

EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE ZIRCÔNIO REPROCESSADAS

Cavalheira, E. D.¹; Mendes, N. M. F.¹; Casini, J. C.²; Barbosa, L. P.¹; Silva, S. C.¹; Takiishi, H.^{1*}

1 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, SP 05508-900, Brasil

2 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia, IFRO, RO 76804-124, Brasil

* e-mail: takiishi@ipen.br

Resumo

A etapa de usinagem para fabricação de tubos e tampões de Zircaloy-4 (Zr-4) utilizados em reatores nucleares de potência à água pressurizada (reatores PWR's) geram grandes quantidades de rejeitos deste material. Devido ao alto custo do Zr-4 faz-se necessário sua reciclagem, que é estratégico para o Brasil, evitando seu descarte para o meio ambiente. Neste trabalho, os rejeitos da usinagem do Zr-4 foram aquecidos em atmosfera de hidrogênio (923 K) sendo o pó resultante desta etapa peneirado em malha 200 e 325 mesh (74 e 44 μm). Nesta etapa, foram retirados os materiais que não absorvem hidrogênio proveniente da usinagem, diminuindo a contaminação final da liga Zr-4. A moagem foi realizada em moinho de alta energia, utilizando pote e esferas de zircônia para diminuir a contaminação do pó. Os experimentos foram realizados em diferentes tempos de moagem (0 a 120 min). A amostra foi prensada a 200 MPa (prensagem isotática) e sinterizada a 1423 K por 10 h. A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e foi determinada a dureza Vickers. Os resultados mostraram que após 60 min de moagem o tamanho médio das partículas foi de 2,4 μm , a dureza Vickers foi de 425 HV e tamanho de grão em torno de 50 μm . As amostras apresentaram valores de densidade hidrostática de 99% em relação à teórica, e a microestrutura apresentou morfologia típica do Zr-4 da fase α e grãos equiaxiais.

Abstract

The Zircaloy-4 (Zr-4) chips are generated in a large scale at the same machining step for producing Zr-4 tubes and end-caps used in pressurized water reactors (PWR's) nuclear reactors. Reprocessing of Zr-4 chips is strategic for Brazil due the high cost of production and also avoids discarding the material in environment. In this work the Zr-4 chips obtained of the machining was firstly heated to 923 K at high purity hydrogen atmosphere to obtain fine powder particles. This powder was sieved through 200 and 325 mesh (<75 and 44 μm). The high energy ball mill was used changing the milling times (0 – 120 min). The samples were pressed to 200 MPa (isostatic pressing) and sintered at 1423 K for 10 h. The microstructures were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and Vickers Hardness (VH) were carried out. The results shown that after 60 min milling time mean particle size (ϕ) is about 2.4 μm and Vickers Hardness was 425 HV and grain size was about 50 μm . Hydrostatic density of this sample was 99% of theoretical and a microstructure showed typical morphology of Zr-4 with α -phase and equiaxed grains.

Keywords (Palavras chaves): Zircaloy, Zirconium alloys, Zr tubes.

1. Introdução

Os componentes estruturais utilizados como revestimento dos elementos combustíveis de reatores nucleares de potência à água pressurizada (reatores PWR's) são confeccionados em ligas de zircônio conhecidas como Zircaloy-4 (Zr-4). Na fabricação destes componentes geram-se cavacos de usinagem que não podem ser descartados ao meio ambiente, pois estas ligas são materiais estratégicos na área nuclear, têm altíssimo custo e ainda não são produzidos no Brasil em escala industrial[1,2]. O reaproveitamento de cavacos de Zr-4 tem importâncias econômica, estratégica e ambiental[3]. Na Indústria Nuclear Brasileira (INB), os cavacos de Zr-4 ocupam grandes áreas, sendo este um dos motivos também da necessidade de reciclagem destes materiais, além da sua importância econômica. Para a obtenção de ligas à base de zircônio através de sua reciclagem, o processo de hidrogenação tem se destacado pela facilidade na obtenção de pós, que podem ser reutilizados, tanto na fabricação de novos tubos de Zr-4 quanto em outros produtos [1]. Das etapas necessárias para obtenção do produto final, a metalurgia do pó se faz presente, pois com ela é possível obter melhor acabamento superficial e uma melhor homogeneidade microestrutural. Outra vantagem é o formato e dimensões finais da peça próximos ao desejado [3]. Neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento do Zr-4 obtido pelo reprocessamento dos cavacos oriundos da usinagem, pelo processo de decrepitação por hidrogênio (HD) e metalurgia do pó.

2. Materiais e Métodos

Os cavacos foram submetidos a uma etapa de limpeza para retirada dos óleos com água e detergente. Outros metais provenientes da usinagem foram retirados aplicando campo magnético. Após limpeza, o material foi hidrogenado em um vaso de pressão de aço inox à temperatura de 723 K e pressão de H_2 de 0,5 MPa para hidretação do Zr-4. Após a hidretação, os materiais foram cominuídos em almofariz e peneirados em malha 200 mesh ($< 74 \mu m$) e 325 mesh ($< 44 \mu m$). Nesta etapa, os metais que não foram hidretados são retirados diminuindo a contaminação do Zr-4. Em seguida, o hidreto de zircônio foi moído em moinho planetário de alta energia, modelo *Pulverisette 7 Premium Line*, com vasode moagem de zircônia e

esferas de Zircônia-Ítria

($ZrO_2-Y_2O_3$) com ciclo hexano, como meio de moagem. A razão de esferas para pó foi de 10:1, a rotação de 200 rpm e os tempos de moagem de 60 e 120 min. As amostras foram prensadas isostaticamente a 200 MPa e sinterizadas a 1423 K por 10 h em alto vácuo ($< 10^{-4}$ Pa). O hidrogênio é retirado da amostra na etapa de sinterização, entre 573 a 923K.

Os pós foram caracterizados por espalhamento de Laser (*Cilas 1064*), para determinar a distribuição granulométrica. A composição química da amostra após sinterização foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (espectrômetro Shimadzu, modelo EDX 720). A morfologia do pó e microestrutura da amostra foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio Philips modelo XL30.

3. Resultados e discussão

Na Fig.1 estão mostrados: (a) os cavacos de Zircaloy após limpeza, (b) após decrepitação por hidrogênio e (c) sinterizado. A hidretação dos cavacos do Zr-4 diminui o volume do material, permitindo seu armazenamento em menores áreas, que é uma necessidade da INB. A Tab. 1 apresenta resultados da distribuição do tamanho de partículas dos pós após cominuição em almofariz de ágata < 325 mesh ($< 44 \mu m$), e após moagem a 60 e 120 min. Na Fig. 2 estão mostradas as micrografias do pó: (a) < 325 mesh e (b) após moagem de 120 min. As partículas dos pós apresentaram a forma angular e arredondada que são favoráveis às etapas de moagem, prensagem e sinterização, diminuindo a porosidade do material final.

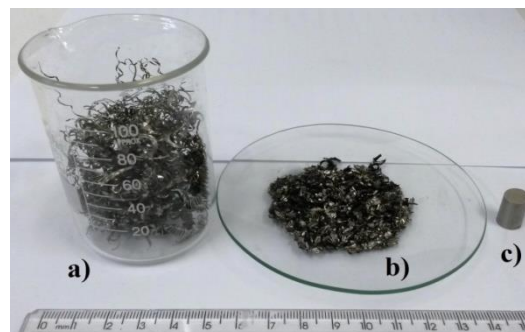


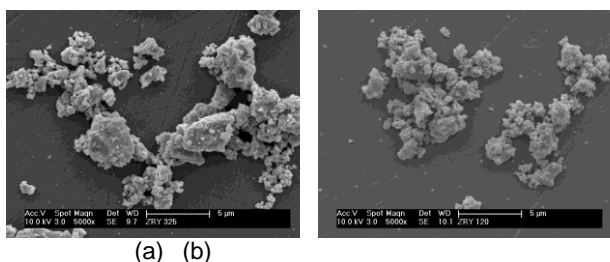
Figura 1: a) cavacos de Zr-4 como recebido após limpeza, b) pós após decrepitação por hidrogênio (HD) e c) sinterizado.

Na Tab. 2 está mostrada a análise química da amostra do pó após moagem de 60 min do Zr-4, comparando-a com sua especificação [4], onde se observa baixa

contaminação pelo Fe que é um dos grandes problemas encontrados na reciclagem do Zr-4 pelo método de fusão [3].

Tabela 1: Valores das distribuições dos tamanhos de partículas das amostras de Zircaloy <325 mesh, 60 e 120 min de moagem.

Amostra	D10% (µm)	D50% (µm)	D90% (µm)	Dmédio (µm)
Zr <325	0,6	3,7	19,3	6,9
Zr 60 min	0,4	1,8	5,3	2,4
Zr 120 min	0,4	1,2	4,0	1,8



(a) (b)

Figura 2: Micrografias do pó obtidas por MEV do Zr-4 após cominuição e moagem: (a) <325 mesh e (b) após 120 min moagem.

Tabela 2: Análise química por fluorescência de raios -x da amostra Zr-60.

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

Na Fig. 3 estão apresentadas as amostras: (a) após sinterização dos pós <44 µm e (b) 120 min de moagem e na Fig. 4 (a e b) as micrografias obtidas por MEV. As amostras após sinterização apresentaram trincas indicando que a distribuição do tamanho de partículas dos pós HD após moagem podem ter influenciado a etapa de prensagem isostática (200 MPa).

Os tamanhos de grãos, após sinterização, apresentaram diferenças entre as amostras, de 50 a 100 µm para pós <325 mesh (Fig. 4 a), e menor que 50 µm e após moagem a 120 min (Fig. 4 b). As amostras apresentaram uma microestrutura homogênea, típica do Zr-4, com fase α e grãos equiaxiais.

A densidade hidrostática (ρ_H) e dureza Vickers (HV) das amostras após sinterização estão apresentadas na Tab. 3.

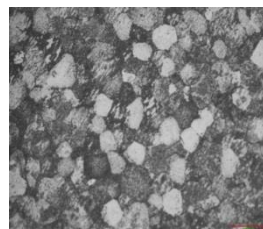


a)

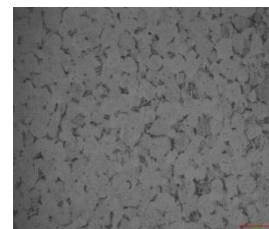


b)

Figura 3: Amostras sinterizadas obtidas com os pós: a) < 325 mesh e b) após 120 min de moagem.



a)



b)

Figura 4: Micrografias das amostras sinterizadas: a) pó < 325 mesh e b) após 120 min moagem.

Tabela 3: Densidade hidrostática das amostras sinterizadas.

Amostra	ρ_H (g.cm ⁻³)	Dureza (HV)
Zr <325	6,54	375
Zr 60 min	6,51	425
Zr 120 min	6,46	440

Com a diminuição do tamanho de partículas após moagem observou-se que houve decréscimo da densidade hidrostática, provavelmente devido ao aumento da porosidade nas amostras sinterizadas. Em contrapartida há um aumento da dureza Vickers com o tempo de moagem decorrente da diminuição do tamanho de grão.

4. Conclusões

O processo de HD e metalurgia do pó mostrou-se eficiente no reprocessamento do cavaco de Zr-4 resultante da usinagem deste material, utilizados em reatores PWR's. A amostra após 120 min de moagem apresentou melhor dureza (440 HV).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CNEN pelo suporte financeiro e ao IPEN-CNEN/SP pela infraestrutura.

6. Referências

- [1] PARKISON, A. J. AND MCDEAVITT, S. M. Metal. Mat. Trans., v. 42A, p. 192-200, V. 42 A, 2011.
- [2] KRISHNAN, R. and ASUNDI, M.K. Zirconium Alloys in nuclear technology. Proceedings Indian Academy Science, v. 4, n. April, p. 41-56, 1981.
- [3] TAKIISHI, H.; DUVAIZEN, J. H.; SATO, I. M.; ROSSI, J. L.; L. A. T. PEREIRA, L. A. T.; MARTINEZ, L. G. Mat. Sci. Forum, Vols. 727-728, p. 356-36, 2012.
- [4] BOHE, A. E.; ANDRADE GAMBOA, J. J.; LOPASSO, E. M.; PASQUEVICH, D. M. Journal of Nuclear Materials, v. 31, p. 3469-3474, 1996.

