloy-4 da fusão #7, cavacos e padrão CRM 098.

Amostra	H (ppm)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)
CRM 098 (Val. determ.)	9,30 ± 0,05	8 ± 2	1725 ± 7	190 ± 10
Zry-4 Cavacos	66 ± 10	5 ± 1	1393 ± 87	230 ± 20
Zry-4 Fusão #7	393 ± 3	1560 ± 1	5040 ± 14	3360 ± 460
Zry-4 ASTM B351	Máx. 25	Máx. 80	Não espec.	Máx. 270

Na TAB. 17 são apresentados os resultados de análise de H e N determinados mediante a técnica de fusão nas amostras da fusão #10, com cavacos da segunda remessa da INB. Também consta da tabela a determinação desses elementos da barra original, da qual os cavacos são produzidos.

TABELA 17 – Resultado da análise química de gases do Zircaloy-4: barra INB, cavacos da 2ª remessa da INB, fusão #10 e especificação ASTM [6].

Amostra	H (ppm)	N (ppm)
Barra INB	7 ± 1	8 ± 3
Cavacos	20 ± 1	18 ± 1
Fusão #10	18 ± 1	7 ± 2
ASTM B351	Máx. 25	Máx. 80

5.2.3 Metalografia

Tratamentos térmicos – fusão #4. As micrografias das amostras da fusão #4 submetidas aos tratamentos térmicos a 800 °C e 900 °C são mostradas nas FIG. 43 a 45, onde pode-se comparar as microestruturas antes e após os tratamentos.

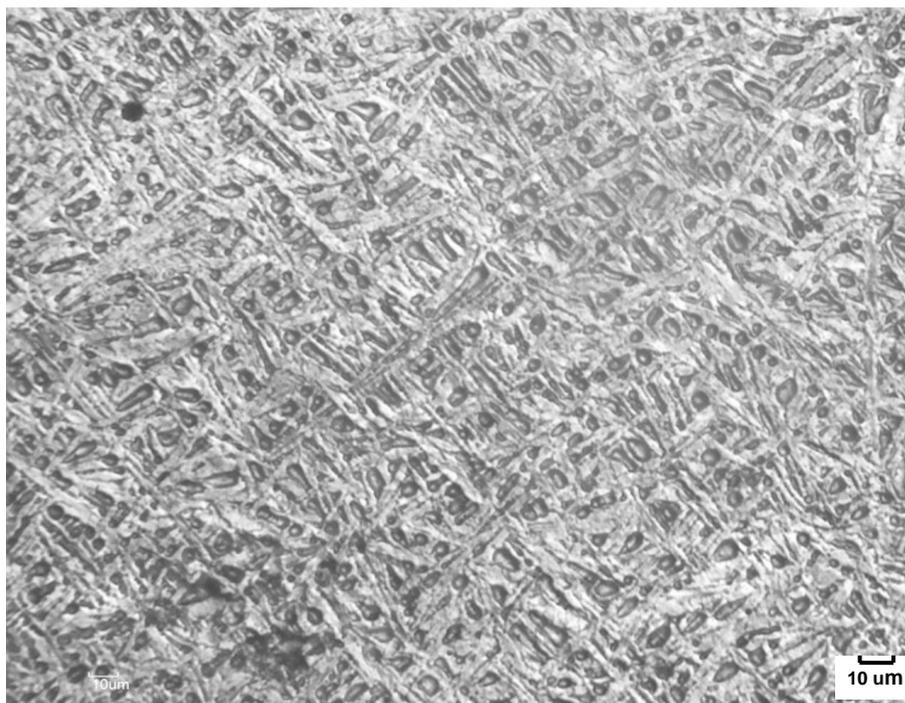


FIGURA 43 – Microscopia óptica da amostra da fusão #4 antes do tratamento térmico, contendo agulhas da fase α dispostas numa morfologia do tipo *basketweave*. Polimento e ataque eletrolítico em ácido perclórico 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10.



FIGURA 44 – Microscopia óptica da amostra da fusão #4 após o tratamento térmico (800 °C/1 h), contendo agulhas da fase α dispostas numa morfologia do tipo *basketweave*. Polimento e ataque eletrolítico em ácido perclórico 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10.

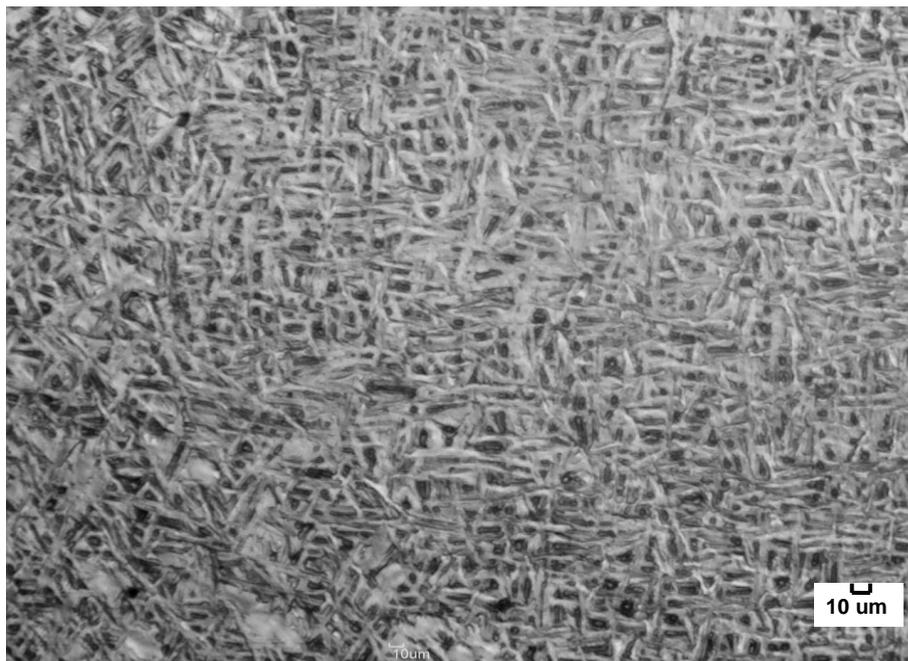


FIGURA 45 – Microscopia óptica de outra amostra da fusão #4 após o tratamento térmico (900 °C/0,5 h), onde as agulhas da fase α tem características de microestrutura martensítica. Polimento e ataque eletrolítico em ácido perclórico 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10.

Fusão #4 - sem tratamento térmico. Nas FIG. 46 e 47 são mostradas as microestruturas das seções transversais do lado inicial (I1) e final (F1) da barra fundida de Zircaloy-4 (fusão #4).

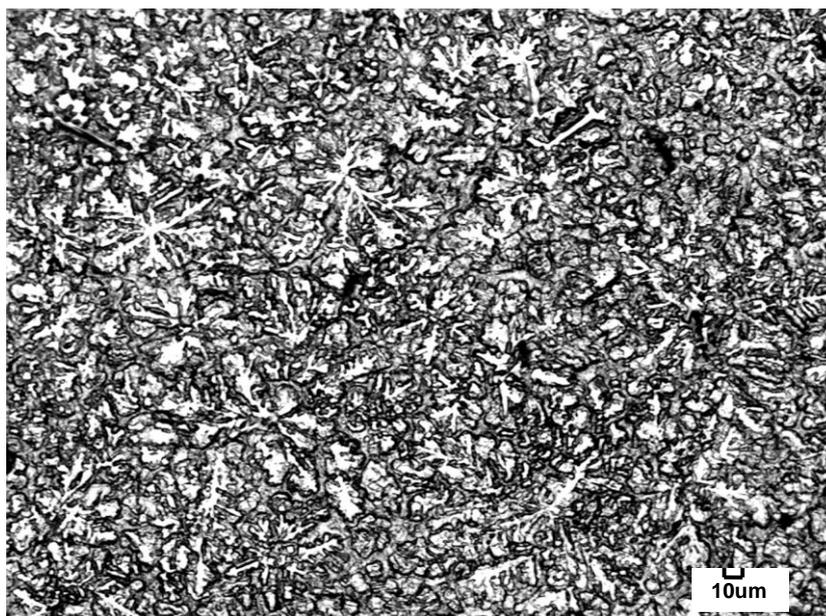


FIGURA 46 – Microscopia óptica da barra fundida do Zircaloy-4: lado inicial da barra (amostra I2), com características de microestrutura bruta de fusão dendrítica. Polimento e ataque eletrolítico em ácido perclórico 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10.



FIGURA 47 – Microscopia óptica da barra fundida do Zircaloy-4: lado final da barra (amostra F2), apresentando características morfológicas de microestruturas *Widmanstätten* do tipo *basketweave*. Polimento e ataque eletrolítico em ácido perclórico 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10.

Tratamentos térmicos – fusão #6. Nas FIG. 48 e 49 são apresentadas as micrografias ópticas das amostras da fusão #6 no estado bruto de fusão. Nas FIG. 50 e 51 são apresentadas as micrografias ópticas das amostras da mesma fusão, submetidas ao tratamento térmico indicado na TAB. 10.

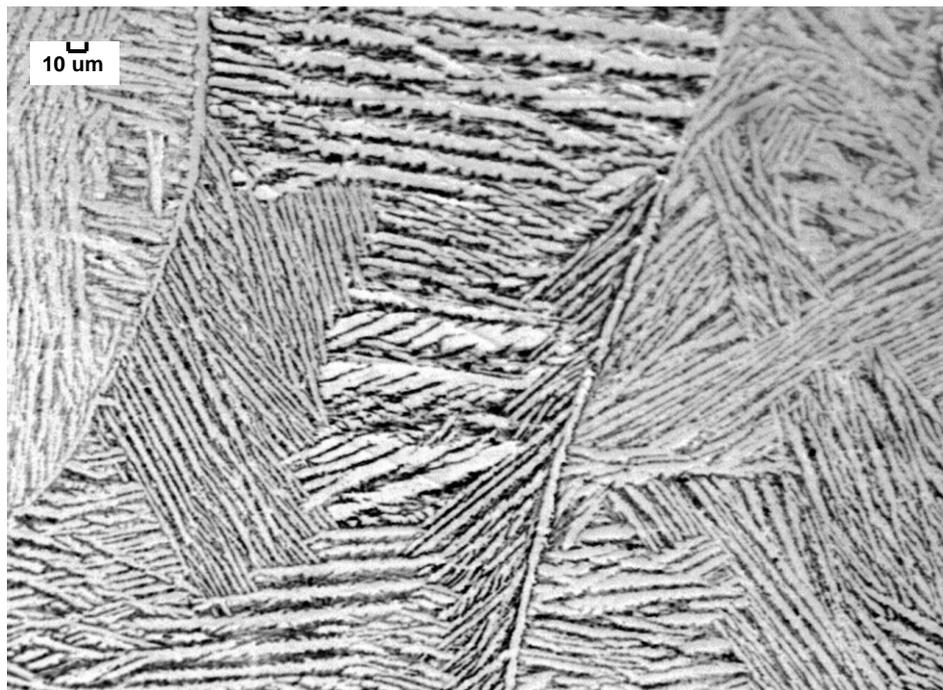


FIGURA 48 - Microscopia óptica da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico, onde pode-se observar ripas da fase α paralelas. Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

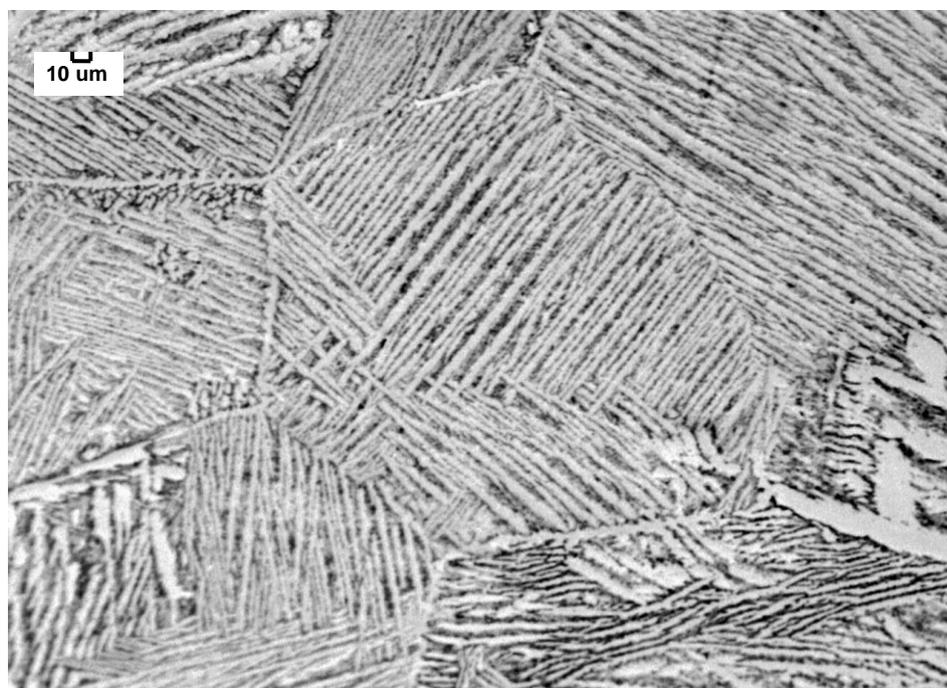


FIGURA 49 - Microscopia óptica de outra região da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico, com diferente disposição das ripas da fase α paralelas. Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

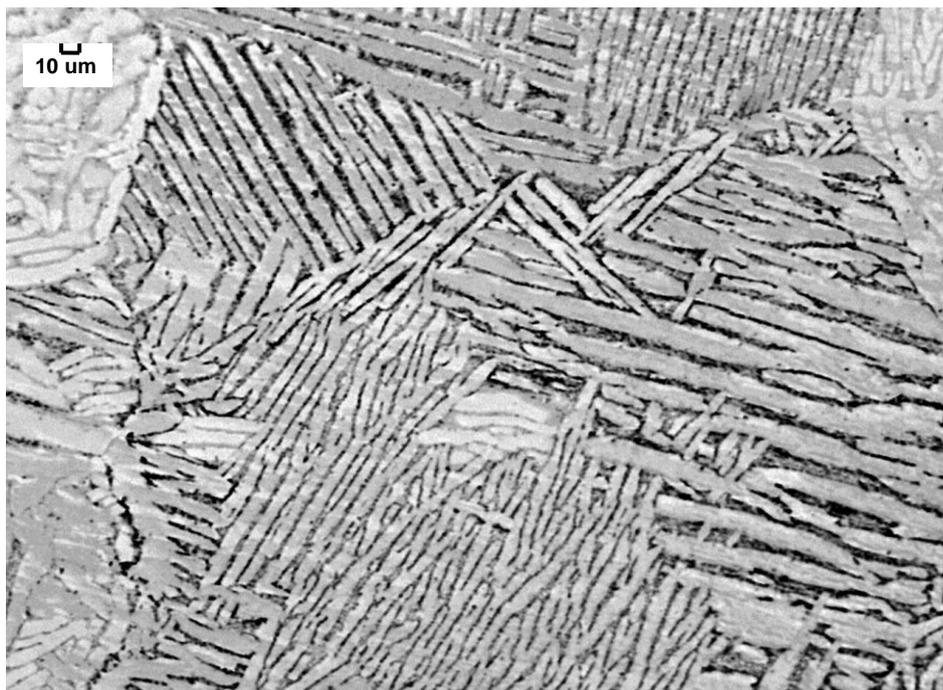


FIGURA 50 - Microscopia óptica da amostra da fusão #6 após tratamento térmico, com resfriamento lento, onde prepondera a fase α disposta de forma paralela. Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

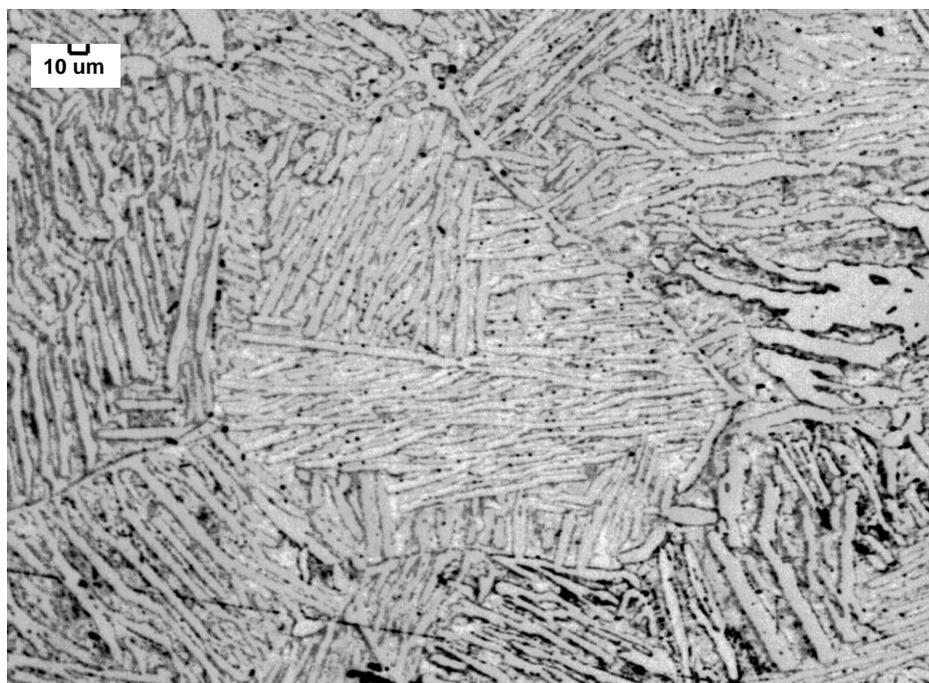


FIGURA 51 - Microscopia óptica da amostra da fusão #6 após tratamento térmico, com resfriamento brusco (têmpera), notando-se a disposição da fase α em uma matriz de fase β . Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

Tratamentos termo-mecânicos – amostras da fusão #10. Nas FIG. 52 a 54 são apresentadas as micrografias ópticas de três amostras aquecidas segundo as temperaturas e laminações indicadas na TAB. 10.



FIGURA 52 - Microscopia óptica da amostra 10.1 (fusão #10) após o tratamento termo-mecânico a 850 °C e laminação a **quente**, com morfologia característica de estrutura *Widmanstätten* da forma *basketweave*. Ataque: 50% H₂O₂ + 25% HNO₃ + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

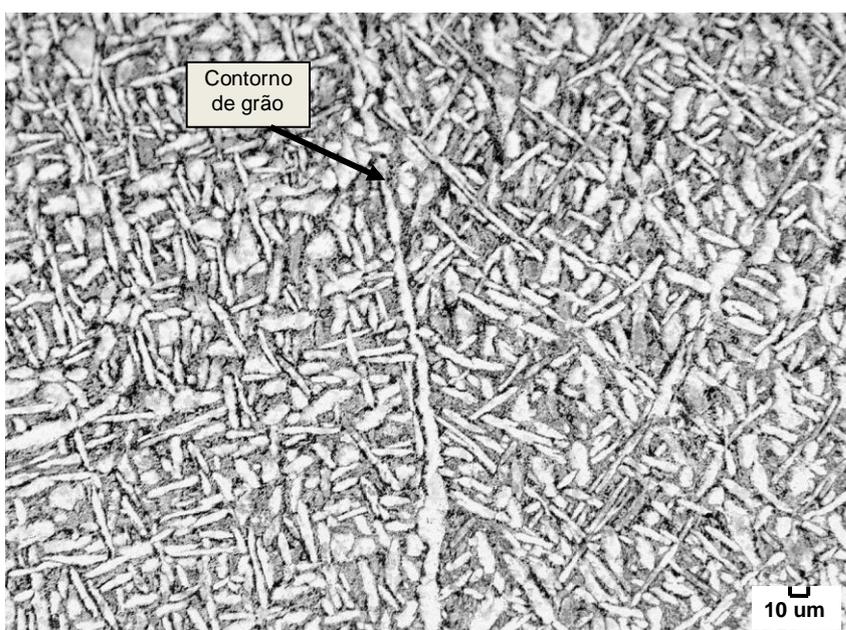


FIGURA 53 - Microscopia óptica da amostra 10.2 (fusão #10) após o tratamento termo-mecânico a 950 °C e laminação a **quente**, com morfologia típica de estrutura *Widmanstätten* da forma *basketweave*. Ataque: 50% H₂O₂ + 25% HNO₃ + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.



FIGURA 54 - Microscopia óptica da amostra 10.4 (fusão #10) após o tratamento térmico a 910 °C e laminação a **frio**, apresentando microestrutura típica de *Widmanstätten* da forma *basketweave*. Ataque: 50% H₂O₂ + 25% HNO₃ + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

Nas FIG. 55 e 56 são apresentadas uma micrografia e o espectro elementar dos principais elementos do Zircaloy, respectivamente, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com EDS.

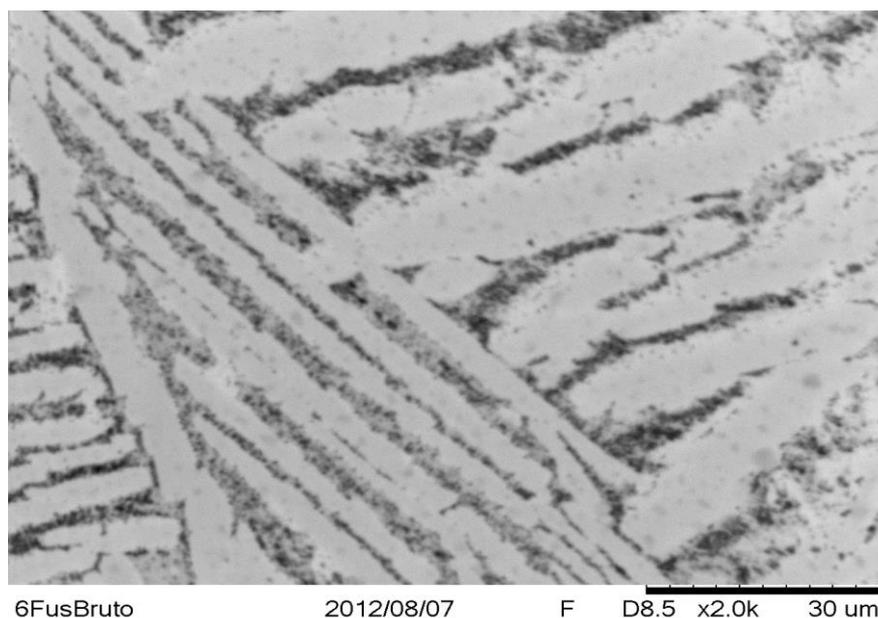


FIGURA 55 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico, mostrando a disposição paralela das ripas da fase β . Ataque: 50% H₂O₂ + 25% HNO₃ + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

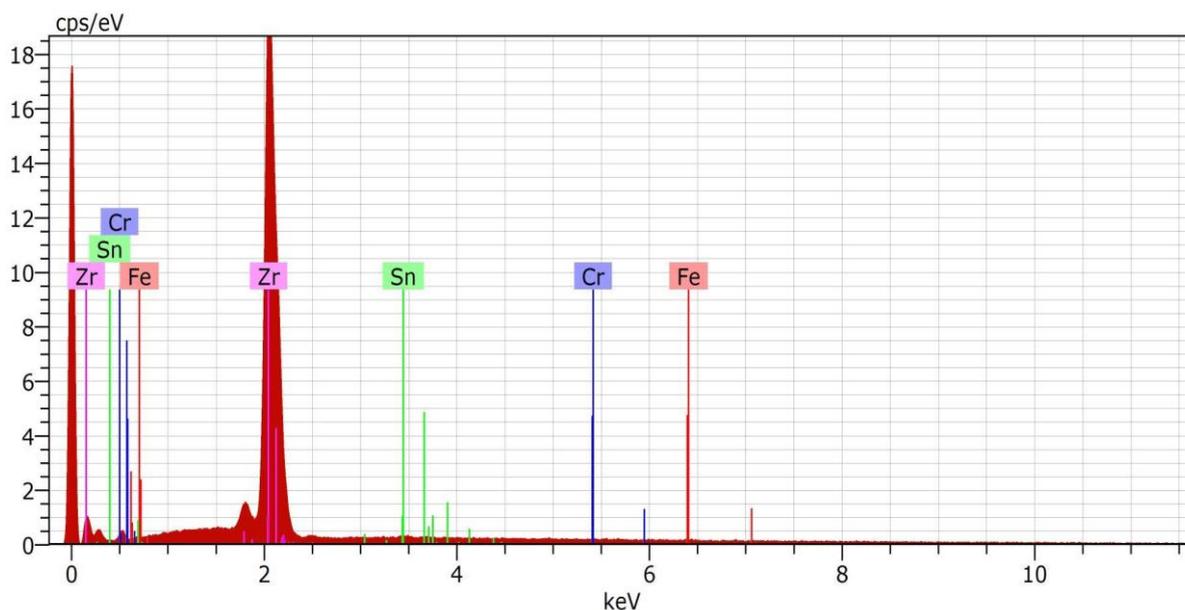


FIGURA 56 - Espectro de EDS dos principais elementos do Zircaloy obtido na região da micrografia da FIG. 55.

Nas FIG. 57 a 59 são apresentadas as micrografias ópticas da barra de Zircaloy-4, da qual são usinados os tampões para o tubo do encamisamento e dos cavacos do padrão CRM-098 [51], respectivamente.



FIGURA 57 - Microscopia óptica da amostra da barra de Zircaloy-4, onde pode-se observar a estrutura equiaxial fina de fase α . Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

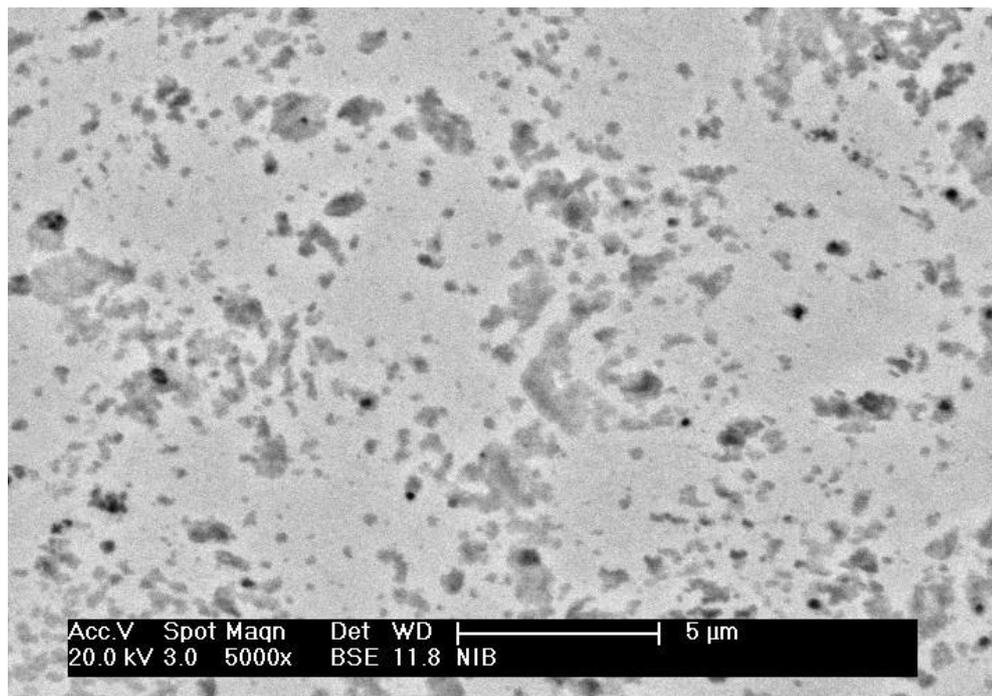


FIGURA 58 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra da barra de Zircaloy-4, com um detalhamento maior da estrutura equiaxial de fase α . Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

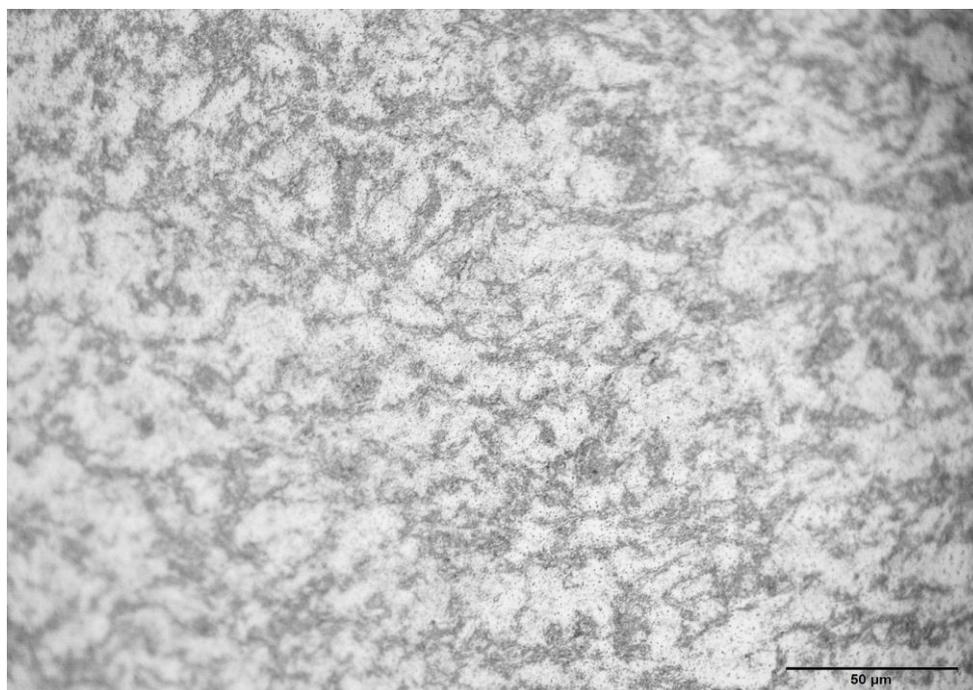


FIGURA 59 - Microscopia óptica dos cavacos do padrão CRM-098 [51], a qual exibe uma estrutura equiaxial fina de fase α . Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

5.2.4 Dureza

Na TAB. 18 tem-se os resultados da dureza Rockwell B da barra da fusão #4. As amostras I2 e F2 foram retiradas das extremidades do início e final da fusão. As amostras 1, 2 e 3 referem-se aos tratamentos térmicos realizados nas condições mencionadas na TAB.10, onde A significa antes e D depois do tratamento térmico.

TABELA 18 - Valores de dureza das amostras fundidas (fusão #4) e das amostras com tratamento térmico.

Amostra	I2	F2	1A	1D	2A	2D	3A	3D
Dureza (HR _B)	109,5±1,0	102±0,5	97,5±1,5	99,7±1,6	97,5±1,0	96,7±1,6	96,7±2,2	94,7±4,5

Na TAB. 19 são mostrados os valores de dureza Martens (HM) e Vickers (HV) apresentados pelas amostras da fusão #6.

Na TAB. 20 são apresentados os valores de dureza Rockwell B medidos nas amostras da fusão #10, depois do tratamento termo-mecânico. A fim de conhecer a evolução da dureza com o tratamento termo-mecânico, foi medida a dureza da amostra 10.4 antes da laminação e tomada como referência para as amostras 10.1 e 10.2.

TABELA 19 – Valores de dureza HM e HV das amostras da fusão #6 medidos na matriz e na lamela da microestrutura.

Amostra	Bruta fusão		Resfr. lento		Temperada	
Região	Matriz	Lamela	Matriz	Lamela	Matriz	Lamela
Dureza (HM)	3166±464	3567±404	2598±257	4128±157	3181±285	3810±714
Dureza (HV)	424±76	493±71	330±39	591±29	422±47	545±137

TABELA 20 - Valores de dureza HR_B das amostras da fusão #10 medidos antes e após a laminação, nas suas direções transversal e longitudinal.

Amostra	10.1	10.2	10.4
Antes da laminação (HR_B)	93,0 ± 0,5	93,0 ± 0,5	93,0 ± 0,5
Laminação – transversal (HR_B)	103,3 ± 0,4	89,7 ± 4,4	96,4 ± 2,3
Laminação – longitudinal (HR_B)	105,7 ± 0,5	92,8 ± 0,7	98,2 ± 0,2

5.2.5 Difração de raios X

Na FIG. 60 é apresentado o difratograma de raios X dos cavacos fornecidos pela INB, enquanto que na FIG. 61 tem-se o difratograma da amostra F3 (fusão #4) plotado com os dados ajustados utilizando o programa *Powder Cell*. Além da identificação das fases, o ajuste também fornece os índices dos planos difratados e os valores dos parâmetros de rede.

Na FIG. 62 são apresentados os difratogramas das amostras de cavacos, de uma barra da qual eles são gerados e de uma amostra fundida no LMM, os quais foram graficados juntos para facilitar a comparação entre os difratogramas.

Na FIG. 63 é apresentado o resultado da difração de raios X da amostra da fusão #6 com tratamento térmico e resfriamento lento, podendo-se notar a presença de um óxido.

Na FIG. 64 foi aplicado o mesmo procedimento da FIG. 62, a fim de comparar os difratogramas das amostras da fusão #6 submetidas aos diferentes tratamentos térmicos.

O difratograma da FIG. 65, referente à amostra da fusão #6 tratada termicamente e com resfriamento brusco (temperada) foi ajustado da mesma forma que o da FIG. 60 e apresenta os índices dos planos e os parâmetros de rede.

Na FIG. 66 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras

da fusão #10 (10.1, 10.2 e 10.4 com tratamentos termo-mecânicos) plotados no mesmo gráfico, para comparação.

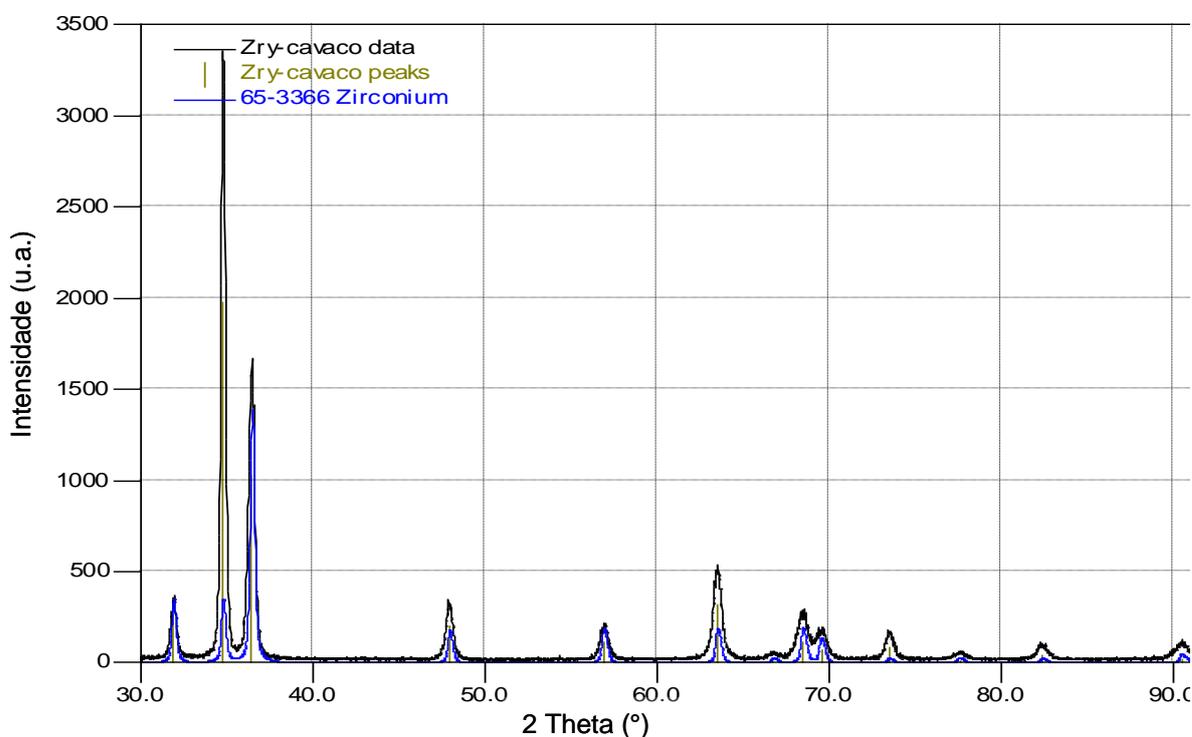


FIGURA 60 - Difratoograma de raios X dos cavacos de Zircaloy-4 usados nas fusões e sinterizações. Fase presente: Zr.

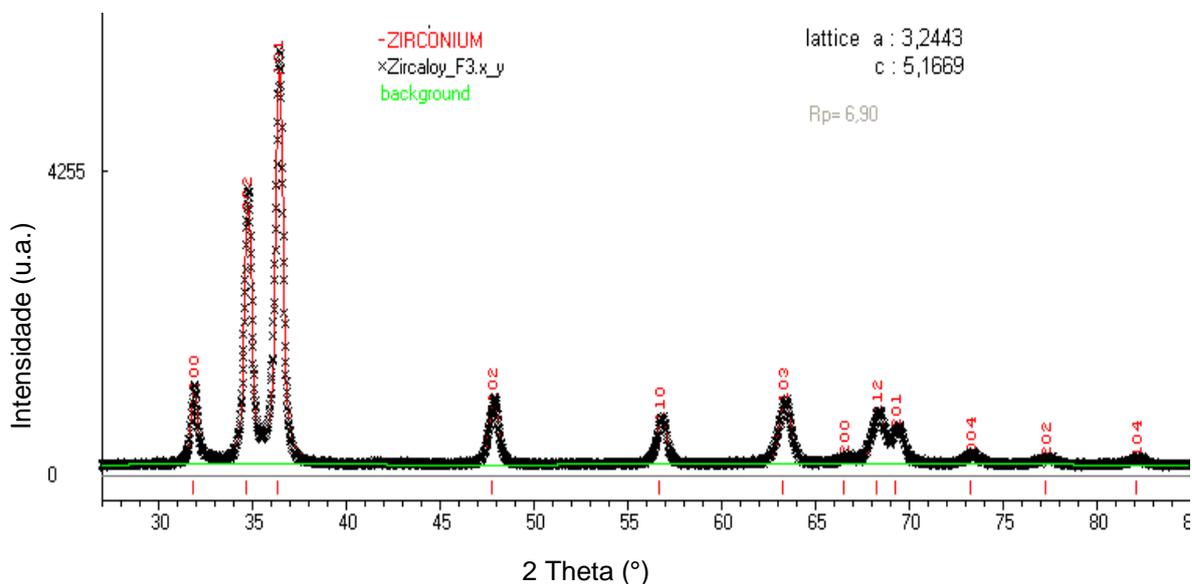


FIGURA 61 - Refinamento de dados de difração de raios X da amostra de Zircaloy-4 obtido por fusão a arco (fusão #4). Os parâmetros de rede ajustados e o resíduo de refinamento são mostrados na figura, indicando-se a fase encontrada: Zr. Índices dos planos (picos da esquerda para direita): 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202 e 104.

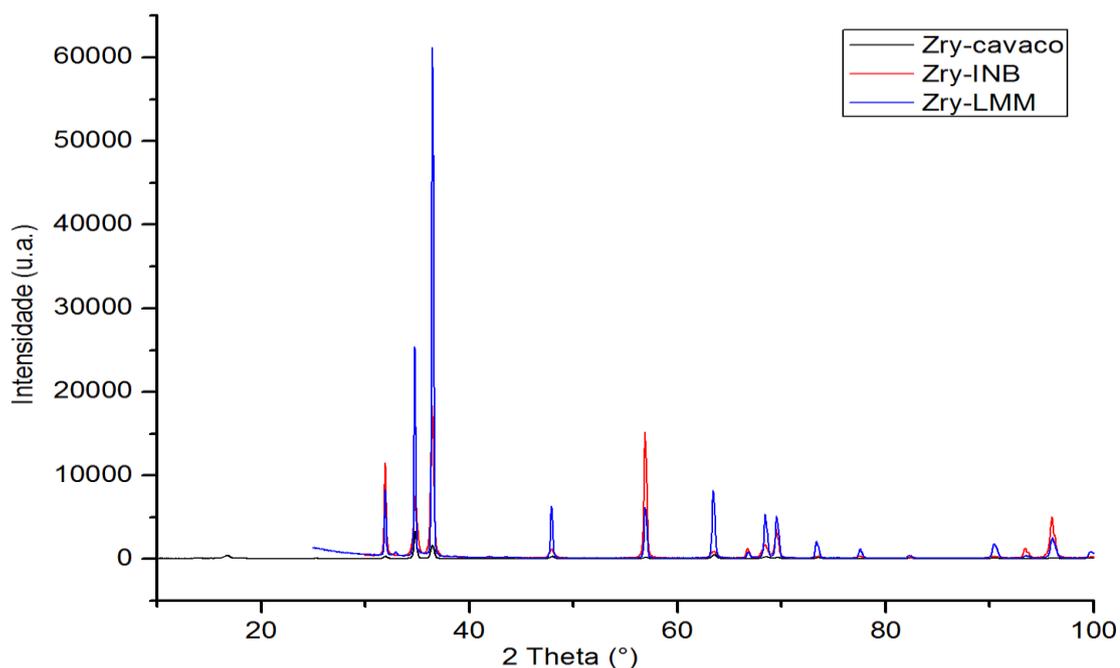


FIGURA 62 - Sobreposição dos difratogramas de Zircaloy-4 nas formas: cavaco, barra cilíndrica da INB e fundido no laboratório LMM (fusão #6).

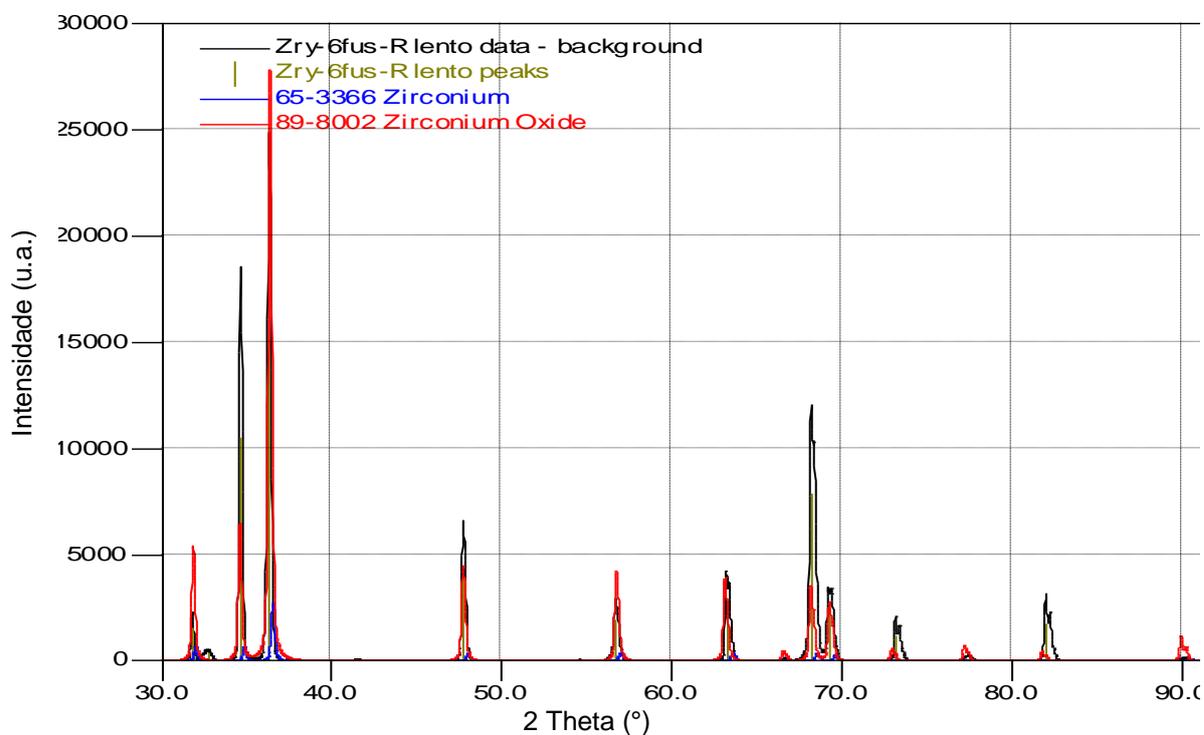


FIGURA 63 - Difratograma de raios X da amostra de Zircaloy-4 da fusão #6 com tratamento térmico com resfriamento lento, onde são identificadas as fases Zr e Zr_3O .

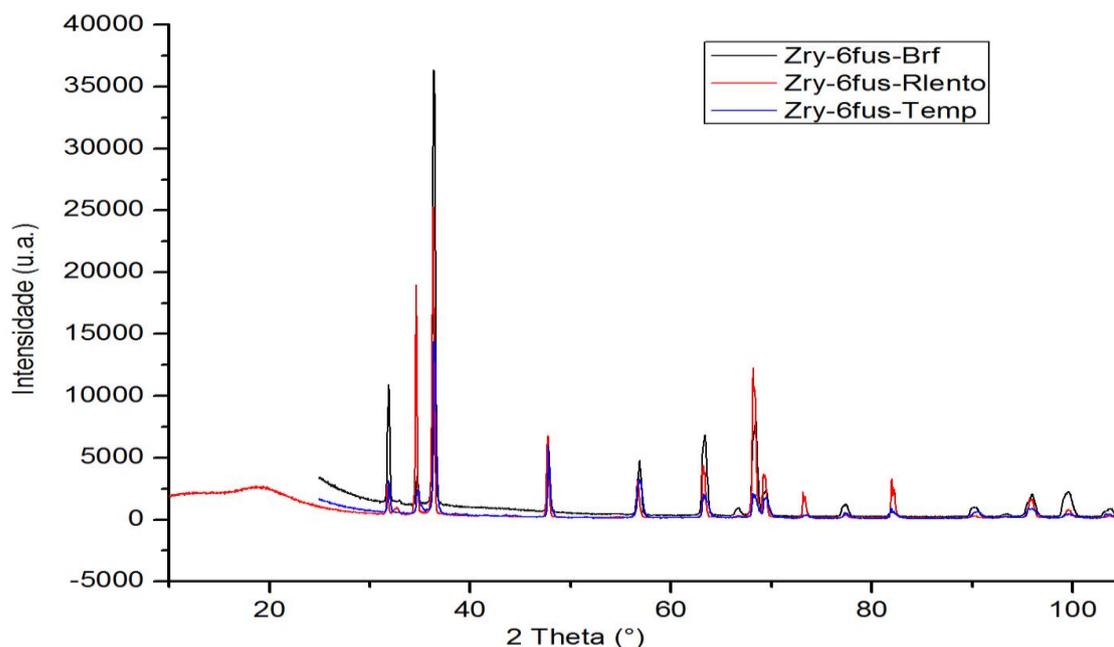


FIGURA 64 - Difratomogramas das amostras da fusão #6 reunidos na mesma figura, onde constam as curvas das amostras bruta de fusão, resfriada lentamente e a temperada.

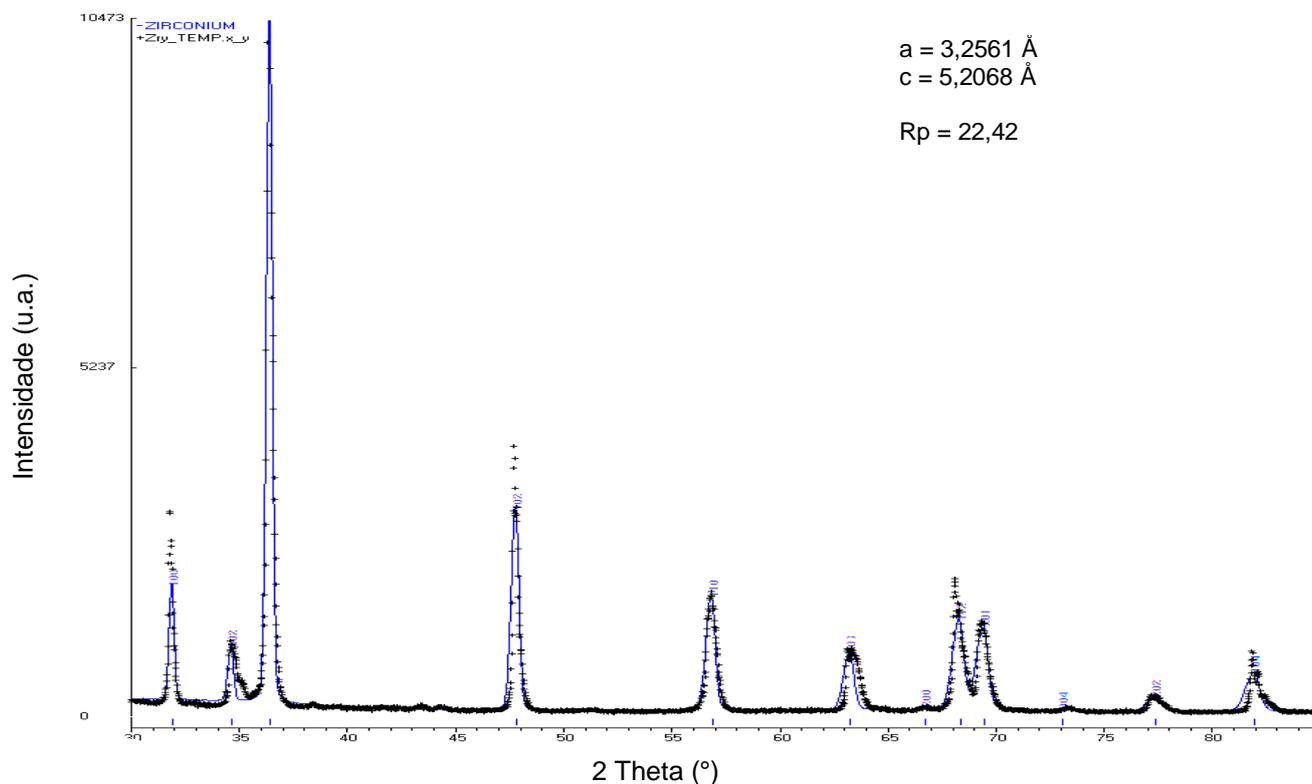


FIGURA 65 - Refinamento de dados de difração de raios X da amostra de Zircaloy-4 com tratamento térmico e resfriamento brusco (fusão #6). Os parâmetros de rede refinados e resíduos de refinamento são mostrados na figura. Índices dos planos (picos da esquerda para direita): 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 e 201.

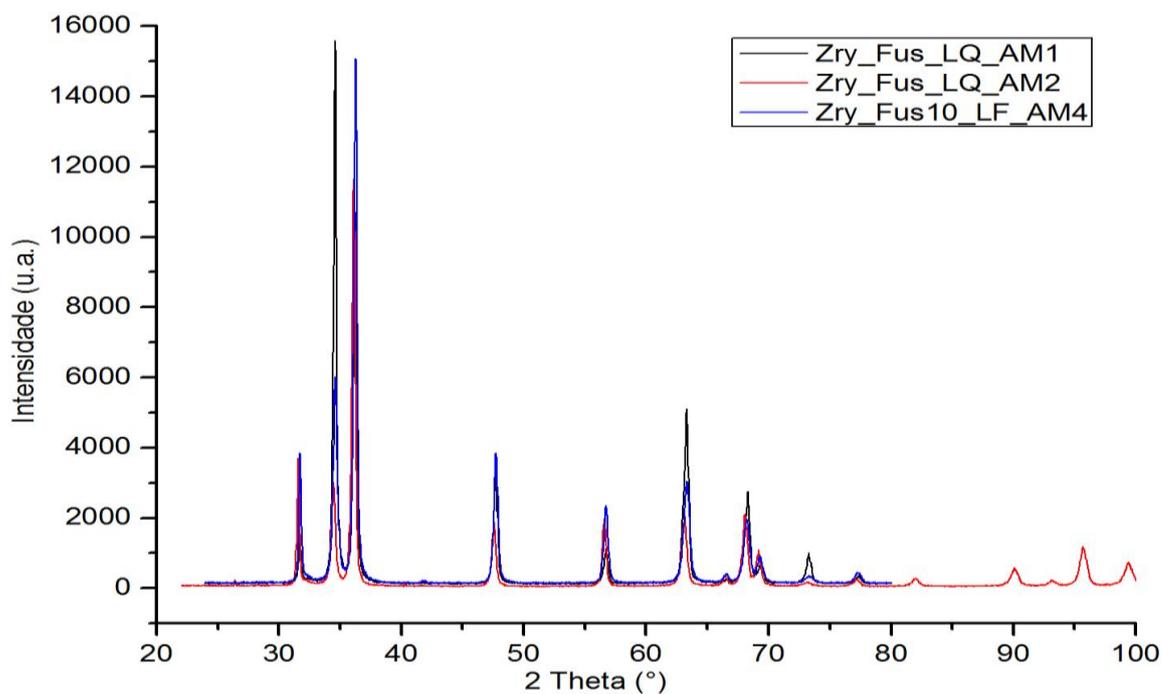


FIGURA 66 - Sobreposição dos difratogramas de raios X das amostras de Zircaloy-4 (fusão #10) laminadas. AM1 = amostra 10.1 laminada a quente; AM2 = amostra 10.2 laminada a quente; AM4 = amostra 10.4 laminada a frio.

5.3 Sinterização do Zircaloy-4

5.3.1 Resultados das sinterizações

Na FIG. 67 são apresentadas as amostras obtidas nas sinterizações #2 e #3. A amostra desta última foi realizada no formato quase final (*near net shape*) do tampão.

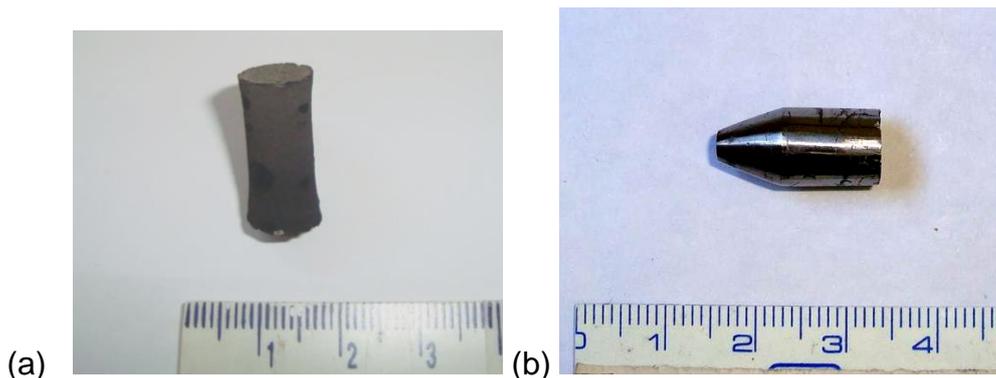


FIGURA 67 - Amostras das sinterizações: (a) sinterização #2 e (b) sinterização #3, na geometria quase final do tampão.

5.3.2 Teste de hidratação e desidratação

Conforme citado no item 4.3.2, foi realizado um estudo sobre a cinética de hidratação e desidratação dos cavacos de Zircaloy. Na FIG. 68 são apresentadas as curvas de temperatura (cor magenta) e pressão (azul) em função do tempo na etapa de hidratação do Zircaloy. Na FIG. 69 são mostradas as curvas de temperatura (vermelho) e pressão (preto) em função do tempo na etapa de desidratação do hidreto.

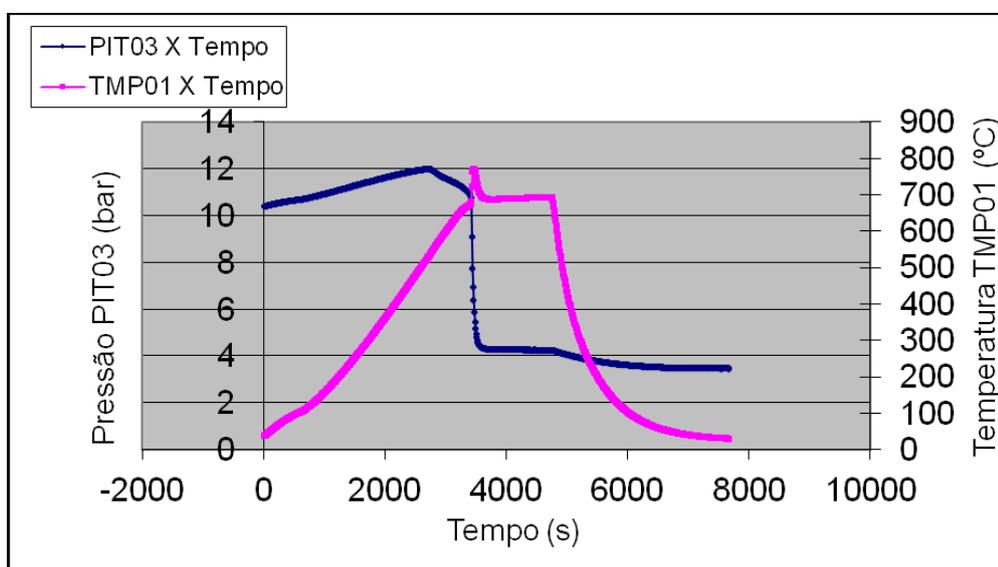


FIGURA 68 – Curvas de temperatura e pressão em função do tempo durante a etapa de hidratação. Pressurização do sistema no início do teste com H_2 a 10,5 bar.

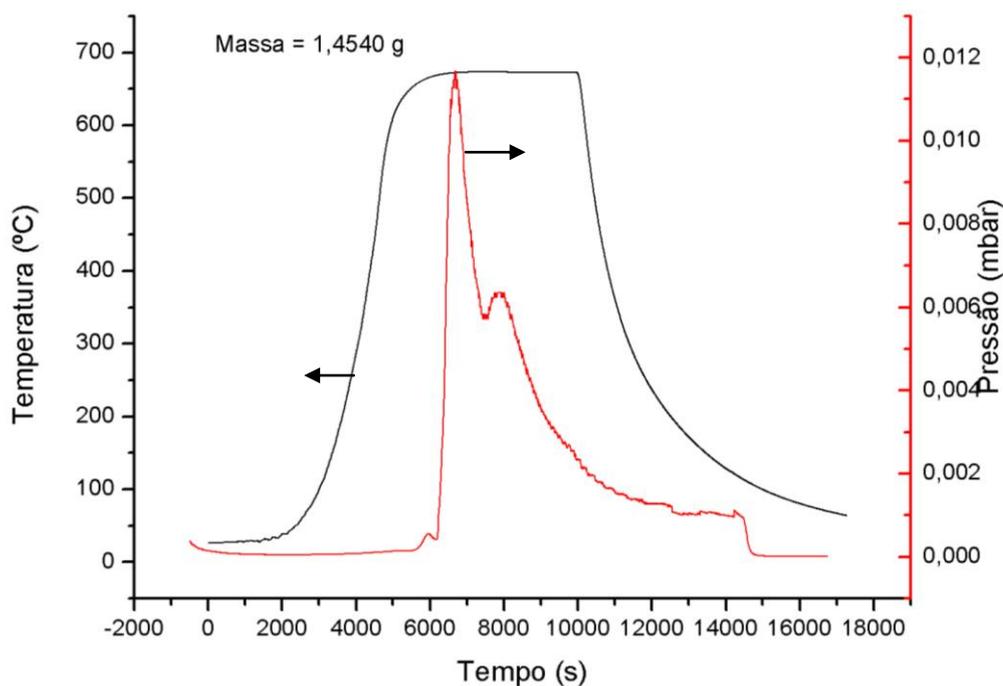


FIGURA 69 – Curvas de temperatura e pressão em função do tempo durante a etapa de desidratação.

5.3.3 Análise química

A TAB. 21 contém os valores determinados, por fluorescência de raios X, dos principais elementos da amostra obtida na sinterização #1, juntamente com os valores certificados e determinados do padrão CRM 098 e a especificação ASTM. A TAB. 22 contém as determinações da amostra da sinterização #2 e os valores da especificação ASTM para comparação.

TABELA 21 - Análise química da amostra da sinterização #1 do Zircaloy-4, incluindo os valores certificados do padrão CRM 098 [44] e seus valores determinados.

	Cr (% massa)	Fe (% massa)	Sn (% massa)	Hf (ppm)
CRM 098 (Valores certificados)	0,0906±0,009	0,2143±0,002	1,460±0,009	77,6±3,0
CRM 098 (Valores determinados)	0,091±0,003	0,218±0,012	1,489±0,028	75,7±2,0
Valores de especificação Zry-4 [6]	0,07 – 0,13	0,18 – 0,24	1,2 – 1,7	< 100
Amostra Zr-SINT	0,070±0,002	0,293±0,012	1,295±0,043	58,5±2,7

TABELA 22 - Análise química da amostra da sinterização #2.

Elemento	Sinterização #2	Zry-4
	Valores determ. $M \pm U$ (N=3)	Especif. [6]
(% massa)		
Cr	0,085 \pm 0,006	0,07-0,13
Fe	0,267 \pm 0,030	0,18-0,24
Sn	1,18 \pm 0,04	1,2-1,7
Zr**	98,46 \pm 0,12	
(ppm)		
Al	24 \pm 2	< 75
Ca	7 \pm 3	< 30
Cu	5 \pm 2	< 50
Hf	55 \pm 3	< 100
Mg	10 \pm 1	< 20
Mn	9 \pm 1	< 50
Ni	27 \pm 2	< 70
Nb	50 \pm 1	< 100
Si	48 \pm 2	< 120

Legenda: M- média; U- incerteza; N- n^o repetições

Na TAB. 23 são mostrados os resultados de análise dos gases H, N, O e carbono para o padrão CRM 098 [51], para os cavacos, para a amostra da sinterização #2 e, para comparação, os valores especificados pela ASTM [6].

TABELA 23 – Resultado de análise química de gases e C do Zircaloy-4 da amostra da sinterização #2, cavacos e padrão CRM 098.

Amostra	H (ppm)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)
CRM 098 (Val. det.)	9,30 \pm 0,05	8 \pm 2	1725 \pm 7	190 \pm 10
Zry-4 Cavacos	66 \pm 10	5 \pm 1	1393 \pm 87	230 \pm 20
Zr-SINT2	242 \pm 5	7 \pm 2	13600 \pm 1131	2380 \pm 220
Zry-4 ASTM B351	Máx. 25	Máx. 80	Não espec.	Máx. 270

Apresenta-se na TAB. 24 os resultados de análise dos gases H, N e O determinados por meio de fusão nas amostras da sinterização #3, da barra de Zircaloy da INB e dos cavacos do 2^o fornecimento da INB. São apresentados também os valores da especificação da ASTM. Como nas especificações

consultadas não há menção ao teor máximo de oxigênio, é apresentada nessa tabela o valor recomendado por Northwood [15].

TABELA 24 – Resultado de análise química de gases da amostra da sinterização #3, da barra da INB e dos cavacos do 2º fornecimento da INB. São apresentados também os valores da especificação da ASTM e uma referência do teor de oxigênio encontrada na literatura.

Amostra	H (ppm)	N (ppm)	O (ppm)
Sinter. #3	4 ± 2	6 ± 3	898 ± 76
Barra INB	7 ± 1	8 ± 3	*
Cavacos	20 ± 1	18 ± 2	*
ASTM B351 [5]	Máx. 25	Máx. 80	Não espec.
Northwood [15]	-	-	Máx. 1400

'-' não especificado; '*' não medido

5.3.4 Metalografia

Nas FIG. 70 a 73 têm-se as microestruturas encontradas nas amostras das sinterizações #1, #2 e #3.

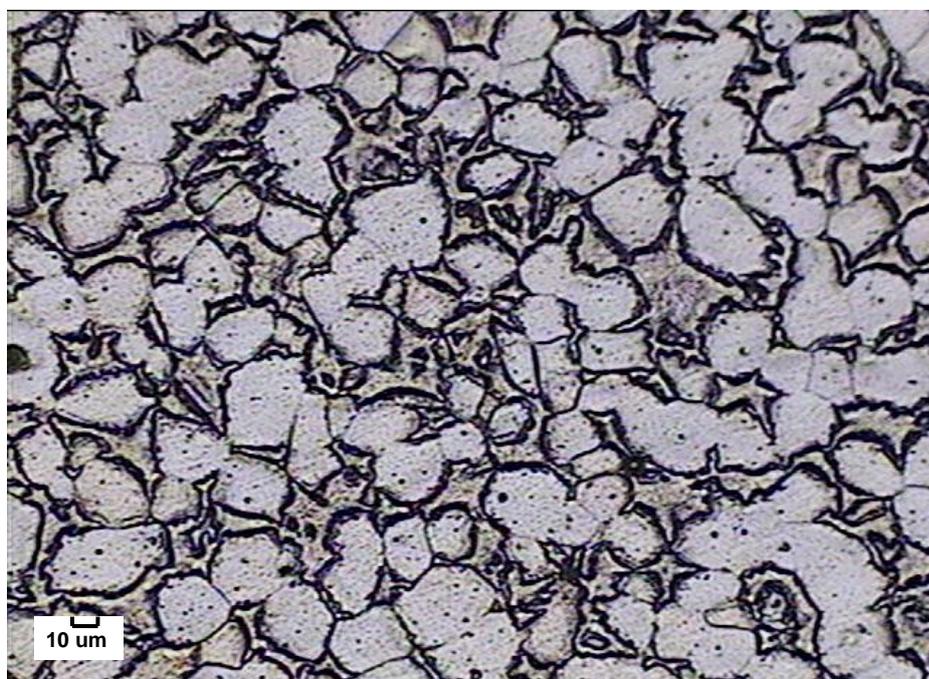
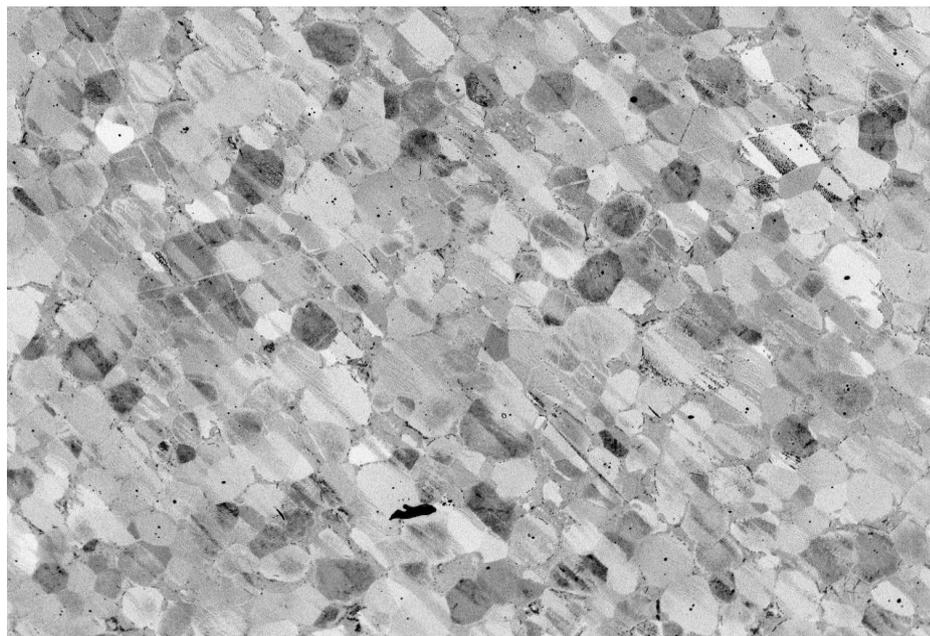


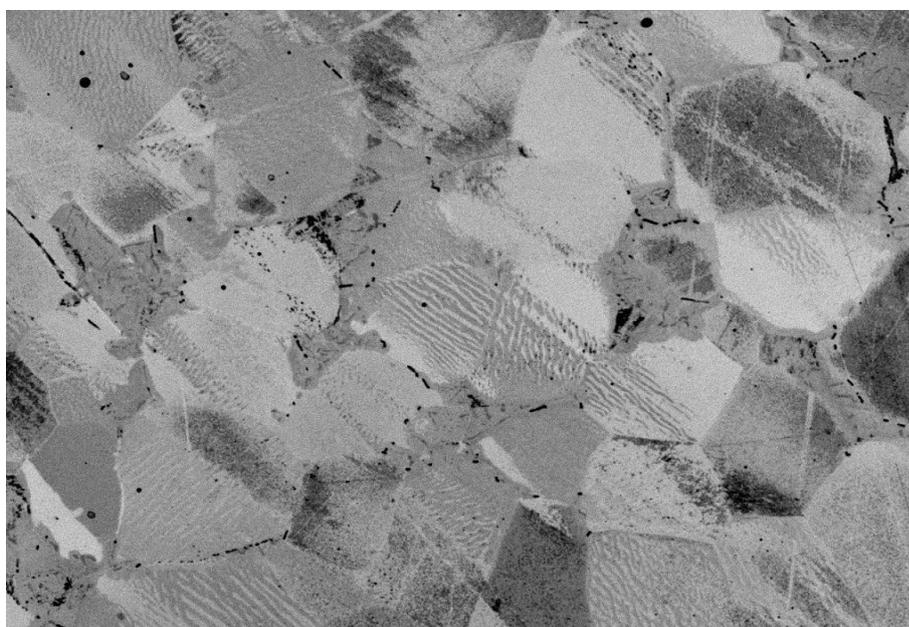
FIGURA 70 - Microscopia óptica da amostra obtida na 1ª sinterização, onde se pode observar os contornos de grão da fase α . Polimento e ataque eletrolítico em ácido perclórico 70% e ácido acético glacial na proporção 1:10.



2Sinter

F L D4.3 x300 300 um

FIGURA 71 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida na sinterização #2, onde se notam os contornos de grão da fase α . Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.



2Sinter

F L D4.4 x1.2k 50 um

FIGURA 72 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida na sinterização #2, onde se pode notar a presença de lamelas no interior dos grãos. Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

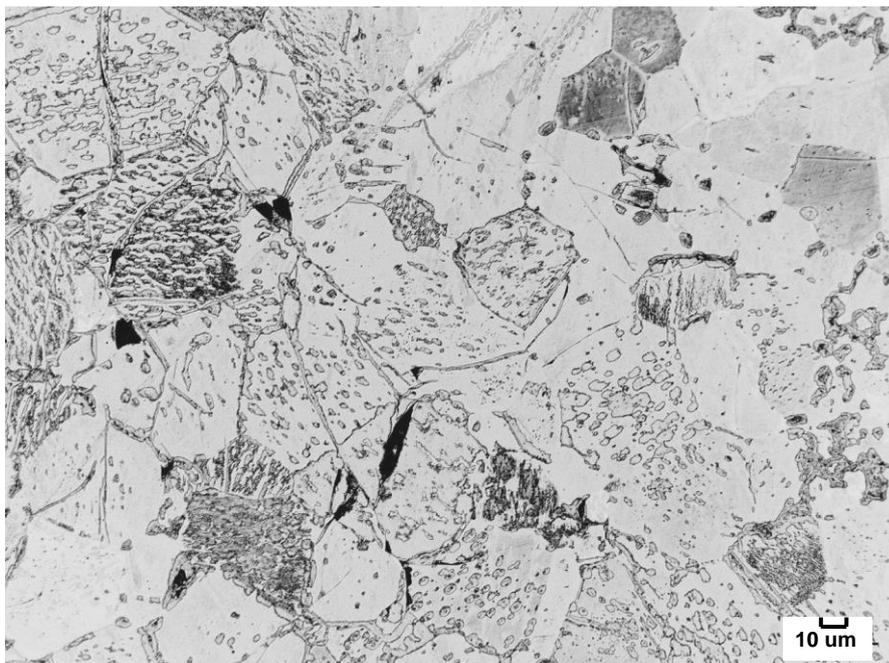


FIGURA 73 - Microscopia óptica da amostra obtida na sinterização #3, onde se pode observar os contornos de grão e lamelas da fase α . Ataque: 50% H_2O_2 + 25% HNO_3 + 25% álcool etílico + 2 gotas HF.

5.3.5 Dureza

Na TAB. 25 são mostrados os valores de dureza Martens (HM) e Vickers (HV) apresentados pela amostra da sinterização #2. Na amostra da sinterização #3 foi avaliada a dureza Rockwell F (HR_F), a qual utiliza a carga de 65 kg.

TABELA 25 – Valores de dureza HM e HV da amostra da sinterização #2 e HR_F na amostra da sinterização #3.

Amostra	Dureza (HM)	Dureza (HV)	Dureza (HR_F)
Sinter #2	4159±163	599±29	--
Sinter #3	--	--	25,8

5.3.6 Difração de raios X

Nas FIG. 74 e 75 são apresentados os difratogramas de raios X da amostra de hidreto de zircônio usado na sinterização #1 e o refinamento de dados da amostra de Zircaloy-4 obtida na sinterização #2, respectivamente.

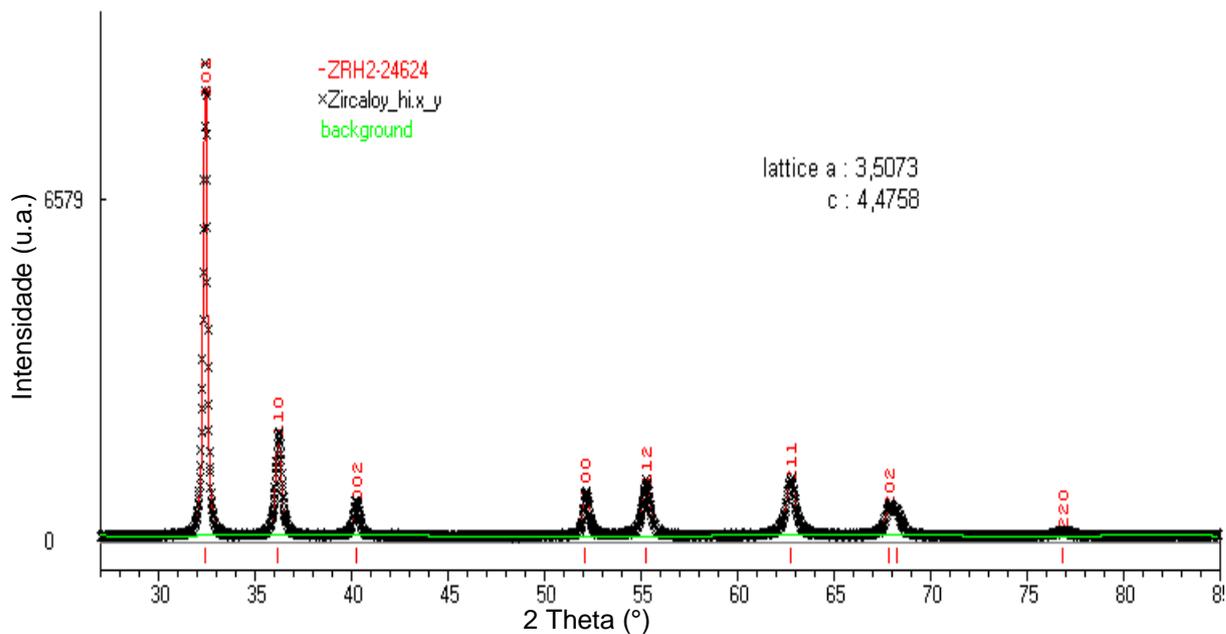


FIGURA 74 - Refinamento de dados de difração de raios X do pó de hidreto de zircônio usado na sinterização #1. Os parâmetros de rede ajustados também são mostrados na figura.

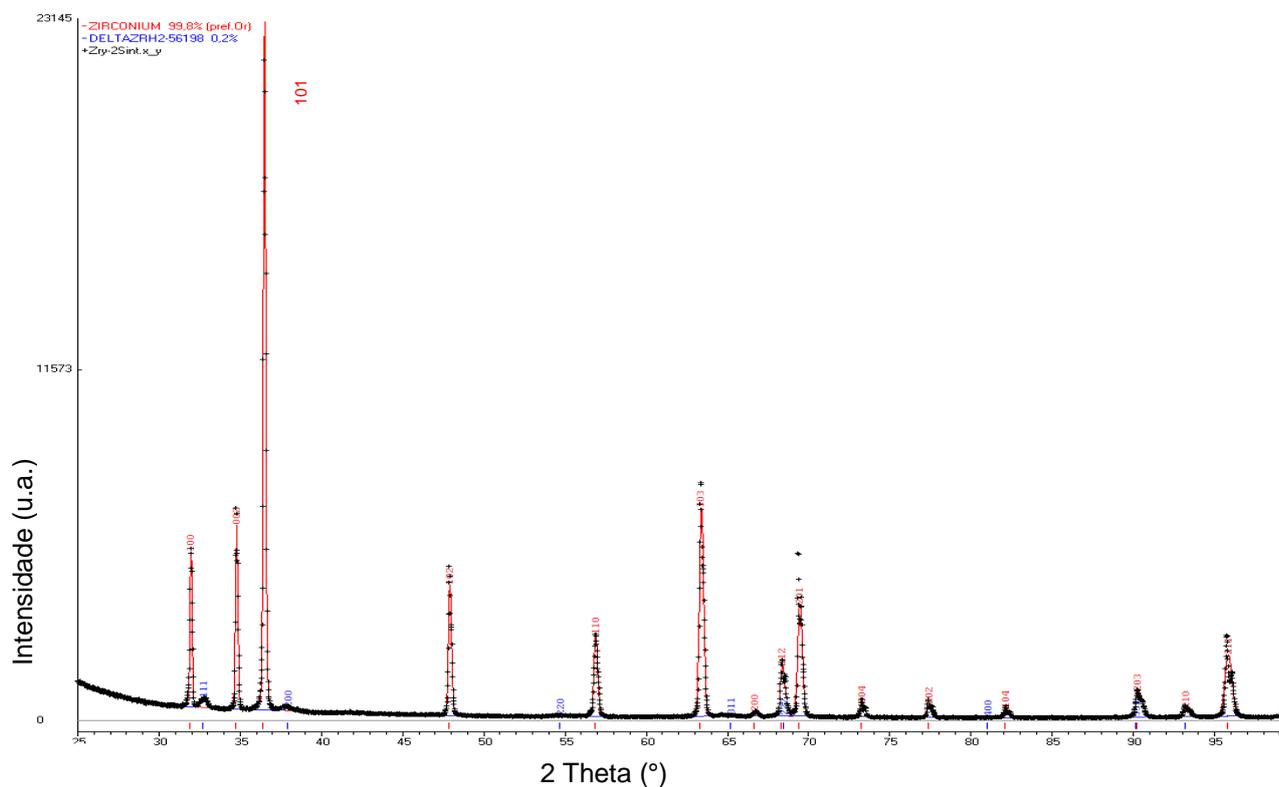


FIGURA 75 - Refinamento de dados de difração de raios X da amostra de Zircaloy-4 obtido na sinterização #2. A fração volumétrica de fases encontrada foi de 99,8% de Zr e 0,2% de $ZrH_2-\delta$. Os índices de Muller dos planos dos picos do Zr são, da esquerda para direita: 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 e 201.

Mostra-se nas FIG. 76 e 77 os difratogramas do hidreto de zircônio e da amostra produzida na sinterização #3, respectivamente, com as fases identificadas.

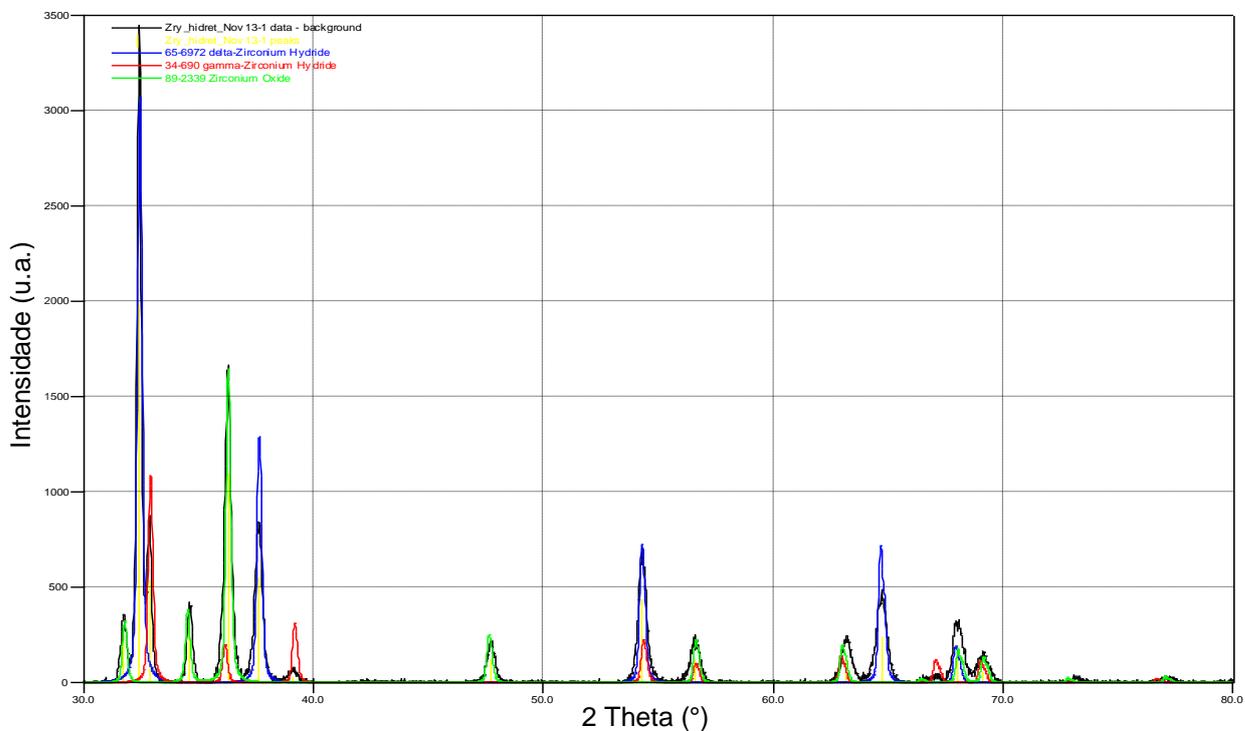


FIGURA 76 - Difratograma de raios X da amostra de pó de hidreto, onde foram detectadas as seguintes fases: $Zr_{0,38}H_{0,62}$ - δ , ZrH - γ e $ZrO_{0,33}$.

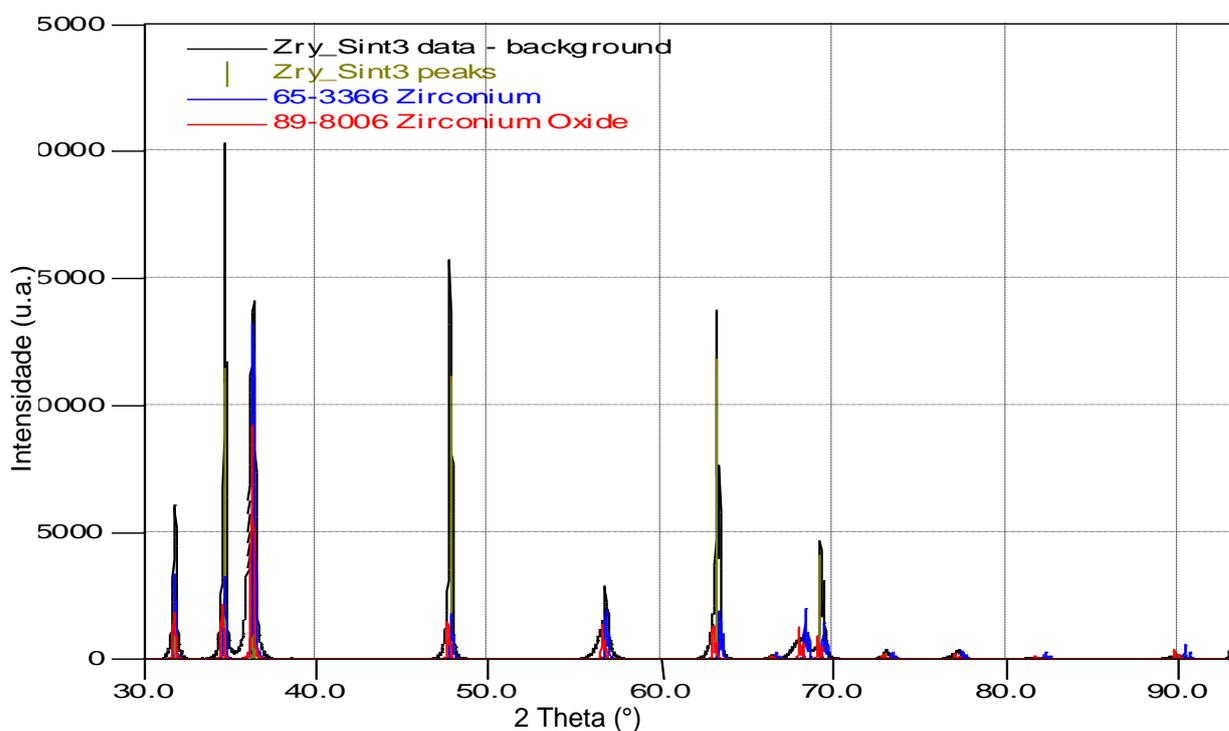


FIGURA 77 - Difratograma de raios X da amostra da sinterização #3, onde estão identificadas as fases: Zr e Zr_3O .

Na FIG. 78 tem-se os difratogramas de raios X das amostras obtidas nas sinterizações #2 e #3 plotados no mesmo gráfico, para comparação.

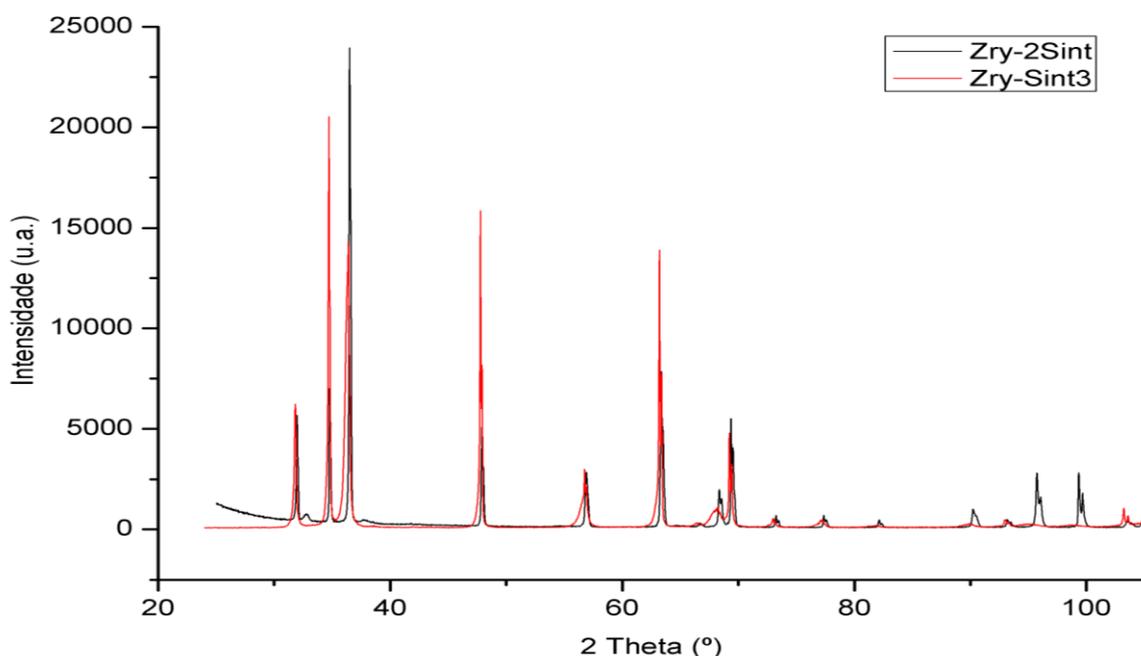


FIGURA 78 - Sobreposição dos difratogramas de raios X das amostras de Zircaloy-4 das sinterizações #2 e #3.

5.3.7 Tamanho das partículas

Na TAB. 26 são mostrados os valores do tamanho de partículas do pó de Zircaloy-4 hidretado, conforme os tempos de moagem. Na FIG. 79, esses valores são apresentados num gráfico de tamanhos de partículas (médio e $d_{50\%}$) versus tempo.

TABELA 26 – Tamanho das partículas do pó de hidreto de zircônio para os tempos de moagem utilizados.

Tempo de Moagem (min)	30	45	60
Diâmetro médio (μm)	5,06	3,17	2,09
Diâmetro a 50% - $d_{50\%}$ (μm)	5,23	2,37	1,64

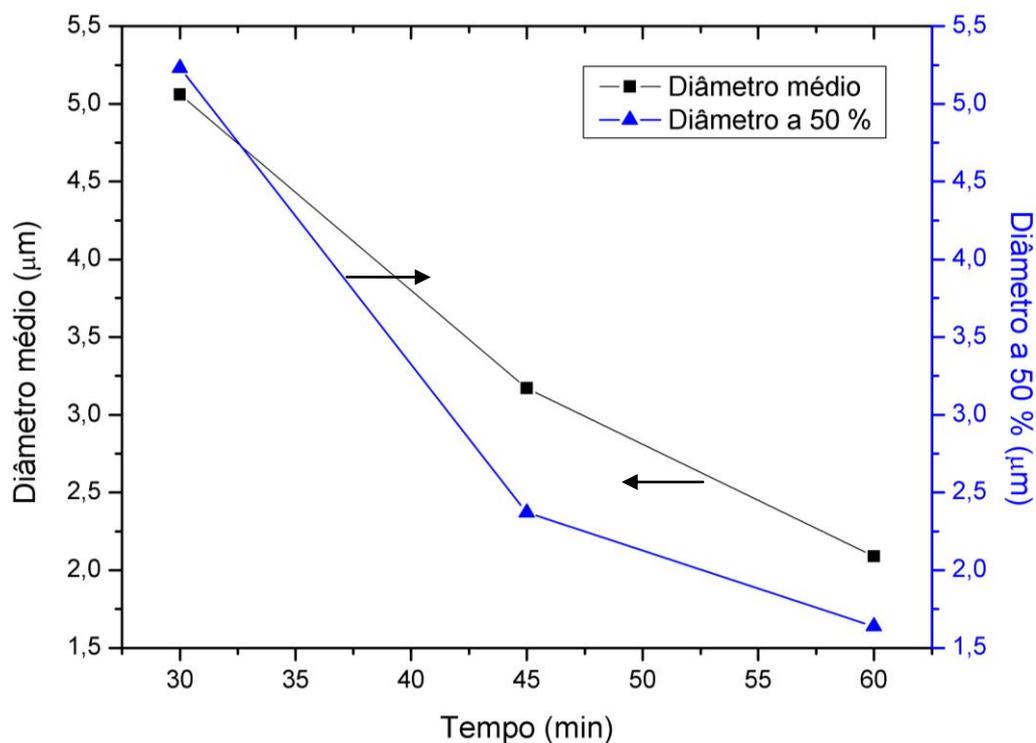


FIGURA 79 - Gráfico do tamanho médio de partículas e $d_{50\%}$ em função do tempo de moagem.

A morfologia das partículas do pó de hidreto após a moagem pode ser observada na micrografia eletrônica apresentada na FIG. 80.

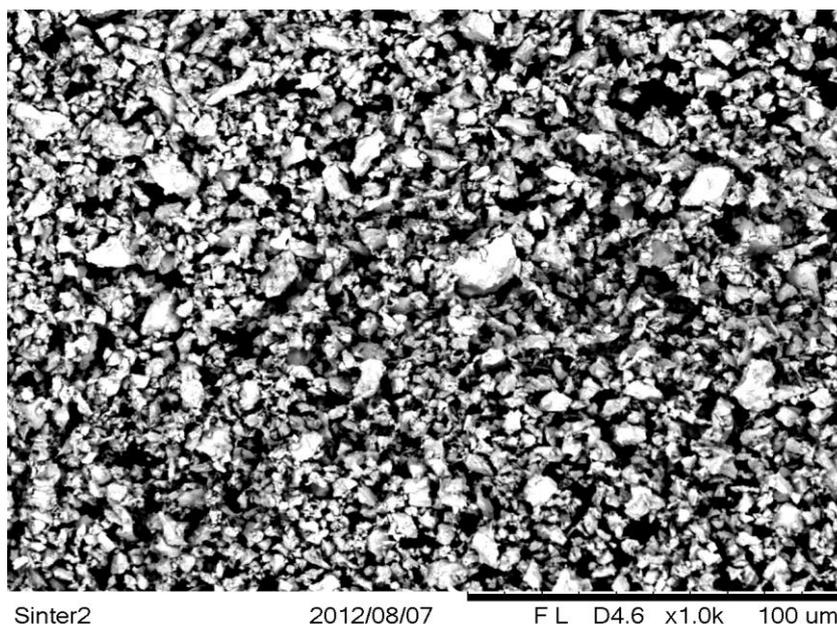


FIGURA 80 – Microscopia eletrônica de varredura do pó de ZrH_2 usado na sinterização #2, podendo-se observar a morfologia angular das partículas.

5.3.8 Densidade real das amostras sinterizadas

Os valores de densidade das amostras das sinterizações #1, #2 e #3, medidos por picnometria de He, e sua comparação com a massa específica teórica do Zircaloy, são mostrados na TAB. 27. Vale esclarecer que só foi possível realizar esta medição em uma amostra de cada sinterização e que no caso da amostra #3, esta tinha um volume pequeno em relação ao volume do porta-amostras do equipamento de medição, o que gera um erro experimental estimado em torno de 5%.

TABELA 27 – Densidades das amostras das sinterizações #1, #2 e #3.

Amostra	Sinter. #1	Sinter. #2	Sinter. #3
Densidade real (g/cm³)	5,01	6,18	6,44
Porcentagem da massa específica teórica (%)	77	95	98

6 ANÁLISE E DISCUSSÃO

6.1 Estudo do lingote fundido em VAR com eletrodo consumível

6.1.1 Análise química

Observando a TAB. 12 tem-se que as duas amostras transversal e longitudinal apresentaram resultados próximos entre si em relação aos teores de Sn e Hf e estão dentro dos valores especificados para o Zircaloy-4. No entanto, o Fe, Cr, Ni e Cu estão acima da faixa. Com relação ao Cu, pode-se afirmar que é uma contaminação da lingoteira do forno VAR com eletrodo consumível, pois houve adesão do metal fundido às paredes. Quanto aos teores de Fe, Cr e Ni superiores à especificação, pode-se concluir que o material de partida, na forma de cavacos, continha possíveis resíduos de aço que foram fundidos junto com os cavacos de Zircaloy, aumentando o teor desses elementos na amostra.

6.1.2 Metalografia

De acordo com a ASM e outros estudos [37,57], a microestrutura do tarugo fundido de Zircaloy é caracterizada por agulhas ou plaquetas de martensita α' . No resfriamento lento, essa fase nucleia nos contornos de grãos da fase beta, formando uma estrutura *Widmanstätten* tipo entrelaçada (*basketweave*). Aumentando-se a taxa de resfriamento, ocorre a formação de uma microestrutura em forma de agulhas similar à microestrutura martensítica típica dos aços, em aparência e modo de formação. Na literatura [19,58] encontra-se que em aços baixo carbono essa estrutura é formada por ripas ou placas, as quais consistem de várias subunidades de agulhas. As microestruturas correspondentes aos cortes transversal e longitudinal, apresentadas nas FIG. 36 e 37, são bastante semelhantes quanto à formação das ripas, indicando que a solidificação nessas duas direções foi similar.

6.2 Fusão dos cavacos de Zircaloy-4

6.2.1 Fusões nos fornos dos laboratórios do CCTM e do LMM

As primeiras amostras fundidas no forno elétrico a arco com eletrodo não consumível do CCTM apresentaram como características, superfície irregular

e excessiva oxidação. Nessas fusões procurou-se prolongar a fusão das amostras, a fim de homogeneizar a microestrutura no estado líquido, mas o processo não pôde ser continuado devido ao escurecimento superficial. Nessa etapa estava sendo usada uma bomba de vácuo antiga que não fornecia um vácuo adequado e dava retorno de fumos de óleo da bomba para dentro da câmara. Isso provocava a oxidação do material e a contaminação com carbono.

Mesmo com a troca por uma bomba melhor, o vácuo continuou relativamente baixo ($516 \text{ mmHg} = 690 \text{ mbar}$), pois a vedação da câmara permitia a entrada de ar, fazendo com que o vácuo não ficasse estável, ocasionando a oxidação das amostras, conforme pode ser observado pelo escurecimento superficial na FIG. 38-a. Além disso, o controle operacional durante a fusão demandou maior atenção devido à dificuldade em manter a distância entre o eletrodo e a amostra.

As fusões realizadas no forno do LMM apresentaram uma evolução de qualidade nos aspectos de regularidade e oxidação por várias razões, entre elas, melhor sistema de vácuo com filtro para retenção de impurezas, melhor estanqueidade e o uso de um absorvedor de Ti durante as fusões. Pode-se comparar os aspectos das amostras nas FIG. 38 e 39, principalmente esta última onde estão as amostras da fusão #10 destinadas à laminação.

6.2.2 Análise química

Ao analisar a TAB. 13, contendo a composição química dos cavacos da primeira remessa da INB, verifica-se que os valores determinados no padrão CRM 098 [51] estão de acordo com os valores certificados, dentro da precisão das medidas, certificando a metodologia de análise. Além disso, a análise revelou que a composição dos cavacos atende à especificação.

Na TAB. 14 encontra-se que os teores dos elementos Sn e Hf das amostras I1 e F1 do Zircaloy da fusão #4 apresentam resultados conforme a especificação. Contudo, em relação aos teores de Cr e Fe, estes são superiores ao especificado, indicando que houve contaminação da liga por esses elementos durante o processo de fusão, o que reforça a afirmação anterior da contaminação por cavacos de aço misturados aos de Zircaloy.

A análise química das amostras da fusão #6 com e sem tratamentos térmicos, mostrados na TAB. 15, revelou que todos os elementos que compõem a liga estão dentro da especificação, com exceção do Fe que, também neste caso, ficou acima da especificação.

Na TAB. 16 tem-se a análise de gases da fusão #7. Os valores encontrados no padrão CRM 098 e nos cavacos estão dentro da especificação, exceto o hidrogênio nos cavacos que está superior. No entanto, em relação à amostra fundida, os teores de gases e de carbono tiveram um acréscimo elevado. Isso pode ser justificado pelas condições do forno utilizado, conforme já foi comentado, e pelo fato do zircônio ter alta reatividade com gases e sua oxidação ocorrer com grande facilidade, conforme indicado em vários estudos [59,60]. Pode-se verificar no diagrama Zr – O da FIG. 4 que a solubilidade do oxigênio no Zr é de 28,6%at.

É apresentada, na TAB. 17, a análise de hidrogênio e nitrogênio da fusão #10, cujos resultados apresentaram valores em conformidade com a especificação.

6.2.3 Metalografia

Tratamentos térmicos – fusão #4. Conforme mencionado no item 3.6, geralmente as ligas de Zircaloy-4 no estado fundido apresentam uma microestrutura acicular *Widmanstätten*, onde as agulhas podem dispor-se de forma entrelaçada (*basketweave*) ou paralelas umas às outras [57]. No resfriamento para a temperatura ambiente, ocorre a precipitação de agulhas da fase α nos grãos de β de alta temperatura.

No caso das amostras fundidas da fusão #4, mostrada na FIG. 43, pode-se observar que a microestrutura predominante é acicular *Widmanstätten* do tipo *basketweave*. Após os tratamentos térmicos das amostras, conforme pode-se observar nas FIG. 44 e 45, ocorreu um rearranjo e engrossamento das microestruturas, ou seja, as agulhas ficaram maiores e mais espessas, principalmente quando foram tratadas a 900 °C. Neste caso, as agulhas são referidas, segundo alguns autores [61], como ripas ou plaquetas da fase α com morfologia do tipo *basketweave*. Microscopicamente as agulhas tem o mesmo

aspecto do reportado na literatura [20], onde foram confirmadas como sendo de fase α (hexagonal compacta) por meio de difração de elétrons de área selecionada (SAD) em microscópio eletrônico de transmissão.

Os elementos estabilizadores da fase β (Fe e Cr) e que entram em solução sólida nessa fase, devem formar precipitados de segunda fase, referidos como SPP, no resfriamento para a fase α , porém não foram observados por microscopia óptica. Em vários estudos [62,63], eles foram identificados por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

Fusão #4 - sem tratamento térmico. Na FIG. 46 pode-se observar que o lado inicial da fusão da barra sem tratamento térmico possui a morfologia dendrítica enquanto que o lado oposto, onde terminou a fusão, mostrado na FIG. 47, apresentou a microestrutura *Widmanstätten* do tipo *basketweave*. Isto sugere que teria havido um resfriamento mais lento similar a um tratamento térmico.

Tratamentos térmicos – fusão #6. Nas amostras brutas de fusão, antes do tratamento, apresentadas nas FIG. 48 e 49, observa-se a presença de ripas da fase α com diferentes espessuras e que a microestrutura é *Widmanstätten* do tipo paralela, como encontrado no estudo de Holt [40]. Além disso, as plaquetas têm características de terem iniciado sua formação ao longo dos contornos de grão da fase α primária, cujo aspecto é similar às microestruturas encontradas por Yoo e Kim [49], onde os autores concluem que a nucleação da fase β ocorre no interior e ao longo dos contornos de grão da fase α primária.

O tratamento com resfriamento lento é semelhante ao recozimento, caracterizado pelo crescimento de grãos [43] e resultando no espessamento das ripas, cujas pontas ficaram arredondadas, como pode ser visto na FIG. 50. A morfologia predominante na microestrutura ainda permaneceu como a original, ou seja, *Widmanstätten* paralela.

Na micrografia da amostra temperada, mostrada na FIG. 51, tem-se a presença de agulhas pontiagudas que, no trabalho de Massih et al. [35], são referenciados como uma estrutura *basketweave* de lamelas finas de fase α . Os estudos de Jayakumar et al. [62] e Jeong e Kim [48], reportam que essas agulhas são características de microestruturas martensíticas. Além disso, este último estudo afirma que obtém-se a seguinte sequência de microestruturas em função

do aumento da taxa de resfriamento, conforme ele seja feito no forno, ao ar e na água, respectivamente:

Widmanstätten (fase α) \rightarrow placas finas paralelas (fase α) \rightarrow martensita (α).

Com isso, devido ter sido utilizada a água como meio de resfriamento na têmpera e, seguindo o critério do estudo de Jeong e Kim, pode-se afirmar que a microestrutura da figura é martensítica.

Tratamentos termo-mecânicos – fusão #10. Objetivando verificar o efeito do tratamento termo-mecânico na evolução da microestrutura foram escolhidas como referência as micrografias da amostra bruta da fusão #6. Desse modo, na micrografia da amostra laminada a 850 °C, mostrada na FIG. 52, observa-se características de microestrutura *Widmanstätten*. Antes da laminação (FIG. 48 e 49) as fibras tinham um arranjo do tipo paralelo, com comprimentos entre 80 μm e 100 μm e, após a laminação, elas tomaram a configuração *basketweave* com fibras menores e mais finas, medindo entre 40 e 60 μm e aproximadamente 5 μm de espessura.

Na micrografia da amostra laminada a 950 °C, apresentada na FIG. 53, observa-se uma morfologia semelhante à anterior, isto é, *Widmanstätten* do tipo *basketweave*, porém aparentando um engrossamento das fibras, com 5 a 10 μm de espessura e 30 a 40 μm de comprimento.

Segundo estudo realizado por Massih et al. [35], as ripas da fase α desenvolvem-se a partir de plaquetas pequenas que crescem em sítios da fase β primária. A maioria das teorias de crescimento de grão com recozimento isotérmico tem uma relação com o tempo na forma:

$$G_m = k t^n, \quad (6.1)$$

onde G_m é o tamanho de grão médio, n é uma constante e k é uma constante de proporcionalidade. Esta última tem uma dependência da temperatura segundo a equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-\Delta G / RT), \quad (6.2)$$

onde k_0 é uma constante, ΔG é a energia de ativação, R é a constante de gases e T é a temperatura absoluta [49].

Portanto, a temperatura mais elevada da segunda laminação levou ao crescimento das ripas da fase α .

A laminação a 1050 °C não ocorreu devido à amostra 10.3 ter-se oxidado, pois o encapsulamento furou e permitiu a entrada de ar. Analisando o diagrama de equilíbrio do Zr – Cu [64] nota-se um eutético em 980 °C e a linha *liquidus* com o máximo de 1080 °C. Ou seja, a temperatura de tratamento estava muito próxima da temperatura de fusão do Cu ou dentro do campo sólido – líquido do diagrama. Com isso, muito provavelmente houve uma reação entre o cobre e o zircônio, levando ao desgaste do tubo e à entrada de ar no encapsulamento.

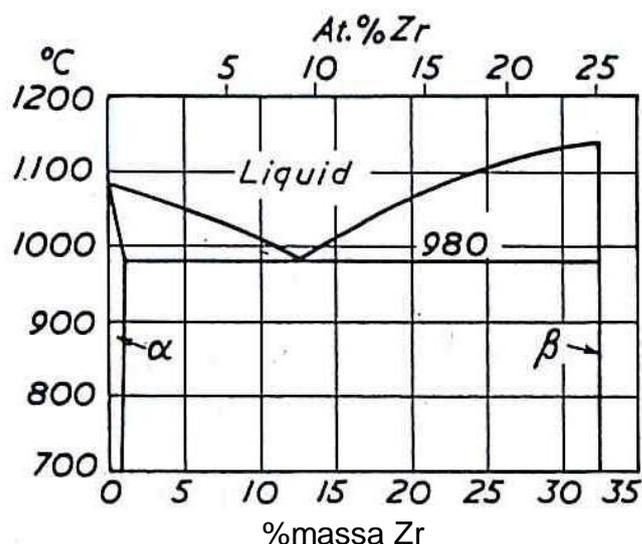


FIGURA 81 - Diagrama de equilíbrio Zr-Cu [64].

Quanto à amostra 10.4 laminada a frio, foi constatado o aspecto de fratura frágil e a segregação central de microvazios no sentido longitudinal da barra, como pode ser visto na FIG. 82. Segundo o ASM Handbook [37], trata-se de microvazios de contração podendo ser uma causa provável da fratura do material. A região foi examinada por meio de estereoscópio, como pode-se verificar na FIG. 83, encontrando-se que os vazios tem um comprimento de 180 μm , com o formato elíptico possuindo pontas nas extremidades. Os microvazios, que por si só causam a diminuição da resistência mecânica em decorrência da descontinuidade de material, tem o agravante na fratura dos extremos pontiagudos, os quais agem como concentradores de tensão durante o esforço mecânico exercido durante a laminação.



FIGURA 82 – Fotografia lateral da amostra 10.4 laminada a frio, notando-se o aspecto da trinca aberta.

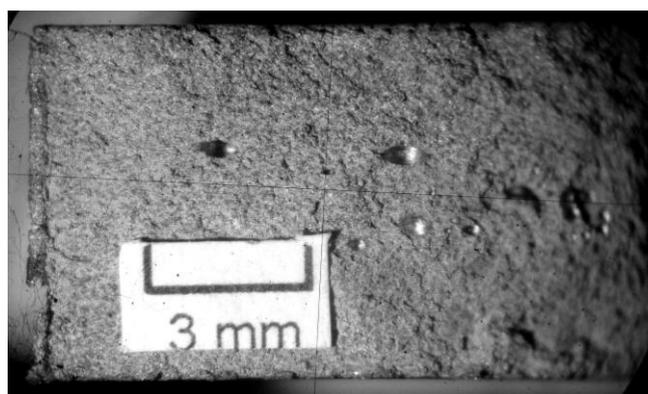


FIGURA 83 – Superfície da fratura e microvazios da amostra laminada a frio analisados com o estereoscópio.

Na micrografia da amostra 10.4 da fusão #10 com tratamento térmico a 910 °C e laminada a frio, apresentada na FIG. 54, pode-se observar a microestrutura típica de Widmanstätten da forma basketweave com agulhas pontiagudas.

Na micrografia eletrônica mostrada na FIG. 55 pode-se notar com mais detalhes a microestrutura da amostra da fusão #6 antes do tratamento térmico, onde se tem a disposição paralela das ripas da fase β . Nesta micrografia procurou-se localizar partículas de segunda fase (SPP), mas não foi possível.

Na FIG. 56 é apresentado o espectro de EDS dos principais elementos do Zircaloy obtido na região da micrografia da FIG. 55, onde existem pontos

escuras, os quais poderiam indicar a presença das partículas de segunda fase. Contudo, isso não foi confirmado, pois a composição mostrada é típica do Zircaloy e não do precipitado de Fe e Cr.

Em relação às micrografias da barra da INB, cavacos e do padrão CRM-098, apresentadas nas FIG. 57, 58 e 59, nota-se que as microestruturas têm uma morfologia fina e homogênea, similar ao material quando laminado a frio e totalmente recozido, que apresenta microestrutura de fase α equiaxial como encontrado na literatura [37].

6.2.4 Dureza

Fusão #4. Quanto aos valores de dureza HR_B da TAB. 18, verifica-se que a amostra I2 está com dureza superior à da amostra F2, o que é devido ao maior teor de Fe e Cr, como mostrado na TAB. 14. Conforme foi visto, esses elementos formam precipitados de segunda fase no Zircaloy-4, aumentando a dureza, uma vez que são fases intermetálicas duras [62]. As amostras 1A, 2A e 3A são amostras sem tratamento de 3 regiões diferentes da barra e apresentam durezas iguais dentro do erro experimental. As durezas das amostras depois de tratadas termicamente apresentaram decréscimo na dureza em função do tempo e temperatura de tratamento. Ou seja, a amostra 1D, tratada a 800 °C por 0,5 h, apresentou dureza maior que a amostra 2D, tratada a 800 °C por 1,0 h que, por sua vez, apresentou dureza maior que a amostra 3D, tratada a 900 °C por 0,5 h. De acordo com a literatura [49], o recozimento causa a diminuição na dureza devido aos processos de recuperação, recristalização e crescimento de grão que ocorrem no material.

Fusão #6. De acordo com os resultados da microdureza apresentados TAB. 19, as lamelas da fase α das amostras da fusão #6 apresentaram valores superiores aos da matriz. Em comparação com a amostra bruta de fusão, o recozimento (resfriamento lento) propiciou um decréscimo da dureza da matriz e endurecimento da lamela. Já na têmpera, a dureza da matriz não alterou-se e provocou um ligeiro acréscimo na dureza das lamelas.

Fusão #10. No item 4.4.2 foi citado que os tratamentos mecânicos a quente nas amostras 10.1 e 10.2 foram realizados a 850 °C e 950 °C, respectivamente. Desprezando outras perdas térmicas e considerando a queda de temperatura de

18 °C medida entre o forno e o laminador, tem-se que as amostras estavam a 832 °C e 932 °C, respectivamente, na entrada do laminador. Desse modo, recordando o diagrama binário Zr – Sn visto na FIG. 11 e considerando estas temperaturas, conclui-se que as amostras 10.1 e 10.2 estavam nas fases α e β , respectivamente, no momento da laminação.

Estudos mostram que a estrutura HC do zircônio possui um sistema com 3 modos de escorregamento [24,65]:

- basal: planos $\{0001\}$ nas direções $[11\bar{2}0]$;
- prismático: planos $\{11\bar{1}0\}$ nas direções $[11\bar{2}0]$;
- piramidal: planos $\{11\bar{2}1\}$ nas direções $[\bar{2}113]$.

Para comparação, uma estrutura CFC possui um sistema com 12 modos de escorregamento, isto é, 4 planos $\{111\}$, nas 3 direções $[110]$. Além disso, os sistemas de deformação nos metais HC não são simetricamente distribuídos como nos metais cúbicos e, dependendo das condições da deformação, podem ter um papel importante na deformação [65]. Segundo essa teoria e analisando os valores encontrados na TAB. 20, os quais foram plotados na FIG. 84, a amostra 10.1, que está na fase α , tem mais dificuldade para deformar-se, resultando no aumento da dureza, enquanto a amostra 10.2, por ter uma maior ductilidade devido estar na fase β , apresenta dureza menor.

Quanto à amostra laminada na temperatura ambiente (amostra 10.4), um mecanismo provável é o endurecimento por deformação que ocorre durante a laminação, levando ao aumento de dureza, tal como pode ser visto na FIG. 12. O endurecimento por deformação baseia-se nas interações entre os campos de deformações das discordâncias. A densidade de discordâncias em um metal aumenta com o acréscimo na deformação ou trabalho a frio devido à multiplicação e criação de novas discordâncias. As interações entre as discordâncias tornam-se repulsivas e o resultado é que o movimento das discordâncias é dificultado pela presença de outras discordâncias. Assim, aumentando a densidade de discordâncias, a resistência ao movimento de discordâncias por outras discordâncias torna-se mais pronunciada, elevando a resistência e a dureza do material [66].

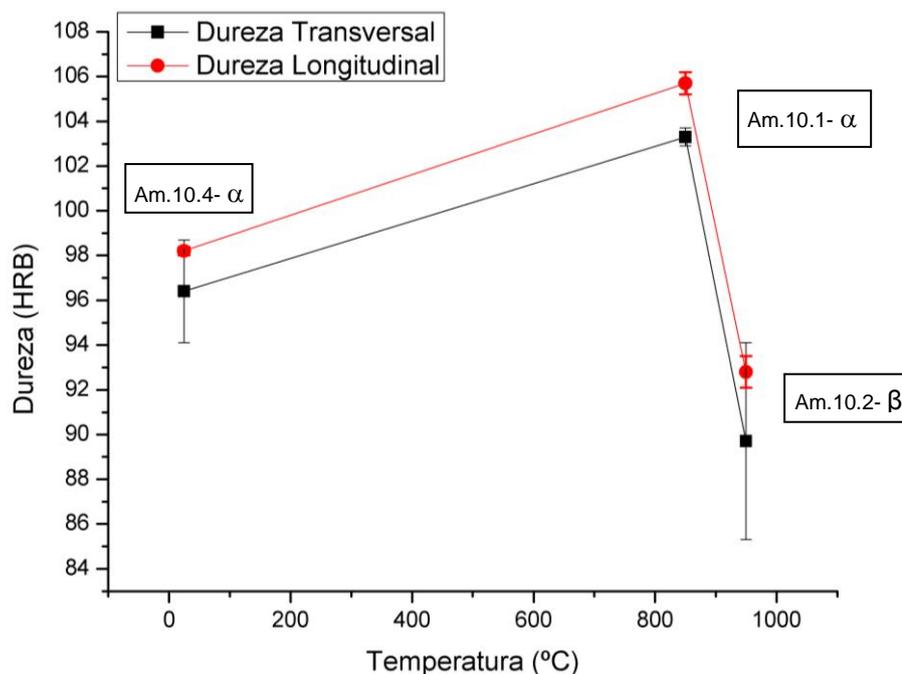


FIGURA 84 – Variação da dureza das amostras da fusão #10 em função da temperatura de laminação (onde α e β são os campos do diagrama de fases em cujas temperaturas as amostras foram laminadas), nas direções transversal e longitudinal.

Além disso, pode ser observado desses resultados que a dureza varia em função da direção onde é medida, ou seja, as durezas são diferentes nos sentidos longitudinal e transversal da amostra que corresponde à direção de laminação. Isso é atribuído à anisotropia da dureza, isto é, essa propriedade varia conforme a direção na qual é medida [48,65].

Como reportado em vários estudos [43,49], as propriedades mecânicas também são afetadas pela microestrutura. Desse modo, pode-se fazer uma correlação entre as micrografias das FIG. 52 a 54 com a dureza. Verifica-se que as durezas correspondem às microestruturas, pois a amostra 10.1 apresenta morfologia acicular com agulhas mais pontiagudas, a amostra 10.2 apresenta agulhas mais espessas e a amostra 10.4 tem morfologia intermediária entre as duas.

6.2.5- Difração de raios X

A difração de raios X, tanto das amostras de cavacos quanto das amostras da fusão #4, como pode ser observado nas FIG. 60 e 61, revelou

somente a presença do Zr, devido ao fato do teor dos outros elementos químicos na liga do Zircaloy ser baixa e manter a sua estrutura.

Como pode ser verificado na FIG. 62, os picos dos difratogramas coincidem na mesma posição, variando a intensidade dos mesmos de uma amostra para outra devido à orientação preferencial. Em relação aos cavacos, deve-se considerar que o formato descontínuo da amostra exposta ao feixe de raios X resulta em menor intensidade. Também foi observado na análise dos difratogramas que o perfil dos picos não é perfeitamente simétrico, o que pode ser decorrência da distorsão do reticulado cristalino, causada por defeitos.

O teor elevado de oxigênio determinado na análise de gases das amostras da fusão #6 foi confirmado pela presença da fase do óxido de zircônio Zr_3O no difratograma apresentado na FIG. 63.

Na FIG. 64, ao comparar-se os difratogramas das amostras bruta de fusão e submetidas aos tratamentos térmicos com resfriamento lento e temperada, pode-se observar que, apesar da diferentes orientações preferenciais das amostras, apresentam a mesma fase cristalina do zircônio.

Confrontando-se os parâmetros da rede mostrados na FIG. 61 ($a = 3,2443 \text{ \AA}$; $c = 5,1669 \text{ \AA}$) e FIG. 65 ($a = 3,2561 \text{ \AA}$; $c = 5,2068 \text{ \AA}$) com os valores da estrutura HC do zircônio encontrados na literatura ($a = 3,232 \text{ \AA}$; $c = 5,147 \text{ \AA}$) [24,67], verifica-se que os parâmetros de rede das amostras de Zircaloy são maiores que os do Zr puro. As diferenças entre os parâmetros de rede das amostras de Zircaloy são devidas aos diferentes teores de gases e elementos de liga e às condições microestruturais.

Na FIG. 66 pode-se notar que as diferentes condições de laminação não interferiram na estrutura cristalina das amostras.

6.3 Sinterização

A amostra sinterizada no formato cilíndrico, mostrada na FIG. 67A, apresentou uma contração não homogênea devida à prensagem, pois as tampas nas extremidades do molde dificultaram a compactação dessa região da amostra. A amostra sinterizada no formato quase final, apresentada na FIG. 67b, manteve a geometria desejada devido à sua melhor relação entre o comprimento e o diâmetro. Isso também pode ser devido à maior densidade a verde da segunda,

causada pelo maior tempo de moagem do pó de hidreto.

6.3.1 Teste de hidretação e desidretação

Hidretação. Pode-se observar, por meio da análise da curva de pressão apresentada na FIG. 68, que inicialmente ocorreu um aumento de pressão do sistema dentro da retorta causada pela expansão do gás com o aquecimento, a qual atingiu 12 bar após 2750 s desde o início do teste. A partir desse instante nota-se uma diminuição de pressão para aproximadamente 10,5 bar, que corresponde à pressão inicial, no tempo de 3400 s. Nesse momento observa-se uma queda brusca da pressão para 4,3 bar, indicando que aí ocorreu a hidretação do material. A partir daí o forno foi mantido ligado por aproximadamente 23 min, durante os quais a pressão manteve-se constante. Após o desligamento do forno a pressão diminuiu ligeiramente.

Em relação à curva de temperatura, esta tem um acréscimo aproximadamente constante até 680 °C. Nesse instante, quando ocorre a brusca absorção de hidrogênio, indicada pela simultânea queda da pressão, a temperatura sofre um salto para 780 °C. Isso demonstra que o processo de hidretação é exotérmico e a energia liberada provoca o salto da temperatura da amostra, que depois retorna à temperatura do forno e a acompanha com o seu desligamento.

Tal fato é uma evidência de que a hidretação é um processo exotérmico, ao contrário do encontrado no trabalho de Dupin [31], e apresentado na equação 3.2, que considera a reação endotérmica.

Desidretação. Na desidretação, enquanto a temperatura aumentou progressivamente até 680 °C, a pressão manteve-se estável ao nível do vácuo do sistema. A partir de 6000 s há um rápido desprendimento de H₂, indicado pelo aumento da pressão, quando então saltou para aproximadamente 0,0117 mbar. A seguir, a pressão decresce devido ao bombeamento do sistema de vácuo até o tempo de aproximadamente 7500 s, quando ocorre uma nova liberação de H₂, denotado pelo segundo pico. A partir daí, a pressão do sistema diminuiu novamente com o bombeamento do sistema de vácuo.

Esse estudo permitiu compreender melhor a cinética de hidretação e desidretação do Zircaloy e melhorar os parâmetros da sinterização.

6.3.2 Análise química

Dos resultados de composição química da sinterização #1, apresentados na TAB. 21, pode-se observar que os teores estão dentro da especificação para o Zircaloy-4, com exceção do Fe, que está ligeiramente superior ao limite de 0,24%. O mesmo ocorre com os resultados da sinterização #2, apresentados na TAB. 22. Comparando os processos de refusão e sinterização para a reutilização dos cavacos de Zircaloy, com relação ao teor de Fe, nota-se que os teores de Fe nas amostras sinterizadas são sistematicamente inferiores aos teores das amostras fundidas, mesmo que ligeiramente superiores aos valores da especificação.

Pode-se afirmar que os cavacos fornecidos pela INB estavam contaminados por resíduos de aço, os quais na fusão se diluíram no Zircaloy, aumentando os teores de Fe e Cr, conforme ficou comprovado pelas análises químicas. Entretanto, no processo de hidretação as partículas de aço não se tornam friáveis e, portanto, são separadas no peneiramento do pó hidretado. Isto resulta que praticamente não ocorre o carreamento dos elementos do aço para o Zircaloy sinterizado. Este resultado sugere a possibilidade de eliminação da contaminação dos cavacos de Zircaloy com outras ligas, o que é um resultado inédito e original, pois a sinterização pode funcionar, adicionalmente, como um processo de limpeza para os cavacos de Zircaloy.

Em relação aos teores de gases avaliados nas amostras das sinterizações #2 e #3, apresentados nas TAB. 23 e 24, respectivamente, verifica-se que os resultados nos dois casos são bastante diferentes.

Para a amostra da sinterização #2, embora o teor de nitrogênio esteja dentro da especificação, o hidrogênio e o oxigênio estão muito acima dos valores especificados. Para a amostra da sinterização #3, os teores de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio atendem a especificação.

Pode-se creditar as diferenças quanto aos teores de gases apresentados nas TAB. 23 e 24 ao fato das análises terem sido realizadas em dois laboratórios com metodologias diferentes, uma vez que a única diferença entre os dois experimentos foi o maior tempo de moagem para a sinterização #3. Não foi possível aprofundar esse estudo devido ao acesso às análises de gases ter sido extremamente limitado.

Embora promissor, o processo por metalurgia do pó ainda necessita ser aperfeiçoado para o controle dos teores de gases. Porém esse desenvolvimento ultrapassa o escopo desta tese e deverá ser objeto de estudo de outra tese de doutorado.

6.3.3 Metalografia

Nas micrografias das amostras do Zircaloy sinterizado apresentadas nas FIG. 70 a 73 é possível notar que a microestrutura é composta de grãos equiaxiais de fase α , similar à microestrutura do zircônio puro trabalhado a frio e recozido, como reportado pela ASM [37].

Devido à diminuição do tamanho da partícula do hidreto a partir da segunda sinterização, pode-se observar nas micrografias que a microestrutura tornou-se mais homogênea e com a presença de lamelas em alguns grãos. Pela análise de composição química por EDS da microscopia eletrônica de varredura, conforme é mostrado na FIG. 85, constatou-se que as lamelas são compostas apenas pelos elementos constituintes do Zircaloy, não se observando precipitados de composição diferente.

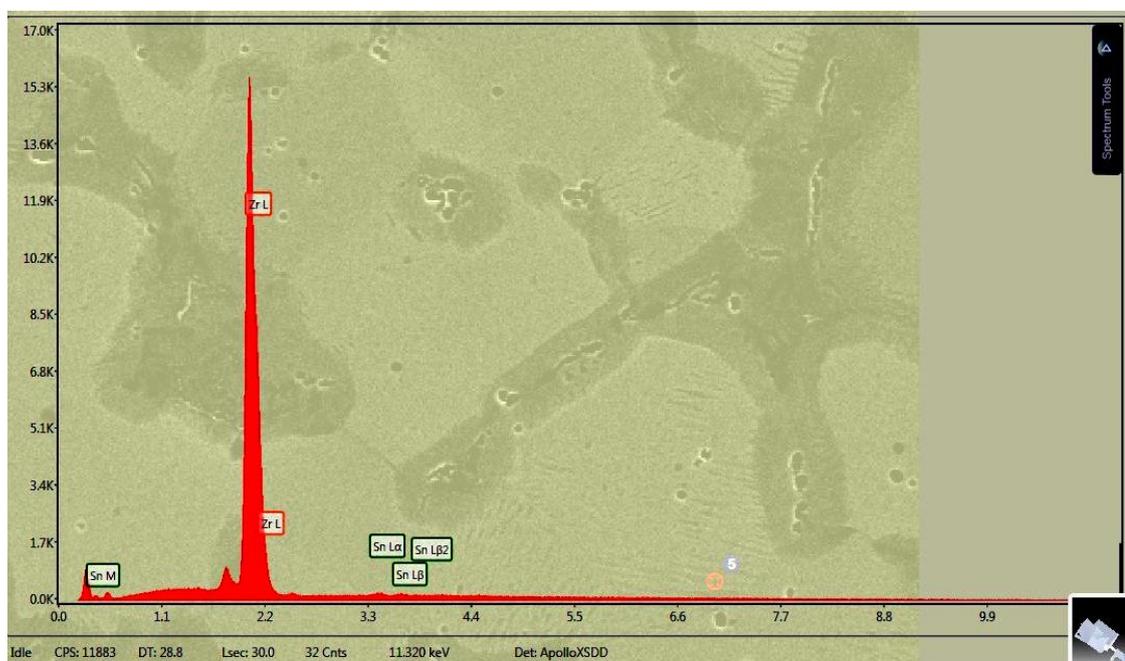


FIGURA 85 - Análise por EDS da região com lamelas da amostra da sinterização #2 na região denotada pelo círculo na parte inferior. O pico maior é do Zr, seguido em intensidade pelo Sn.

6.3.4 Dureza

As durezas das amostras das sinterizações #2 e #3 foram avaliadas por meio da dureza Martens e Rockwell F e estão apresentadas na TAB. 25. As durezas da amostra da sinterização #2 mostram que os resultados são similares à dureza das lamelas das amostras fundidas e tratada termicamente com resfriamento lento, apresentadas na TAB. 19, pois o resfriamento é similar nos dois processos.

Na amostra da sinterização #3 a dureza foi medida utilizando a escala Rockwell F, devido à amostra ter fraturado com a carga de 100 kg da escala HR_B. As causas da falha podem ser a temperatura da sinterização e a pressão da prensagem isostática relativamente baixas. Aponta-se essas possíveis causas pelo que é mostrado na FIG. 86, onde as temperaturas de sinterização empregadas são 1260 °C e 1320 °C e a pressão de compactação é 40 t/in² (608 MPa) para obter-se a densidade de 6,55 g/cm³ no material sinterizado.

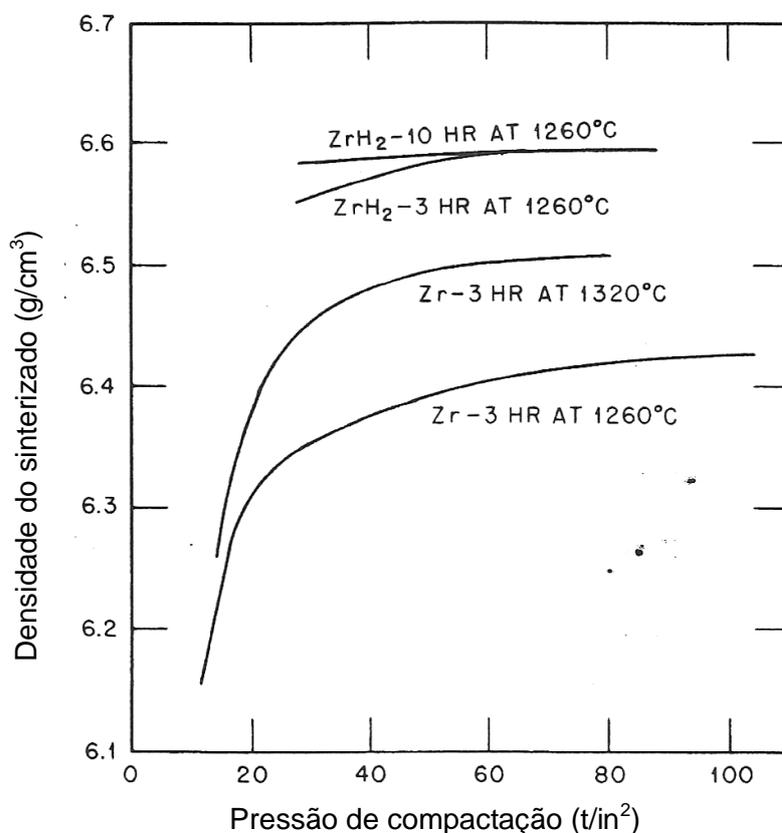


FIGURA 86 - Efeito da pressão de compactação na densidade do material sinterizado [32].

Os processos das sinterizações tiveram limitações devido aos equipamentos disponíveis, nos quais as temperaturas de sinterização foram de 1070 °C na sinterização #1 e de 1150 °C nas demais, que é o máximo que pode ser utilizado com o tubo quartzo e a pressão de prensagem isostática foi de 200 MPa, que é o limite do equipamento.

Na FIG. 87 tem-se o efeito da temperatura e tempo de sinterização na densidade do material sinterizado para três pressões de compactação. Segundo o autor [32], o início da densificação pode ser alcançada a partir de 1150 °C e completa-se a 1350 °C, para a pressão de compactação de 75 t/in². Para comparação, a menor pressão desse estudo (35 t/in² ou 532 MPa), na temperatura de 1350 °C, levaria 5 h para atingir a sinterização. Como a pressão utilizada para compactação e as temperaturas empregadas nas sinterizações foram muito inferiores, a densificação pode ter sido prejudicada.

É citado nesse estudo [32] que a dureza do zircônio sinterizado é afetada, entre outros fatores, pelo teor de oxigênio, tamanho de grão e a densidade, sendo que esta última é um indicativo da porosidade do material. Como o teor de oxigênio está relativamente alto, esperava-se uma dureza superior. Contudo, analisando a superfície do material sinterizado, mostrado na FIG. 67b, nota-se a presença de pequenas fissuras superficiais, indicando descontinuidades do material que podem também ter influenciado na fratura da amostra. A amostra a verde da 3ª sinterização foi visualmente examinada e não continha defeitos aparentes.

Outros fatores que podem ter colaborado na menor dureza foram o processo de compactação do pó no molde e o fato do diâmetro menor das partículas dificultar a saída do H₂ da peça, colaborando no surgimento das microtrincas superficiais.

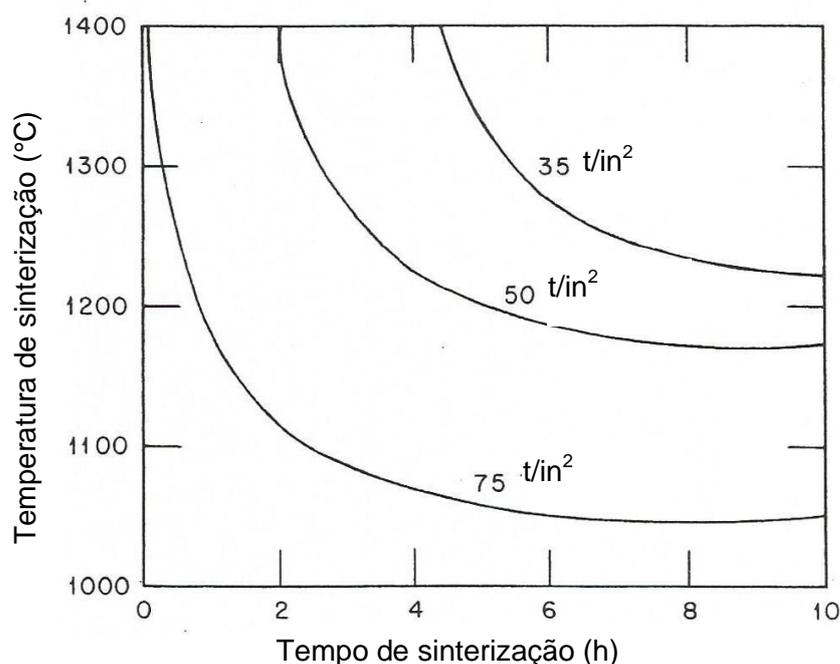


FIGURA 87 - Linhas de isodensidade de $6,59 \text{ g/cm}^3$ (completa densificação) do hidreto de zircônio para três pressões de compactação [32].

6.3.5 Difração de raios X

O difratograma de raios X da amostra de hidreto de zircônio usado na sinterização #1, apresentado na FIG. 74, revelou a presença da fase ZrH_2 , a qual é referida na literatura [68] como hidreto- ϵ e possui a estrutura tetragonal de face centrada. A amostra de hidreto de zircônio utilizado na sinterização #3, como pode ser visto no difratograma da FIG. 76, detectou a presença dos hidretos: $\text{Zr}_{0,38}\text{H}_{0,62}\text{-}\delta$, $\text{ZrH-}\gamma$, além do óxido de zircônio ($\text{ZrO}_{0,33}$). Os hidretos delta e gama têm as estruturas cúbica de face centrada e tetragonal de face centrada [68], respectivamente. Como a única diferença no processo para obtenção dos dois pós foi o tempo de moagem, pode-se supor que isto tenha afetado a formação do óxido e das fases de hidreto de zircônio, conforme observado também na análise de gases.

O difratograma de raios X da amostra da sinterização #2, mostrado na FIG. 75, permite identificar as fases Zr e $\text{ZrH}_2\text{-}\delta$. O refinamento de dados desse difratograma indica a proporção volumétrica de fases como sendo 99,8% de Zr e 0,2% do hidreto.

O difratograma de raios X da amostra da sinterização #3, mostrado na FIG. 77, permite identificar Zr e uma pequena fração de Zr_3O , a qual não foi possível quantificar. Essa presença de óxido é compatível com o elevado teor de oxigênio encontrado na análise de gases apresentada na TAB. 24.

6.3.6 Tamanho das partículas

Confrontando-se a FIG. 79 com a TAB. 27, verifica-se que ao diminuir o tamanho das partículas do pó de hidreto ocorre o acréscimo na densidade real das amostras sinterizadas, pois o menor tamanho de partículas favorece a maior densidade a verde e, conseqüentemente, a maior densidade do material sinterizado, uma vez que aumenta a área de contato entre partículas.

Assim sendo, procurou-se diminuir o tamanho das partículas do hidreto no intuito de se aproximar da massa específica teórica do Zircaloy, como pode ser verificado na TAB. 27.

Com relação à morfologia das partículas do pó de hidreto de zircônio, pode ser observado na micrografia apresentada na FIG. 80 que estas possuem arestas e superfícies planas de fratura devido à natureza frágil do hidreto de zircônio, cujas partículas na pulverização são quebradas preferencialmente segundo planos cristalinos característicos [26].

7 CONCLUSÕES

Das análises químicas realizadas nas amostras recicladas, tanto por fusão como por sinterização, pode-se concluir que a composição de partida da liga Zircaloy manteve-se no material reciclado. É possível concluir que os cavacos fornecidos pela INB continham resíduos de aço que elevaram os teores Fe e Cr. Pode-se concluir, também, que o processo de hidretação dos cavacos contribui na eliminação dessa contaminação por aço, funcionando como um meio de purificação do material de partida.

Das análises de gases pode-se concluir que, nas amostras obtidas por fusão no forno do CCTM, os teores de gases estão acima do especificado, enquanto que, as fundidas no forno do LMM atenderam à especificação, demonstrando ser necessário ter excelentes condições experimentais para a refusão do Zircaloy. Com relação às amostras sinterizadas pode-se concluir que é possível obter materiais com teores de gases adequados.

Das análises microestruturais dos materiais reciclados pode-se concluir que apresentaram as morfologias típicas do Zircaloy, sendo que as amostras obtidas por sinterização apresentaram microestruturas mais homogêneas.

Dos estudos sobre laminação pode-se concluir que é necessário ter cuidados com a temperatura, pois pode haver reação entre o zircônio e o cobre acima de 1000 °C.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que a reciclagem de cavacos de usinagem de Zircaloy, tanto por refusão como por sinterização, são viáveis sendo que, pelo método de metalurgia do pó, é possível obter o tampão do encamisamento no formato quase final.

8 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados alcançados neste trabalho pode-se propor a sua complementação por meio dos seguintes estudos:

- estudo das partículas de segunda fase por metalografia com luz polarizada e microscopia eletrônica de transmissão;
- continuidade dos estudos sobre laminação a frio e a quente;
- estudos da fusão em fornos VAR com eletrodo consumível e de indução;
- estudos para aperfeiçoamento do processo de metalurgia do pó.

9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DERIVADA DESTE TRABALHO

9.1 Artigos completos publicados em periódicos

1 SATO, I.M.; PEREIRA, L.A.T.; SCAPIN, M.A.; COTRIM, M.B.; MUCSI, C.S.; ROSSI, J.L.; MARTINEZ, L.G. Chemical and microstructural characterization of remelted Zircaloy by X-ray fluorescence techniques and metallographic analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 1, p. 1-6, 2011.

2 TAKIISHI, H.; DUVAIZEN, J.H.; SATO, I.M.; ROSSI, J.L.; PEREIRA, L.A.T.; MARTINEZ, L.G. Recycling of Zircaloy Machining Chips by VAR Remelting and Powder Metallurgy Techniques. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 356-361, 2012.

9.2 Capítulos de livros publicados

1 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.). **Fuelling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage**. 1ed. Boca Raton: BrownWalker Press, 2012, v. 1, p. 434-439.

9.3 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1 SATO, I.M.; PEREIRA, L.A.T.; SCAPIN, M.A.; COTRIM, M.B.; MUCSI, C.S.; ROSSI, J.L.; MARTINEZ, L.G. Chemical and microstructural characterization of remelted Zircaloy by X-ray fluorescence techniques and metallographic analysis. In: Fourth International Symposium on Nuclear Analytical Chemistry (NAC-IV), 2010, Mumbai, India. **Proceedings of the Fourth International Symposium on Nuclear Analytical Chemistry (NAC-IV)**. Mumbai, INDIA: Bhabha Atomic Research Center, 2010. v. 1. p. 1.

2 PEREIRA, L.A.T.; Mucsi, C. S.; CORREA, H.P.S.; ORLANDO, M.T.D. ; SATO, I. M.; ROSSI, J.L.; Martinez, L.G. Fusão de cavacos de zircaloy por VAR: resultados preliminares. In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat**, 2010, Campos do Jordão. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Carlos: CBECiMat, 2010. v. unico. p. 6916-6924.

3 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. In: **International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2011)**, 2011, Belo Horizonte, MG. **Trabalhos do INAC 2011**. Rio de Janeiro: ABEN, 2011. v. 1. p. 1-15.

4 ICHIKAWA, R.U.; PEREIRA, L.A.T.; SATO, I.M.; IMAKUMA, K.; ROSSI, J.L.; TAKIISHI, H.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L.G. Study on the microstructure recycled Zircaloy by X-ray diffraction Line Profile Analysis. In: **International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2013)**, Recife/PE, 2013

9.4 Trabalhos publicados em anais de congressos na forma de resumos

1 PEREIRA, L.A.T.; DUVAIZEM, J.H.; TAKIISHI, H.; SATO, I.M.; ROSSI, J.L.; ORLANDO, M.T.D.; MARTINEZ, L.G. Recycling of Zircaloy machining chips by VAR remelting and powder metallurgy techniques. In: **Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH 2011)**, 2011, Florianópolis, SC. Resumos do PTECH 2011. São Paulo: ABC, 2011. v. 1. p. 1-1.

2 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: **Energy and Materials Research Conference (EMR2012)**, 2012, Torremolinos, Spain, 20-22 Jun. Book of Abstracts. Málaga: FORMATEX, 2012. v. 1. p. 299-299.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Câmara dos Deputados. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília: Edições Câmara, 2012.
- 2 INB - Indústrias Nucleares do Brasil. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br>>. Acesso em: 15 jan 2014.
- 3 MUKHERJEE, P. Microstructural studies on lattice imperfections in deformed zirconium-base alloys by X-ray diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 31A, p. 2405 – 2409, 2000.
- 4 STEINBRÜCK, M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures. **Journal of Nuclear Materials**, v. 334, n. 1, p. 58–64, 2004.
- 5 BOHE, A.E.; ANDRADE GAMBOA, J.J.; LOPASSO, E.M.; PASQUEVICH, D.M. Zirconium recovery from Zircaloy shavings. **Journal of Nuclear Materials**, v. 31, p. 3469–3474, 1996.
- 6 Standard specification for hot-rolled and cold-finished zirconium and zirconium alloy bars, rod, and wire for nuclear application. ASTM: B351-08. **ASTM-American Society For Testing and Materials**, 2012.
- 7 Standard specification for hot-rolled and cold-finished zirconium and zirconium alloy bars, rod, and wire for nuclear application. ASTM: B352-08. **ASTM-American Society For Testing and Materials**, 2012.
- 8 YILMAZBAYHAN, A.; A.; MOTTA, A.T.; COMSTOCK, R. J; SABOL, G. P; LAI, B.; CAI, Z.. Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate. **Journal of Nuclear Materials**, v. 324, n. 1, p. 6–22, 2004.
- 9 DURIEZ, C.; DUPONT, T.; SCHMET, B; ENOCH, F. Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air. **Journal of Nuclear Materials**, v. 380, n. 1-3, p. 30–45, 2008.
- 10 DAYTON, R.W.; ALLEN, C.M.; EBERTS, W.U. The reclamation of zirconium machining chips to produce arc-melting feed stock. **United States Atomic Energy Commission**, n. AECD-3499, 1952.
- 11 MOTTA, A.T.; YILMAZBAYHAN, A.; SILVA, M. J. G.; COMSTOCK, R.J.; WAS, G. S.; BUSBY, J.T. Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: Challenges and possibilities. **Journal of Nuclear Materials**, v. 371, n. 1-3, p. 61–75, 2007.

- 12 MIMURA, K.; LEE, S.W.; ISSHIKI, M. Removal of alloying elements from zirconium alloys by hydrogen plasma-arc melting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 221, n. 1-2, p. 267–273, 1995.
- 13 COLLINS, E.D.; DELCUL, G.D.; SPENCER, B.B.; BRUNSON, R.R.; JOHNSON, J.A.; TEREKHOV, D.S.. Process development studies for zirconium recovery/recycle from used nuclear fuel cladding. **Procedia Chemistry**, v. 7, p. 72–76, 2012.
- 14 DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zirconio.pdf>> Acesso em: 10 fev 2014.
- 15 NORTHWOOD, D. The development and applications of zirconium alloys. **Materials & Design**, v. 6, n. 2, p. 58–70, 1985.
- 16 KRISHNAN, R. and ASUNDI, M.K. Zirconium Alloys in nuclear technology. **Proceedings Indian Academy Science**, v. 4, n. April, p. 41–56, 1981.
- 17 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.
- 18 MONZANI, D. Estudo experimental do processo de obtenção do zircônio metálico por magnesioterapia. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Dissertação (Mestrado)**, 1989.
- 19 DOI, S.N. Transformações de fases em ligas Zr-Nb. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Dissertação (Mestrado)**, 1980.
- 20 LOBO, R. de M. Análise microestrutural do Zircaloy-4 submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Dissertação (Mestrado)**, 2002.
- 21 COSTA, I. Study of the oxidation behavior of zirconium and its alloys. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Dissertação (Mestrado)**, 1985.
- 22 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.
- 23 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.
- 24 OLANDER, D.; MOTTA, A. Zirconium Alloys. In: **Light-Water Reactor Materials.**, p. 1–39, 2009.
- 25 KLINE, M.H. Occurrence of zirconium. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 50–58, 1955.

- 26 PARKISON, A.J. Hydride production in Zircaloy-4 as a function of time and temperature. **Texas A&M University, Dissertação (Mestrado)**, 2008.
- 27 ROVER, C.F.S.; FERRANTE, M. A purificação do $TiCl_4$ na usina-piloto do CTA. **Centro Técnico Aeroespacial**, v. 13, n. 2, p. 1–11, 1970.
- 28 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.
- 29 PAWEL, R.E. Oxygen diffusion in beta Zircaloy during steam oxidation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 50, p. 247–258, 1974.
- 30 GORDON, R.B. Melting and shaping of zirconium and its alloys. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 216–255, 1955.
- 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 PENG, Q.; JI, W.; HUANG, H; DE, S. Stability of self-interstitial atoms in hcp-Zr. **Journal of Nuclear Materials**, v. 429, n. 1-3, p. 233–236, 2012.
- 34 KAUFMANN, A. R.; MAGEL, T.T. Physical metallurgy of zirconium and its alloys. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 348–423, 1955.
- 35 MASSIH, A.; ANDERSSON, T.; WITT, P.; DAHLBÄCK, M. Effect of quenching rate on the β -to- α phase transformation structure in zirconium alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 322, n. 2-3, p. 138–151, 2003.
- 36 ÖSTBERG, G.; ATTERMO, R. Structure transformations in zircaloy-2 during hot working processes. **Journal of Nuclear Materials**, v. 5, n. 1, p. 120–127, 1962.
- 37 DANIELSON, P.E.; SUTHERLIN, R.C. Metallography and microstructures of zirconium, hafnium, and their alloys. In: **Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook**. ASM International, p. 942–958, 2004.
- 38 TOFFOLON-MASCLET, C.; BRACHET, J.-C.; JAGO, G. Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure. **Journal of Nuclear Materials**, v. 305, n. 2-3, p. 224–231, 2002.

- 39 MIQUET, A.; CHARQUET, D.; ALLIBERT, C. H. Solid state phase equilibria of Zircaloy-4 in the temperature range 750-1050 °C. **Journal of Nuclear Materials**, v. 105, p. 132–141, 1982.
- 40 HOLT, R.A. The beta to alpha phase transformation in Zircaloy-4. **Journal of Nuclear Materials**, v. 35, p. 322–334, 1970.
- 41 ÖKVIST, O.; KÄLLSTRÖM, K. The effect of zirconium carbide on the beta to alfa transformation structure in Zircaloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 35, p. 316–321, 1970.
- 42 SCHWOPE, A.D.; CHUBB W.; MUEHLENKAMP, G.T.; SHOBER, F.R. Mechanical properties of zirconium and its alloys. In: LUSTMAN, B. and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 490–552, 1955.
- 43 TEWARI, R.; SRIVASTAVA, D.; DEY, G.K.; CHAKRAVARTY, J.K.; BANERJEE, S. Microstructural evolution in zirconium based alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 383, n. 1-2, p. 153–171, 2008.
- 44 STEIN, F.; PALM, M.; SAUTHOFF, G; PALM, M; SAUTHOFF, G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. **Intermetallics**, v. 12, n. 7-9, p. 713–720, 2004.
- 45 BODEGA, J.; FERNÁNDEZ, J.F.; LEARDINI, F.; ARES, J.R.; SÁNCHEZ, C. Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr2 Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 11, p. 1334–1342, 2011.
- 46 MENG, X.Y.; NORTHWOOD, D.O. Intermetallic precipitates in Zircaloy-4. **Journal of Nuclear Materials**, v. 132, p. 80–87, 1985.
- 47 HAYES, E.T. Zirconium alloy systems. In: LUSTMAN, B and KERZE Jr., F. (Ed.). **The Metallurgy of Zirconium**. McGraw-Hill Book Co., p. 432–489, 1955.
- 48 JEONG, Y.H.; KIM, U.C. Correlation of cold work, annealing, and microstructure in Zircaloy-4 cladding material. **Journal of the Korean Nuclear Society**, v. 18, n. 4, p. 267–272, 1986.
- 49 YOO, J.S.; KIM, I.S. Effect of (alfa + beta) heat treatment on the mechanical properties of Zircaloy-4. **Journal of Nuclear Materials**, v. 185, p. 87–95, 1991.
- 50 MUCSI, C.S. Proposição de um processo alternativo à fusão via forno VAR para a consolidação de cavacos prensados de Zircaloy e estudo do sistema dinâmico do arco elétrico. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Tese (Doutorado)**, 2005.
- 51 CRM 098. **Certified Reference Material BCR-Commission of the European Communities**. Brussels, Belgium: Commission of the European Communities, .

- 52 VOORT, G.F. VANDER **Metallography - Principles and Practice**. ASM International, 1999.
- 53 SHAHDAD, S.A.; McCABE, J.F.; BULL, S.; RUSBY, S.; WASSELL, R.W. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. **Dental Materials**, v. 23, n. 9, p. 1079–85, 2007.
- 54 Crystallographica-Search Match, Oxford Cryosystems Ltd., demo version. Disponível em <<http://www.oxcryo.com/cg/csm/>>. Acesso em: 09 jan 2014.
- 55 Powder Diffraction File – PDF2 versão 2003. International Centre for Diffraction Data.
- 56 Programa PowderCell versão 2.3 Disponível em <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html>. Acesso em: 09 jan 2014.
- 57 DANIELSON, P.E. Metallographic techniques for zirconium and zirconium alloys. In: **Metals Handbook**. American Society for Metals - ASM, v.9, p. 497–502, 2004.
- 58 OKAGUCHI, S.; OHTANI, H.; OHMORI, Y. Morphology of Widmanstätten and bainitic ferrites. **Materials Transactions**, v. 32, n. 8, p. 697–704, 1991.
- 59 KIM, H.H.; KIM, J.H.; MOON, J. Y.; LEE, H.S.; KIM, J.J. High-temperature Oxidation Behavior of Zircaloy-4 and Zirlo in Steam Ambient. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 9, p. 827–832, 2010.
- 60 BAEK, J.H.; PARK, K.B.; JEONG, Y.H.. Oxidation kinetics of Zircaloy-4 and Zr–1Nb–1Sn–0.1Fe at temperatures of 700–1200°C. **Journal of Nuclear Materials**, v. 335, n. 3, p. 443–456, 2004.
- 61 OH, Y.M.; JEONG, Y.H.; LEE, K.J.; KIM, S.J. Effect of various alloying elements on the martensitic transformation in Zr–0.8 Sn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 307, n. 1-2, p. 318–323, 2000.
- 62 JAYAKUMAR, T.; PALANICHAMY, P.; RAJ, B. Detection of hard intermetallics in B-quenched and thermally aged Zircaloy-2 using ultrasonic measurements. **Journal of Nuclear Materials**, v. 255, p. 243–249, 1998.
- 63 LUAN, B.F.; CHAI, L.J.; CHEN, J.W.; ZHANG, M.; LIU, Q. Growth behavior study of second phase particles in a Zr–Sn–Nb–Fe–Cr–Cu alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 423, n. 1-3, p. 127–131, 2012.
- 64 BRANDES, E.A. **Smithells Metals Reference Book**. London: Butterworths, .p. 236, 1982.
- 65 TENCKHOFF, E. Review of Deformation Mechanisms, Texture , and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium Base Alloys. **Journal of ASTM International**, v. 2, n. 4, p. 1–26, 2005.

66 CALLISTER Jr., W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 126–146; 210; S118–S161p, 1991.

67 BÉCHADE, J.-L.; MENUT, D.; DORIOT, S.; SCHLUTIG, S.; SITAUD, B. X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline. **Journal of Nuclear Materials**, v. 437, n. 1-3, p. 365–372, 2013.

68 NORTHWOOD, D.O.; LIM, D.T.H. A TEM metallographic study of hydrides in a Zr-2.5wt%Nb alloy. **Metallography**, v. 14, n. 1, p. 21–35, 1981.