

BR 9127933
INIS - BR - 2844

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

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO
DE OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIO
METÁLICO POR MAGNESIOTERMIA**

Deives Monzani

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal



**SÃO PAULO
1989**

Aos meus pais,
à Beth e à
Giovana.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, representado pelo Dr. Claudio Rodrigues, Superintendente, pela oportunidade e condições oferecidas para realização deste trabalho.

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal pela amizade, contribuição na minha formação profissional e orientação neste trabalho.

Ao Elcio, João Carlos, Luis Carlos e especialmente ao Edson P. Soares pela valiosa colaboração na execução do trabalho experimental.

Aos amigos Necésio e Dolores, pelo enorme incentivo, inestimável ajuda e valiosas discussões durante a redação deste trabalho.

Ao Dr Francisco Ambrósio Filho pela amizade e confiança.

Ao Rubens, Emília, Odília, Angela, Maria Tereza, Marco, Silvia, Hidetoshi e Elza pelo constante incentivo.

Aos colegas do Departamento de Metalurgia Nuclear pelo apoio e cooperação.

Aos colegas do Departamento de Processos Especiais: Vera, Scapin, Suzy, Oscar, Juan, Nelson e Tânia, pelo interesse e realização das análises químicas.

ÍNDICE

CAPITULO I	- INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO II	- CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	6
II.1	- HISTÓRICO.....	6
II.2	- MINÉRIOS.....	11
II.2.1	- Tipos.....	11
II.2.2	- Reservas.....	13
II.3	- PROPRIEDADES.....	15
II.3.1	- Propriedades do Zircônio.....	15
II.3.1.1	- Propriedades Mecânicas.....	15
II.3.1.2	- Resistência à Corrosão.....	16
II.3.1.3	- Especificações para Zircônio Metálico.....	18
II.3.1.4	- Influência do Oxigênio e Nitrogênio nas Propriedades do Zircônio.....	19
II.3.2	- Propriedades dos Compostos de Interesse na Metalurgia Extrativa do Zircônio.....	24

11.4	- APLICAÇÕES.....	25
11.5	- PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO METAL ZIRCÔNIO..	27
11.5.1	- Redução do Tetracloreto por Sódio, Cálcio, Magnésio ou Alumínio	28
11.5.2	- Redução do Tetrafluoreto por Cálcio ou Magnésio	30
11.5.3	- Redução de Fluoretos Duplos Alcalinos por Sódio ou Alumínio.....	31
11.5.4	- Redução do Óxido por Metais Alcalinos ou Alcalinos Terrosos.....	31
11.5.5	- Redução do Óxido por Carbono ou Carbetos.....	32
11.5.6	- Processo Eletrolíticos.....	33
11.5.7	- Processo Kroll.....	34
11.5.8	- Termodinâmica das Reações de Obtenção do Zircônio Metálico.....	36
CAPITULO III	- MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
III.1	- Matérias Primas.....	38
III.1.1	- Tetracloreto de Zircônio.....	38
III.1.2	- Magnésio.....	38
III.1.2	- Bases.....	39

III.2	- EQUIPAMENTOS.....	39
III.2.1	- Purificação/Redução.....	39
III.2.2	- Destilação.....	41
III.3	- PARTE EXPERIMENTAL.....	42
III.3.1	- Descrição do Processo.....	42
III.3.1.1	- Purificação.....	43
III.3.1.2	- Redução.....	44
III.3.1.3	- Destilação.....	46
III.3.2	- Sistema de Obtenção de Zircônio Metálico.....	47
III.3.3	- Otimização dos Parâmetros.....	49
III.3.3.1	- Purificação.....	49
III.3.3.2	- Redução.....	49
III.3.3.3	- Destilação.....	50
III.4	- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
III.4.1	- Análise Química.....	51
III.4.2	- Dureza.....	52
CAPITULO IV	- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	54
IV.1	- PURIFICAÇÃO.....	56
IV.1.1	- Descrição do Equipamento.....	56
IV.1.2	- Produto da Etapa de Purificação....	60
IV.1.3	- Otimização do Processo.....	63
IV.1.3.1	- Tempo.....	63
IV.1.3.2	- Temperatura.....	65

IV.2	-	REDUÇÃO.....	66
IV.2.1	-	Descrição do Equipamento.....	66
IV.2.2	-	Otimização do Processo.....	69
IV.2.3	-	Produto da Etapa de Redução.....	78
IV.3	-	DESTILAÇÃO.....	80
IV.3.1	-	Projeto do Equipamento.....	80
IV.3.2	-	Produto da Etapa de Destilação.....	83
CAPITULO V	-	CONCLUSÕES.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....			91

FIGURAS

FIGURA I.1	- Fluxograma do programa zircônio do IPEN-CNEN/SP.....	5
FIGURA II.1	- Evolução do preço e da produção de zircônio metálico na década de 50.....	8
FIGURA II.2	- Influência do nitrogênio na resistência à corrosão do zircônio metálico.....	17
FIGURA II.3	- Influência do oxigênio nas propriedades mecânicas do zircônio metálico.....	20
FIGURA II.4	- Diagrama parcial de equilíbrio Zr-O.....	22
FIGURA II.5	- Diagrama parcial de equilíbrio Zr-N.....	23
FIGURA II.6	- Variação da energia livre padrão com a temperatura para as reações de obtenção do zircônio metálico.....	37
FIGURA IV.1	- Desenho esquemático do forno de purificação / redução proposto por BARC.....	57

FIGURA IV.2	- Desenho esquemático do forno de purificação / redução utilizado neste trabalho.....	59
FIGURA IV.3	- Amostra de tetracloreto de zircônio bruto e purificado.....	60
FIGURA IV.4	- Tetracloreto de zircônio purificado e retido no condensador.....	62
FIGURA IV.5	- Curva de rendimento em função do tempo da etapa de purificação.....	64
FIGURA IV.6	- Curva de rendimento em função de temperatura da etapa de purificação	66
FIGURA IV.7	- Condições de pressão e temperatura ao longo de uma corrida de redução considerada ideal.....	74
FIGURA IV.8	- Condições de pressão e temperatura definidas ao longo da corrida de redução de número 28.....	74
FIGURA IV.9	- Condições de pressão e temperatura definidas ao longo da corrida de redução de número 32.....	75

FIGURA IV.10 - Condições de pressão e temperatura definidas ao longo da corrida de redução de número 16.....	75
FIGURA IV.11 - Desenho esquemático apresentando uma distribuição típica do magnésio e produtos da redução no cadinho.....	79
FIGURA IV.12 - Desenho esquemático do forno de destilação proposto por BARC.....	81
FIGURA IV.13 - Desenho esquemático do forno de destilação utilizado neste trabalho.....	82
FIGURA IV.14 - Vista de cima do cadinho de redução após a etapa de destilação.....	84
FIGURA IV.15 - Amostras de esponja de zircônio metálico.....	84
FIGURA IV.16 - Micrografia obtida por MEV de uma amostra de esponja de zircônio.....	86
FIGURA IV.17 - Amostra dos reagentes e produtos envolvidos no processo de obtenção de zircônio metálico.....	86

TABELAS

TABELA I.1	- Comparação das propriedades físicas, mecânicas e resistência à corrosão entre o aço inoxidável, ligas de zircônio e o alumínio.....	2
TABELA II.1	- Quadro de minerais de zircônio.....	12
TABELA II.2	- Reservas mundiais de zircônio e produção mundial de concentrados de zircônio.....	14
TABELA II.3	- Reservas brasileiras de zircônio.....	14
TABELA II.4	- Propriedades do zircônio metálico produzido por diferentes processos.....	16
TABELA II.5	- Especificação da composição química para o zircônio esponja.....	18
TABELA II.6	- Especificação de dureza para o zircônio esponja.....	19
TABELA II.7	- Propriedades dos compostos envolvidos no processo de redução magnetotérmica.....	24

TABELA II.8	-	Temperatura de ebulição dos cloretos envolvidos na etapa de purificação.....	25
TABELA II.9	-	Valores da variação de energia livre de Gibbs e entalpia padrão das reações de redução do tetracloreto de zircônio.....	29
TABELA II.10	-	Valores da variação de energia livre de Gibbs e entalpia padrão das reações de redução do tetrafluoreto de zircônio.....	30
TABELA III.1	-	Composição química do magnésio metálico utilizado neste trabalho.....	38
TABELA IV.1	-	Teor de impurezas do tetracloreto de zircônio.....	61
TABELA IV.2	-	Percentual de zircônio no resíduo não sublimado na etapa de purificação em função do tempo.....	63
TABELA IV.3	-	Variação do teor de ferro no tetracloreto de zircônio em função da temperatura de purificação.....	65

TABELA IV.4	-	Influência da altura do cadinho de tetracloreto de zircônio no rendimento da etapa de redução.....	67
TABELA IV.5	-	Influência da utilização de um difusor sobre o cadinho tetracloreto de zircônio no rendimento da etapa de redução.....	68
TABELA IV.6	-	Rendimento da etapa de redução para diferentes condições.....	76
TABELA IV.7	-	Tipos e faixa percentual de esponja de zircônio conforme posição no cadinho.....	80
TABELA IV.8	-	Resultados da análise química da esponja de zircônio obtida em uma corrida típica deste trabalho.....	87
TABELA IV.9	-	Influência da atmosfera do forno de fusão na dureza do zircônio metálico.....	88

ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIO METÁLICO POR MAGNESIOTERMIA

Deives Monzani

RES. 0

O zircônio metálico é um material de grande importância tecnológica, principalmente para o setor nuclear, por apresentar baixa seção de choque de absorção de neutrons térmicos e elevada resistência mecânica e à corrosão. Esta combinação de propriedades faz do zircônio um dos metais mais adequados para ser utilizado como encamisante de pastilhas combustíveis de reatores nucleares.

Descreve-se neste trabalho um estudo experimental do processo de obtenção do zircônio metálico - Processo Kroll - por redução do tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$) com magnésio. Este estudo foi dividido em três etapas:

- a) purificação do tetracloreto de zircônio por sublimação seletiva;
- b) redução do tetracloreto de zircônio por magnesioterma e
- c) separação do zircônio metálico da escória por destilação.

Utilizou-se matérias primas comerciais, obtendo-se zircônio metálico dúctil de elevada pureza.

Uma descrição dos equipamentos projetados bem como o seu aperfeiçoamento necessário para o desenvolvimento deste estudo também fazem parte deste trabalho.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE MAGNESOTHERMIC PROCESS FOR OBTAINING METALLIC ZIRCONIUM

Deives Monzani

ABSTRACT

Metallic zirconium is a material of high technological importance due to its high strength and corrosion resistance. Moreover, its relatively low thermal neutron cross section makes it a suitable component for cladding alloys for nuclear reactor fuel pellets.

The Kroll process by magnesium reduction of zirconium tetrachloride is used for obtaining zirconium, according to the following steps:

- a) purification of zirconium tetrachloride by selective sublimation;
- b) magnesium reduction of zirconium tetrachloride, and
- c) separation of the metallic zirconium from the slag by distillation.

Starting from commercial raw materials, high purity ductile metallic zirconium has been obtained.

A description of the experimental facilities as well as their improvements are also described.

I - INTRODUÇÃO

O grande interesse pelo zircônio metálico teve início em 1948, quando pesquisadores do Oak Ridge National Laboratory relataram que uma das propriedades deste metal, a secção de choque de absorção de neutrons térmicos, era 0,4 barns e não 2,5 barns, como se pensava até então⁽¹³⁾.

Esta discrepância foi comprovada pela presença, no zircônio, do elemento háfnio, que tem secção de choque de 105 barns e cujo processo de separação e análise química ainda não haviam sido desenvolvidos. O háfnio, que sempre está associado aos minérios de zircônio em função da sua similaridade química, numa proporção que varia de 0,5 a 2%, não era previamente separado, causando erro na medida desta propriedade⁽¹⁴⁾.

Esta importante descoberta abriu uma perspectiva para aplicação do zircônio metálico na tecnologia nuclear como material estrutural, uma vez que a sua baixa secção de choque associada a elevada resistência mecânica e corrosão, fazem dele um dos materiais mais adequados para esta finalidade, a despeito de seu custo, como é mostrado na Tabela I.1⁽²⁴⁾.

A partir da escolha do zircônio para utilização como material estrutural do reator nuclear para propulsão do submarino Nautilus, nos Estados Unidos, se intensificaram as pesquisas visando o desenvolvimento de processos para obtenção do metal em escala industrial, uma vez que até então as aplicações encontradas para este elemento não justificavam sua produção em grande escala. O processo Kroll, desenvolvido por

W. J. Kroll, no Bureau of Mines (Oregon- EUA), foi o que melhor atendeu aos requisitos necessários para esta aplicação^(10,12).

TABELA 1.1 - Comparação das propriedades físicas, mecânicas e resistência a corrosão entre o aço inoxidável, ligas de zircônio e o alumínio⁽²⁴⁾.

Propriedades	aço inoxidável ^a	zircaloy-2 ^{bb} zircaloy-4 ^{bb}	alumínio
secção de choque para neutrons térmicos (barns)	2,8	0,2	0,2
ponto de fusão(°C)	1450	1850	660
condutividade térmica (W/m K)	18	18	210
limite de resistência a 400°C (recozido/não irradiado) (N/mm ²)	180	120	15
limite de resistência a 400°C (irradiado) (N/mm ²)	800	500	-
taxa de corrosão (vapor a 400°C) (mg/dm ² .d)	≤0,03	1	8
taxa de corrosão (água a 300°C) (mg/dm ² .d)	≤0,03	0,04	8
corrosão sob tensão induzida por irradiação	sim	não	não

^a aço inoxidável austenítico 18Cr 9Ni

^{bb} zircaloy-2 : 1,2-1,7% Sn, 0,07-0,02% Fe, 0,05-0,15% Cr, 0,03-0,08 Ni, 0,07-0,15 O

^{bb} zircaloy-4 : 1,2-1,7% Sn, 0,18-0,24% Fe, 0,07-0,13% Cr, 0,10-0,16 O

Em 1953, com um progresso rápido nas pesquisas, o primeiro reator nuclear com elementos combustíveis encamisados

com zircônio foi colocado em operação⁽⁴⁰⁾. No início da década de 70 o desempenho do zircônio na área nuclear já era mundialmente reconhecido, passando então a substituir, com vantagens, o aço inoxidável⁽²⁰⁾. Atualmente, ligas de zircônio são utilizadas na maioria dos reatores nucleares em operação no mundo, caracterizando-se, portanto, como um material muito importante para este setor^(22,24).

Com a recente desaceleração dos programas nucleares, observada na maioria dos países industrializados, houve uma certa estabilização no consumo mundial do metal zircônio. A taxa de crescimento de consumo, que em 1980 era de 5% ao ano, passou para 2% ao ano em 1985. Por outro lado, o crescimento do consumo em aplicações não nucleares tem aumentado rapidamente, principalmente na indústria química⁽⁴⁰⁾.

Embora tenha havido um grande progresso na aplicação do zircônio metálico em diferentes segmentos industriais, a obtenção deste metal pelo processo Kroll é ainda hoje, a única rota de produção em escala industrial^(24,47,48).

No Brasil, com exceção de alguns testes realizados pelo Centro Técnico Aeroespacial em São José dos Campos, baseados na experiência adquirida com o titânio⁽⁴⁰⁾, não se tem conhecimento de nenhum outro trabalho relacionado com a obtenção do metal zircônio puro.

Considerando que o país já domina o processo de obtenção do óxido de zircônio nuclearmente puro⁽⁴¹⁾ e tem realizado alguns estudos sobre propriedades das ligas de zircônio, utilizando-se material importado^(4,14,44), existe uma lacuna no desenvolvimento da tecnologia deste metal.

Desta forma, é de fundamental importância o

domínio de um processo de obtenção do zircônio metálico, tanto do ponto de vista estratégico, devido a seu emprego na área nuclear, quanto econômico. Além disso, a produção do metal no país, abre um campo maior para pesquisas das etapas subsequentes da tecnologia deste elemento e também das suas aplicações.

Dentro deste contexto realizou-se neste trabalho um estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesioterapia - Processo Kroll - com ênfase nas variáveis que influem na recuperação do metal.

Na Figura I.1 é apresentado um fluxograma do programa zircônio em desenvolvimento no Departamento de Metalurgia Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, onde destaca-se as etapas envolvidas neste trabalho. Este programa tem como meta a consolidação de uma tecnologia nacional no campo do zircônio.

Uma descrição dos equipamentos bem como o seu aperfeiçoamento para o desenvolvimento deste estudo são discutidos neste trabalho.

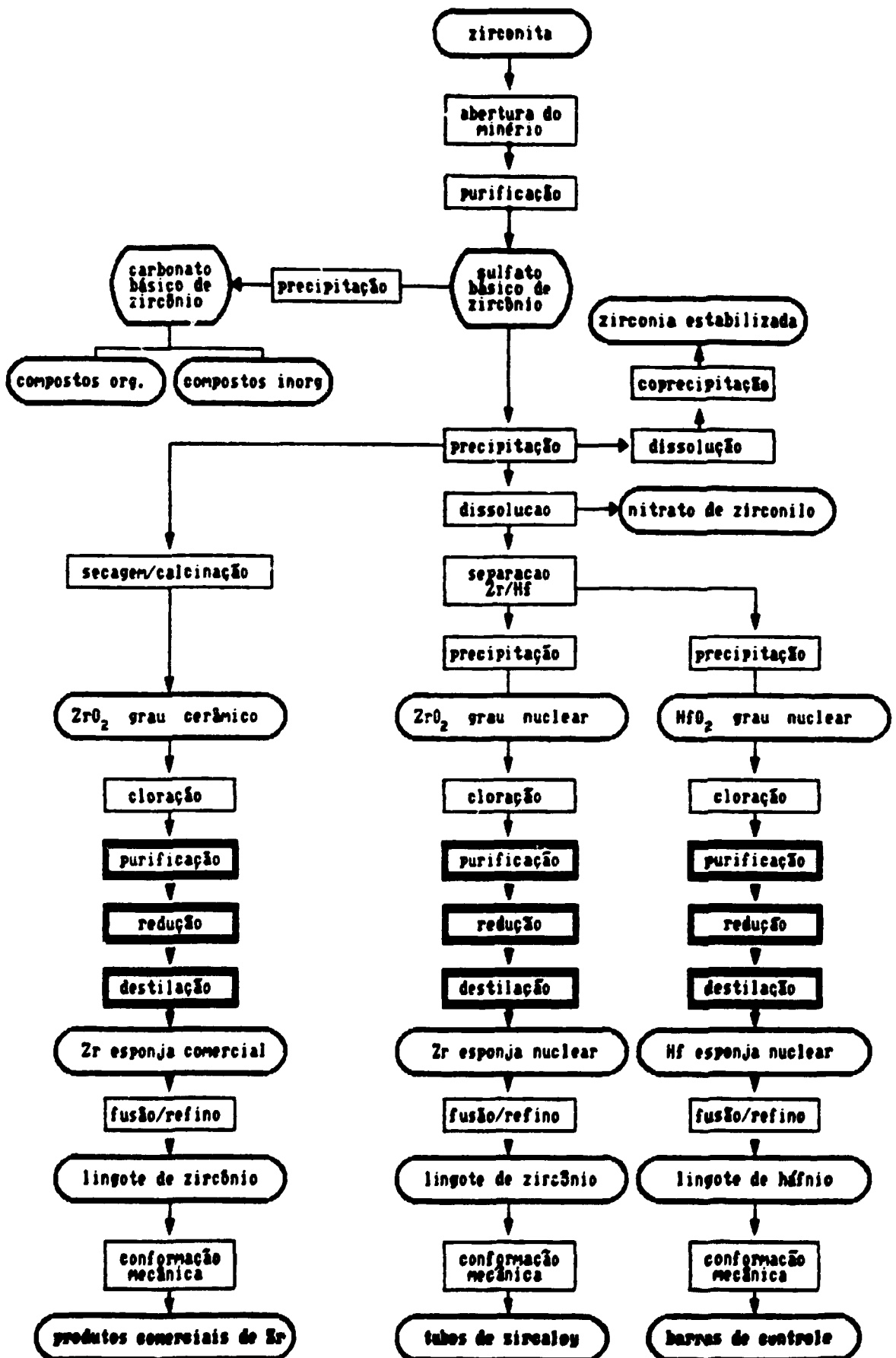


FIGURA I.1 - Fluxograma do programa zircônio IPEN-CNEN/BP

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. HISTÓRICO

Apesar da história do zircônio ter início em 1789, quando este elemento foi descoberto por Klaproth, ele foi isolado na forma metálica apenas em 1824 por Berzelius que preparou um metal impuro e frágil por meio da redução de fluorzirconato de potássio com potássio metálico⁽²⁾.

Por quase cem anos tentou-se obter o zircônio metálico puro, sendo que somente em 1914, D. Lely e L. Hamburger conseguiram produzir, pela primeira vez, zircônio maleável e resistente à corrosão, por meio da redução à vácuo de tetracloreto de zircônio com sódio. Esse sucesso foi justificado pelo tratamento de ressublimação, a que se submeteu o cloreto antes da redução, diminuindo assim a contaminação por oxigênio causada pela sua hidrólise⁽³⁾.

Esses fatos demonstram a dificuldade em se obter zircônio metálico, uma vez que ele apresenta-se na natureza na forma de compostos muito estáveis. Além disso, quando isolado, a sua extrema afinidade por gases da atmosfera compromete ainda mais a sua produção com um grau de pureza adequado. A importância desse requisito está ligada ao fato do zircônio tornar-se frágil e ter a sua resistência à corrosão sensivelmente diminuída com o aumento do teor de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio em solução sólida⁽⁴⁾.

Em 1925, a tecnologia do zircônio teve um avanço

bastante significativo, quando A. E. van Arkel, J. H. de Boer e J. D. Fast relataram o desenvolvimento de uma técnica de purificação por meio da dissociação térmica do iodeto de zircônio em um filamento incandescente de tungstênio a vácuo, envolvendo as seguintes reações^(30,31):



O elevado grau de pureza do metal produzido por este processo permitiu avaliar melhor as propriedades do zircônio e, conseqüentemente, confirmar a necessidade de se evitar a contaminação por gases da atmosfera⁽³²⁾. Este foi o primeiro processo utilizado para produção de zircônio metálico em grandes quantidades, o que se deu em 1949, quando a Westinghouse construiu uma unidade industrial em Pittsburg-EUA, com 35 t/ano de capacidade^(33,34).

Em 1946, Willian J. Kroll, A. W. Schelechten e L. A. Yerkes desenvolveram um novo processo para produção de zircônio metálico. Este processo, que será descrito mais adiante, foi desenvolvido no Bureau of Mines - EUA, baseado na experiência adquirida por Kroll com o titânio. Neste processo, a principal característica é que apenas o vapor do cloreto de zircônio entra em contato com o agente redutor, evitando assim a contaminação por gases, que certamente ocorre no caso da mistura direta dos reagentes^(27,34).

Kroll prosseguiu com suas pesquisas, otimizando o processo e melhorando a qualidade da esponja, e, em 1947, produziu lingotes com dureza de 156 HB em um equipamento com capacidade para 27 kg/ciclo^(27,34).

Como mencionado anteriormente, a descoberta da secção de choque de absorção de neutrons térmicos real do zircônio, em 1948, marca o início do interesse por este metal na tecnologia nuclear, em função da possibilidade de utilizá-lo como material estrutural em reatores nucleares⁽²⁹⁾.

Esse interesse foi tão grande, que se intensificaram as pesquisas visando o desenvolvimento de processos de produção do metal em grandes quantidades e com propriedades adequadas ao emprego na área nuclear^(29,30). Isso fez com que em apenas dez anos a sua produção atingisse 1800 t/ano e seu preço caísse de 50 para 12 US\$/kg, como mostra a Figura II.1⁽³¹⁾.

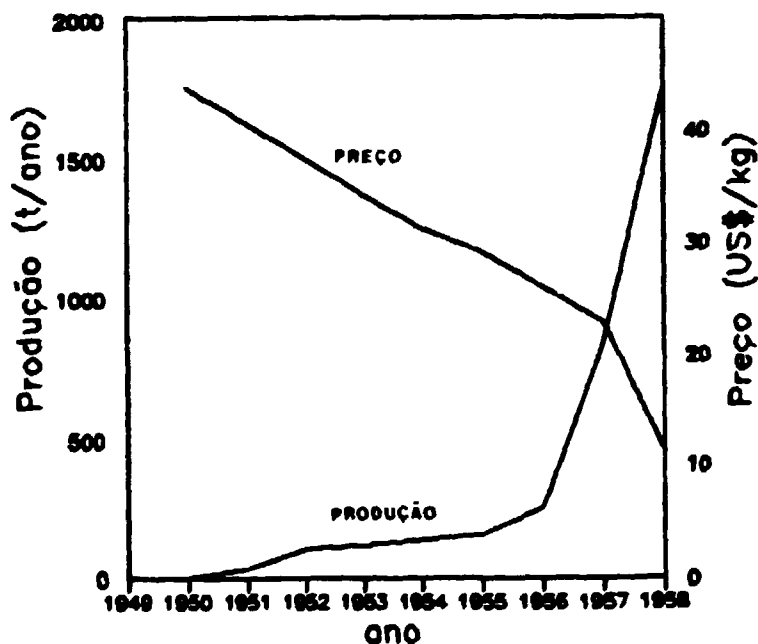


FIGURA II.1 - Evolução do preço e da produção de zircônio metálico na década de 50.

O período que se seguiu, até por volta de 1972, foi caracterizado pela melhoria da qualidade dos tubos de ligas de zircônio⁽²⁰⁾ e também por algumas mudanças no processo de produção do metal, sem contudo alterar o seu princípio básico⁽²¹⁾. Ao final desse período a tecnologia do zircônio já estava consolidada e o seu desempenho em reatores nucleares mundialmente comprovado⁽²²⁾, passando então a substituir o aço inoxidável, com vantagens, na maioria dos reatores de potência em operação no mundo⁽²³⁾.

Isso não significa que o desenvolvimento da tecnologia do zircônio tenha estacionado. Ao contrário, mais recentemente, em 1980 a Western Zirconium construiu uma usina integrada para produção de tubos de "zircaloy", com capacidade instalada para produção de 1800 toneladas de esponja de zircônio por ano, utilizando basicamente o processo Kroll em bateladas de 1300 kg aproximadamente⁽²⁴⁾. Além disso, as pesquisas visando a melhoria da qualidade dos produtos já existentes e de novas aplicações continuaram, como por exemplo, o desenvolvimento de ligas com nióbio para utilização em reatores nucleares e com titânio e tungstênio para a indústria aeronáutica⁽²⁵⁾. Em relação ao processo de obtenção da esponja de zircônio metálico, patentes tem sido publicadas^(16,17,18,19), apresentando modificações em relação ao processo Kroll, sem contudo alterar o seu princípio básico.

Depois de vinte anos de competição para atender aos requisitos de preço e qualidade exigidos nas aplicações do zircônio existem, atualmente, apenas três produtores de zircônio metálico no mundo ocidental, que são: Teledyne Wah Chang e Western Zirconium dos Estados Unidos, e a Compagnie Européenne

de Zirconium (CEZUS) da França⁽³⁰⁾. Juntas, as três empresas produziram 12000 toneladas de zircônio esponja em 1983⁽³¹⁾.

Afora os produtores em escala industrial, têm-se conhecimento de várias publicações que propõem processos alternativos para obtenção do zircônio metálico, cujos resultados apresentados são satisfatórios somente em escala de laboratório^(32,33,34).

Existem também algumas publicações sobre o processo Kroll aplicado em escalas reduzidas, que devem ser mencionadas:

Em 1957 a URSS apresenta duas publicações^(35,36), onde são relatados os estudos da velocidade da reação de redução e os mecanismos de formação da esponja. Ao contrário da maioria dos trabalhos, que apenas descrevem o processo e a influência de algumas variáveis de forma genérica, estes desenvolveram um estudo dirigido para o entendimento das principais variáveis envolvidas no processo de redução do zircônio. Os resultados e discussões apresentados foram de grande valia para este trabalho.

Em 1969, a Índia publica os resultados dos trabalhos desenvolvidos no Bhabha Atomic Research Centre, onde foi adotado o processo Kroll, com uma modificação no sistema de vedação da retorta⁽³⁷⁾. Os resultados obtidos para a escala de 2 kg/ciclo mostraram que essa concepção era bastante promissora.

Em 1972, o BARC apresenta uma nova publicação onde são relatados os resultados obtidos utilizando a mesma concepção para uma escala de 15 kg/ciclo⁽³⁸⁾.

O presente trabalho, como será justificado mais

adiante, foi baseado principalmente nestas publicações.

No Brasil, as publicações relativas a metalurgia extrativa do zircônio foram isoladas e limitadas a apenas três, que são:

Em 1949, Souza Santos⁽²¹⁾ apresenta uma revisão bibliográfica, onde discute os processos metalúrgicos para obtenção de zircônio metálico.

Em 1972, M. Haydt⁽²²⁾, em sua tese de doutoramento, descreve um processo para se obter uma liga zircônio/zinco/magnésio, por meio da redução do ZrO_2 com magnésio em um banho de sais.

Em 1982, como citado anteriormente, são apresentados os resultados obtidos nos testes realizados no Centro Técnico Aeroespacial⁽²⁰⁾.

II.2. MINÉRIOS

II.2.1. Tipos

Existem cerca de vinte minerais de zircônio conhecidos⁽²⁷⁾. Na Tabela II.1 estão relacionados alguns deles, com as respectivas fórmulas e composições químicas^(34,47).

Tabela II.1 - Quadro de minerais de zircônio^(34,47)

Mineral	Fórmula	Composição	
		%ZrO ₂	%HfO ₂
badeleita	ZrO ₂	96,5-98,9	1,0-1,8
Rosenbuschita	silicato de Na, Ca, Zr	19,80	0,3
Wohlerita	silicato e niobato de Na, Ca e Zr	15,61	0,5
Elpidita	Na ₂ ZrH ₆ (SiO ₂) ₄	20,28	0,2
Eudialita	silicato de Zr, Fe, Ca e Na	12,2-14,3	0,2-0,7
Zircão/Zirconita	ZrSiO ₄	64,23	0,5-2,0
Zirkelita	(CaFe) (Zr, Ti, Th) ₂ O ₆	51,89	1,0-2,7
Calapleita	Hy(Na ₂ , Ca)ZrSi ₃ O ₁₁	31,50	0,3

Desses minerais, apenas a badeleita e a zirconita têm importância comercial, sendo este último mais largamente utilizado⁽³⁴⁾.

A zirconita é um ortossilicato de fórmula ZrSiO₄, que contém cerca de 67% de ZrO₂ e 39% de SiO₂, com impurezas de Fe₂O₃, CaO e Al₂O₃. Apresenta densidade na faixa de 4,02 a 4,86 g/cm³; dureza de 7,5 na escala Mohs e ponto de fusão de 1775° C, sendo estes parâmetros dependentes da composição do minério⁽³⁷⁾.

A badeleita, que é o segundo principal minério de zircônio em termos comerciais, é o dióxido de zircônio, cujas amostras mais puras chegam a ter 98% de ZrO₂⁽³⁴⁾.

Sua densidade varia de 5,5 a 6,0 g/cm³, dureza de 6,5 na escala Mohs e ponto de fusão em torno de 2700° C⁽³⁷⁾.

11.2.2. Reservas

Estima-se que o teor de zircônio na crosta terrestre seja da ordem de 0,02% em peso, o que o torna o 11º elemento mais abundante, superando metais mais utilizados como o cobre, zinco, estanho, níquel e chumbo^(34,07).

Os depósitos minerais de zircônio encontram-se largamente distribuídos em quase todos os continentes, destacando-se, como pode ser observado na Tabela 11.2, as reservas localizadas na Austrália e África do Sul, as quais, somadas, representam mais de 50% das reservas mundiais. Os dados apresentados referem-se à zirconita, com exceção aos da África do Sul que relacionam-se, principalmente à badeleita⁽¹⁾.

As reservas brasileiras, que tiveram recentemente um acréscimo significativo com a descoberta de zirconita associada à cassiterita no Amazonas, somam hoje aproximadamente 2×10^6 (incluindo reservas medidas e indicadas)⁽¹⁰⁾, o que significa 4,5% das reservas mundiais. Na Tabela 11.3 apresenta-se a distribuição dessas reservas pelos estados brasileiros.

Tabela II.2 - Reservas mundiais de zircônio e produção mundial de concentrados de zircônio⁽¹⁾.

País	Reservas*	(%)	Produção*	(%)
Austrália	13.514	29,2	231	64,0
África do Sul	10.975	23,7	63	17,5
Estados Unidos	7.256	15,7	ND	-
União Soviética	4.535	9,8	41	11,3
Índia	2.721	5,9	6	1,7
Brasil	1.950	4,2	6	1,7
China	907	2,0	7	1,9
outros	4.399	9,5	7	1,9
Total	46.257	100,0	361	100,0

* unidades - mil toneladas de zircônio contido

ND - não disponível

Tabela II.3 - Reservas brasileiras de zircônio⁽¹⁰⁾

Estado	Reservas(t)	Participação (%)
Amazonas	1.667.423	63,5
Bahia	3.763	0,1
Espírito Santo	5.687	0,2
Minas Gerais	158.936	6,1
Paraíba	702.142	26,8
Paraná	5.092	0,2
Rio de Janeiro	81.373	3,1
Total	2.624.416	100,0

* Reservas medidas + indicadas

11.3 - PROPRIEDADES

11.3.1 - Propriedades do Zircônio

Número Atômico.....	40
Peso Atômico.....	91,22
Densidade.....	6,49
Ponto de Fusão.....	1852°C
Ponto de Ebulição.....	3580°C

11.3.1.1 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do zircônio metálico são fortemente afetadas por impurezas, principalmente o oxigênio e nitrogênio, como será explicado mais adiante. Por esse motivo, apresenta-se, a título de ilustração, na Tabela II.4, algumas propriedades mecânicas do zircônio metálico produzidos por diferente processos^(21,34).

TABELA II.4 - Propriedades do zircônio metálico produzidos por diferentes processos^(21,34)

PROCESSO DE OBTENÇÃO/FUSÃO	TRATAMENTO TÉRMICO/MECÂNICO	TG (mm)	RT (kg/mm ²)	LE (kg/mm ²)	A (%)	D (HB)
Zr-Kroll (poroso)/forno de indução com cadinho de grafita.	laminado a 850°C recozido por 30' resfriado ao ar.	0,040	43,2	26,4	21	180
idem	forjado e laminado a 1000°C, laminado a frio e recozido a 705°C	0,025	39,6	25,2	24	155
idem/forno a arco	idem	0,035	44,5	26,4	30	180
Zr refinado p/ iodeto/idem*	idem	0,035	25,0	11,5	36	104
idem**	idem	0,065	20,4	9,6	29	74
idem	laminado a 760°C laminado a frio recozido a 600°C	0,020	24,5	6,6	47	150
idem	idem, laminado a frio e recozido a 750°C	0,050	17,4	5,4	40	73

* - contendo 0,004% de nitrogênio

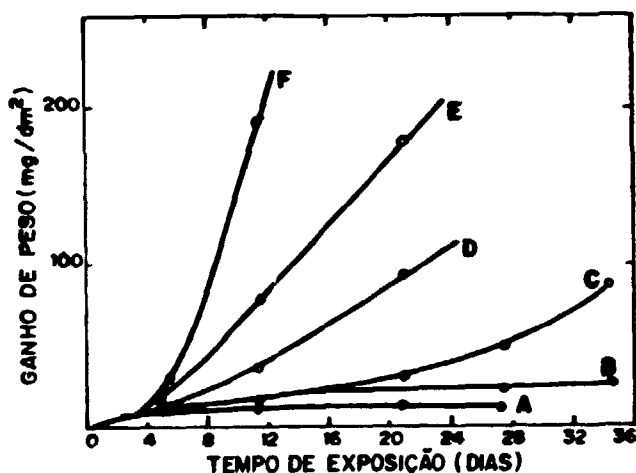
** - contendo 0,002% de nitrogênio

TG-tamanho de grão RT-resistência a tração LE-limite de escoamento A-alongamento D-dureza

II.3.1.2 - Resistência à Corrosão

De uma forma geral, o zircônio apresenta uma resistência à corrosão bastante elevada, não sendo atacado por diversos ácidos à temperatura ambiente, como por exemplo ácido clorídrico e nítrico^(21,32). No entanto, assim como as propriedades mecânicas, a sua resistência à corrosão é também

afetada por impurezas, principalmente cálcio, magnésio, cloro e silício. Estas impurezas, na prática, ocorrem em teores muito baixos e são de fácil controle, não tendo, portanto, grande importância. O nitrogênio, ao contrário, afeta fortemente a resistência à corrosão do zircônio metálico quando seu teor ultrapassa 50 ppm, como mostrado na Figura II.2⁽³⁴⁾. Este fato, associado a dificuldade em se controlar seu teor, atribui ao nitrogênio uma importância destacada neste aspecto.



Teor de nitrogênio(ppm): A=30; B=40; C=50; D=70; E=80 e F=140

FIGURA II.2 - Influência do nitrogênio na resistência à corrosão do zircônio metálico.

11.3.1.3 - Especificações para Zircônio Metálico

A ASTM, American Society for Testing and Materials, especifica três tipos de zircônio esponja, sendo um para aplicação nuclear (Norma ASTM B 349-80)^(*) e dois outros tipos para aplicação comercial (ASTM B 494-79)^(*).

Os requisitos de composição química e dureza são apresentados nas Tabelas II.5 e II.6, respectivamente.

TABELA II.5 - Especificação da composição química para o zircônio esponja^(3.4).

Norma	ASTM B 349-80		ASTM B 494-79	
	Grau R 60001		Grau R 60002	Grau R 60003
Elemento - Teor*(%)	Grau R 60001		Grau R 60002	Grau R 60003
Zircônio + Háfnio	-		99,200 min	98,0 min
Háfnio	0,010		4,500	4,5
Ferro + Cromo	-		0,200	-
Ferro	0,150		-	-
Oxigênio	0,140		-	-
Nitrogênio	0,005		0,025	-
Carbono	0,025		0,050	-
Cloro	0,130		-	-
Cromo	0,020		-	-
Silício	0,012		-	-
Níquel	0,007		-	-
Alumínio	0,0075		-	-
Manganês	0,005		-	-
Titânio	0,005		-	-
Tungstênio	0,005		-	-
Cobre	0,003		-	-
Cobalto	0,002		-	-
Urânio (total)	0,0003		-	-
Boro	0,00005		-	-
Cádmio	0,00005		-	-

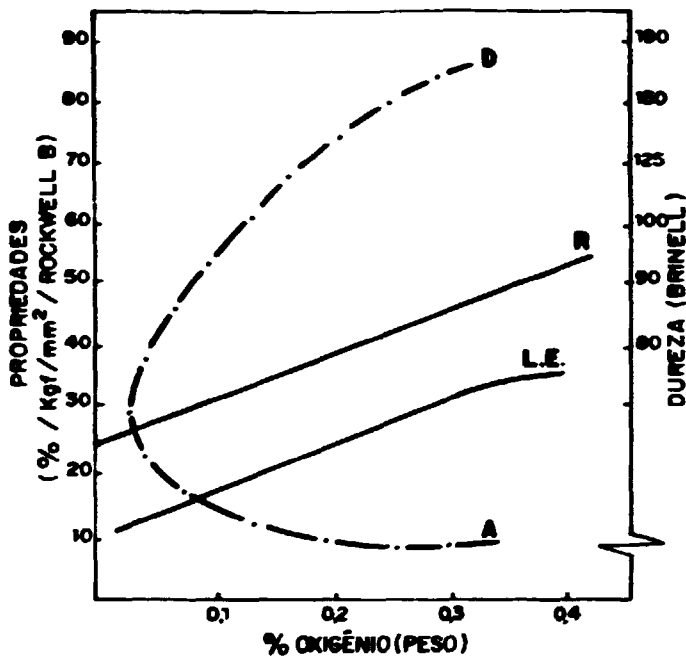
* - máximo

TABELA II.6 - Especificação de dureza para o zircônio esponja

Norma	ASTM B 349-80	ASTM B 494-79	
	Grau R 60001	Grau R 60002	Grau R 60003
Dureza (HB máx)	150	160	200

II.3.1.4 - Influência do oxigênio e nitrogênio nas propriedades do zircônio

A grande dificuldade em obter-se zircônio metálico com boas propriedades deve-se principalmente à sua extrema reatividade em relação ao oxigênio e nitrogênio, associada ao fato dele tornar-se duro e frágil quando o teor desses gases ultrapassa um certo limite. Na Figura II.3 é apresentada a influência do teor de oxigênio nas propriedades mecânicas do zircônio⁽²⁵⁾.



D→dureza/R→resistência a tração/LE→limite de escoamento/A→alongamento

FIGURA II.3 - Influência do oxigênio nas propriedades mecânicas do zircônio metálico

O efeito do oxigênio e nitrogênio no zircônio metálico é explicado pela elevada solubilidade que estes gases têm no metal, como pode ser observado nos diagramas de

equilíbrio apresentados na Figuras 11.4 e 11.5⁽³⁴⁾. Nota-se que o limite de solubilidade é da ordem de 6% (29% atômico) para o oxigênio e de 5% (25% atômico) para o nitrogênio, sendo o zircônio um dos poucos materiais capazes de dissolver seu próprio óxido à elevadas temperaturas⁽²⁾. Além disso esses elementos formam uma solução sólida com o zircônio metálico, que não se dissocia, mesmo com a fusão do metal a vácuo. Assim, uma vez ocorrida a contaminação, esses elementos não podem ser removidos⁽³⁴⁾.

É interessante citar, que o oxigênio é utilizado como um elemento de liga, uma vez que para teores inferiores a 1000 ppm, a resistência mecânica das ligas de zircônio é muito baixa⁽²⁾. Em relação ao nitrogênio, isto não ocorre e seu teor é limitado à aproximadamente 200 ppm, pois acima deste há uma diminuição acentuada da resistência à corrosão⁽³⁴⁾.

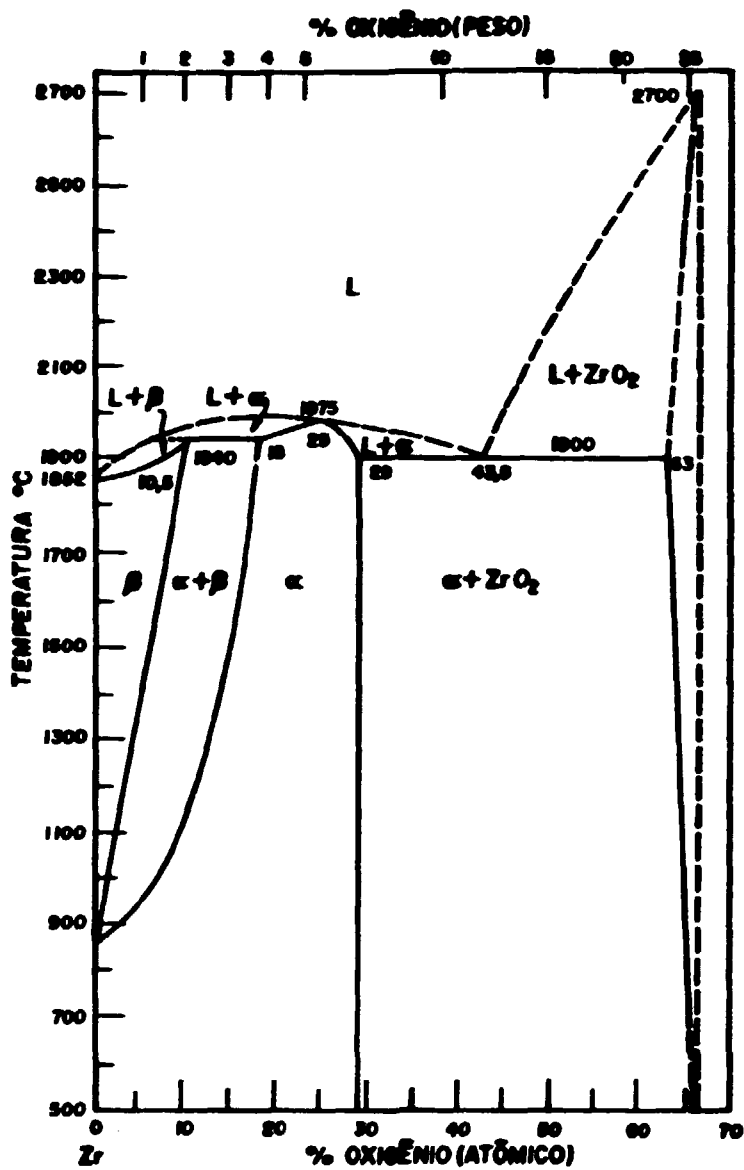


FIGURA II.4 - Diagrama parcial de equilibrio Zr-O(34)

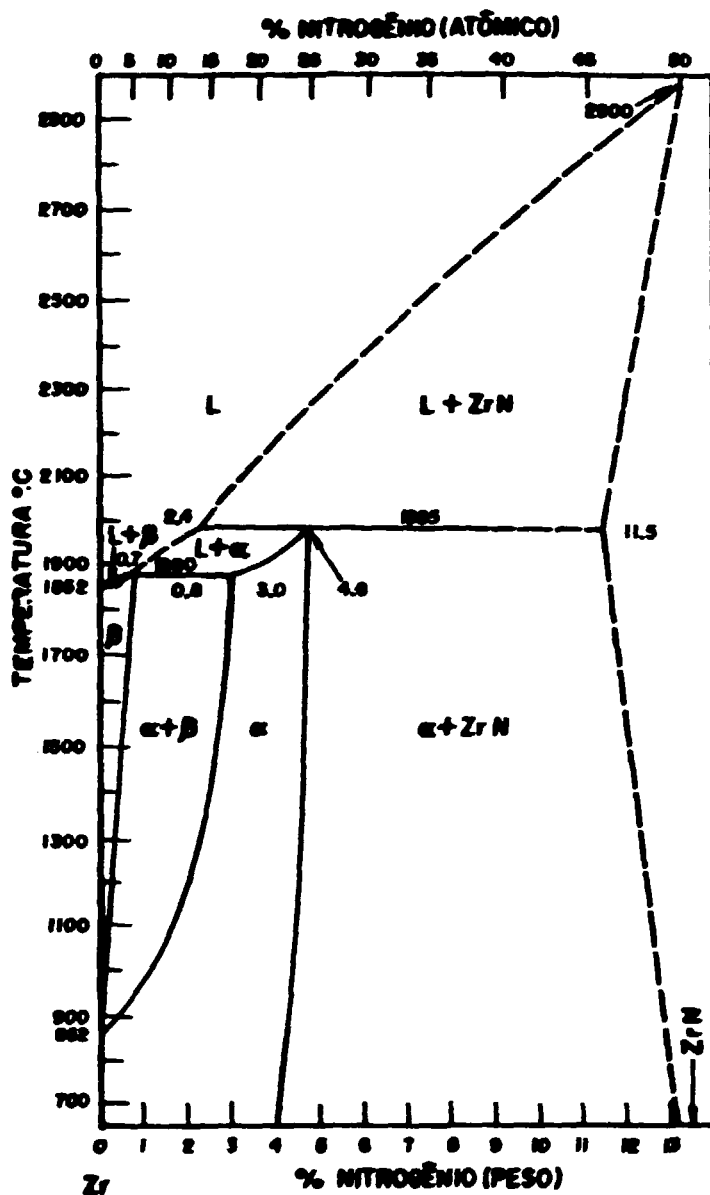


FIGURA 11.5 - Diagrama parcial de equilibrio Zr-N. (34)

11.3.2 - Propriedades dos Compostos de Interesse na Metalurgia Extrativa do Zircônio

Uma vez que o processo adotado no presente trabalho para obtenção de zircônio na forma metálica foi o da redução por magnesioterma (Processo Kroll), são listadas, a seguir (Tabela II.7), algumas propriedades dos principais compostos de interesse⁽⁴²⁾.

TABELA II.7 - Propriedades dos compostos envolvidos no processo de redução magnesiotérmica⁽⁴²⁾.

Composto	Mg	MgCl ₂	ZrCl ₄
Ponto de Fusão (°C)	650	718	437*
Ponto de Ebulição (°C)	1107	1415	331**
Densidade (g/cm ³)	1,74	2,33	0,5-0,7***
Número Atômico	12	-	-
Peso Atômico	24,31	-	-
Massa Molecular	-	95,21	233,05
Pressão de Vapor (mm Hg a 800°C)	40	1	>760

* - à 25 atm

** - sublima

*** - medida neste trabalho

É importante citar também, que o magnésio não forma compostos com o zircônio e tem solubilidade bastante limitada. Além disso, a sua elevada pressão de vapor facilita a sua separação do zircônio metálico^(7,11,39).

Doutros compostos participam do processo como impurezas na forma de cloretos. Na Tabela II.8 apresenta-se

a temperatura de ebulição dos principais cloretos envolvidos na etapa de purificação. A diferença entre estas temperaturas permite a separação das impurezas do tetracloreto de zircônio, por meio de uma destilação seletiva⁽²²⁾.

TABELA II.8 - Temperatura de ebulição dos cloretos envolvidos na etapa de purificação⁽²²⁾

Composto	Temperatura de Ebulição (°C)
SiCl ₄	57
TiCl ₄	136
AlCl ₃	180 (*)
TaCl ₅	242
MoCl ₅	268
WCl ₆	275
UCl ₄	792
ZnCl ₂	732
ThCl ₄	857
PbCl ₂	954
CdCl ₂	975
NiCl ₂	990
FeCl ₂	1026 (*)
FeCl ₃	319
CoCl ₂	1050 (*)
NaCl	1445
CaCl ₂	1900

* - sublima

II.4 - APLICAÇÕES

O zircônio metálico é utilizado principalmente em reatores nucleares como encamisante de elementos combustíveis e componentes estruturais. Para esta finalidade são adicionados pequenas quantidades de cromo, ferro, níquel, estanho e, mais recentemente, nióbio, sendo estas ligas denominadas comercialmente de "zircaloy"⁽²³⁾. Esta aplicação deve-se a baixa

secção de choque de absorção de neutrons térmicos, que o zircônio apresenta após a separação do háfnio contido, bem como as excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão⁽³⁴⁾.

O seu uso na indústria química é o segundo mais importante e tem apresentado um crescimento significativo nos últimos anos devido ao aumento relativo dos preços dos materiais alternativos, especialmente as ligas de níquel, e também à necessidade dos produtores em expandir seus mercados⁽³⁷⁾. Neste setor, o zircônio é usado pela sua resistência ao ataque de vários ácidos em equipamentos tais como trocadores de calor, bombas, tubulações, válvulas, etc⁽²⁴⁾.

Em menor quantidade, o zircônio metálico encontra outras aplicações, das quais pode-se citar^(24,37):

- flash fotográfico: para aumentar a intensidade e duração da luz emitida, além de proporcionar uma resposta mais rápida, quando o flash é acionado.

- eletrônica: como absorvedor de gases em tubos de vácuo de equipamentos eletrônicos e em tubos de raios X como filtro.

- pirotecnia e explosivos: pela sua baixa temperatura de ignição e alta taxa de queima.

- aços e ligas não ferrosas: como elemento de liga para melhorar as propriedades de uma forma geral, além de promover desoxidação, fixar o enxofre e remover o nitrogênio.

II.5 - PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO METAL ZIRCÔNIO

Como citado anteriormente, existem vários processos que permitem a obtenção do zircônio metálico, que, no entanto, produzem um metal impuro ou apresentam bons resultados apenas em escala de laboratório^(34,36,37).

A descrição desses processos serve para justificar não só a importância do processo Kroll na produção em escala industrial, como também a opção adotada no desenvolvimento do presente trabalho. .

Para efeito de apresentação, os processos de obtenção do zircônio metálico são classificados nas mais diversas formas^(34,37,37). No presente trabalho utilizou-se a classificação adotada por P. Lehr et al⁽³⁷⁾, que é a seguinte:

- a- Redução do tetracloreto por Na, Ca, Mg ou Al.
- b- Redução do tetrafluoreto por Ca ou Mg.
- c- Redução de fluoretos duplos alcalinos por Na ou Al.
- d- Redução do óxido por metais alcalinos ou alcalino-terrosos.
- e- Redução do óxido por carbono ou carbetos.
- f- Processos eletrolíticos.

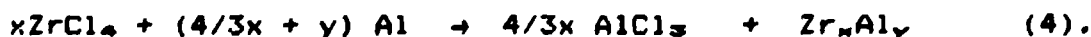
11.5.1 - Redução do tetracloreto por Sódio, Cálcio, Magnésio ou Alumínio.

O tetracloreto de zircônio é um composto que se hidroliza rapidamente em contato com a umidade do ar, segundo a reação:



Desta forma, se o ZrCl_4 é misturado diretamente com o agente redutor, a contaminação por oxigênio seguramente será excessiva e o metal obtido conseqüentemente duro e frágil. No entanto, se apenas o vapor do tetracloreto de zircônio entrar em contato com o metal redutor, esta contaminação não ocorrerá.

Termodinamicamente, a reação de redução do tetracloreto de zircônio é possível e exotérmica, para o sódio, cálcio e magnésio, como mostrado na Tabela II.9. Observa-se também que, para o alumínio, a reação ocorre somente em temperaturas superiores a 650°C . Porém, nessas condições há uma forte tendência à formação de compostos intermetálicos estáveis do tipo Zr_mAl_y , como por exemplo Zr_3Al , Zr_2Al , ZrAl , ZrAl_3 , etc⁽³⁴⁾, por meio da reação:



Esta reação inviabiliza a utilização de alumínio na produção do metal zircônio puro.

Fazendo-se uma comparação entre os outros

elementos citados pode-se afirmar que o magnésio é o mais indicado para ser utilizado como agente redutor, pois, apesar do sódio e cálcio apresentarem menor variação de energia livre, estes possuem as seguintes desvantagens:

- o sódio, por ser muito reativo, apresenta dificuldades no seu manuseio e armazenamento, além de custo elevado.

- o uso do cálcio na reação de redução forma CaCl_2 , que é comparativamente mais difícil de ser separado do zircônio metálico na etapa destilação.

Tabela II.9 - Valores da variação de energia livre de Gibbs e entalpia padrão das reações de redução do tetracloreto de zircônio^(7,31,39).

Reação	$-\Delta G^\circ_{298}^\circ$	$-\Delta H^\circ_{298}^\circ$
$\text{ZrCl}_4 + 4 \text{ Na} = 4 \text{ NaCl} + \text{Zr}$	154,7	163,2
$\text{ZrCl}_4 + 2 \text{ Ca} = 2 \text{ CaCl}_2 + \text{Zr}$	148,8	151,2
$\text{ZrCl}_4 + 2 \text{ Mg} = 2 \text{ MgCl}_2 + \text{Zr}$	70,4	72,2
$\text{ZrCl}_4 + 4/3 \text{ Al} = 4/3 \text{ AlCl}_3 + \text{Zr}$	-32,7	-48,1

* unidade - kcal/mol

O processo que utiliza o magnésio como redutor e onde apenas o vapor do tetracloreto participa da reação é denominado processo Kroll e será descrito detalhadamente adiante.

II.5.2 - Redução do Tetrafluoreto por Cálcio ou Magnésio

As reações de redução do tetrafluoreto de zircônio por cálcio e magnésio, são exotérmicas e termodinamicamente possíveis, como mostrado na Tabela II.10.

Tabela II.10 - Valores de variação de energia livre de Gibbs e entalpia padrão das reações de redução do tetrafluoreto de zircônio^(7,31,32).

Reação	$-\Delta G^{\circ}_{298}$ *	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ *
$ZrF_4 + 4Ca = 4CaF_2 + Zr$	713	136
$ZrF_4 + 2Mg = 2MgF_2 + Zr$	79	70

* unidade - kcal/mol

A redução é feita em bombas fechadas, usando iodo ou um arame de tântalo para iniciar a reação.

Este processo apresenta bons resultados apenas em escala de laboratório, uma vez que é difícil controlar a contaminação de nitrogênio, ferro, alumínio e silício. Esta contaminação é proveniente do material usado como revestimento da bomba e causada pela temperatura elevada que a mistura deve atingir para que o zircônio metálico se separe da escória⁽³⁴⁾.

II.5.3. Redução de Fluoretos Duplos Alcalinos por Sódio ou Alumínio.

A obtenção de metais por redução de fluoretos duplos alcalinos com sódio é bastante antiga. Berzelius, em 1824, utilizou este método para o composto K_2ZrF_6 . Posteriormente em 1865, Troost estudou a utilização do alumínio como redutor, encontrando, no entanto, dificuldades devido a formação de aluminetos⁽³⁴⁾. Este método também foi empregado por de Boer e Fast para a redução do $Na_9Zr_2F_{13}$, partindo de matérias primas de menor custo. As reações, que ocorrem em bombas fechadas entre 1000 e 1200°C, são:



Este processo pode apresentar problemas de contaminação pelo material utilizado para o revestimento das bombas.

II.5.4. Redução do Óxido por Metais Alcalinos ou Alcalinos Terrosos

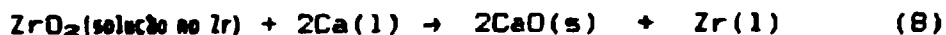
Na redução direta do óxido de zircônio por qualquer metal, a contaminação por oxigênio, citada no item II.4.1, é muito mais acentuada, uma vez que é praticamente

impossível garantir que a reação, abaixo descrita, seja completa ou total.



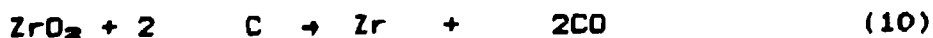
Assim, o teor de oxigênio remanescente pode variar de 0,3 a 3% e o de nitrogênio de 0,03 a 1%, o que torna o metal obtido duro e frágil.

Uma forma de se diminuir o teor de oxigênio consiste em expor o metal ao vapor de cálcio metálico, o que tem como inconveniente a necessidade de se fazer uma lixiviação para remover o cálcio e o óxido de cálcio, que por sua vez provoca uma reoxidação do zircônio. Além disso, é necessário fazer um tratamento com cloreto de cálcio no cálcio metálico utilizado para remoção do nitrogênio⁽³²⁾. A reação envolvida é:

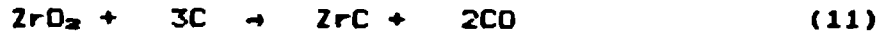


II.5.5. Redução do Óxido por Carbono ou Carbeto

As reações que ocorrem na redução do óxido de zircônio por carbono ou carbeto de zircônio são as seguintes:



Este processo, que envolve as reações citadas, baseia-se na hipótese de que, com a retirada do CO, a redução é completa. Na prática, o que se estabelece em ambos os casos é equilíbrio dado pela reação:



Desta forma, tanto oxigênio como carbono na forma de carbeto ficam no metal, causando ao material baixa ductilidade.

II.5.6. Processos Eletrolíticos

A produção de zircônio metálico por eletrólise seria uma boa alternativa, uma vez que este tipo de processo, além de ser mais econômico, permite a sua utilização em operação contínua. No entanto, existem dificuldades de ordem prática, como por exemplo, o alto ponto de fusão do zircônio, que impede a formação deste metal no estado líquido, e o fato do produto ser formado em partículas muito finas, sujeito a uma contaminação excessiva por gases.

11.5.7 - O processo Kroll

O processo Kroll aplicado ao zircônio envolve três etapas distintas, que são: purificação do tetracloreto de zircônio, redução do tetracloreto de zircônio por magnésio e destilação da esponja de zircônio.

A - purificação do tetracloreto de zircônio

A etapa de purificação consiste em sublimar o tetracloreto bruto de zircônio, a uma temperatura de 500°C, em uma atmosfera de hidrogênio e recolher o cloreto purificado em um condensador. As impurezas mais voláteis são retiradas por bombeamento prévio a 200°C e as menos voláteis ficam no reator como resíduo.

Este procedimento visa também densificar o material, a fim de diminuir a superfície específica e conseqüentemente a sua hidrólise.

A utilização do hidrogênio tem a função de reduzir o cloreto férrico (FeCl_3 , ponto de ebulição igual a 317°C) para cloreto ferroso (FeCl_2 , ponto de ebulição 1024°C), que assim não volatiliza nas condições de operação do forno. O mesmo ocorre com o cromo.

B - redução do tetracloreto de zircônio por magnésio

A reação de redução do tetracloreto de zircônio por magnésio é dada por:



A redução é realizada em uma atmosfera inerte (argônio ou hélio), num reator fechado, entre o magnésio líquido colocado em um cadinho, e o vapor de tetracloreto de zircônio.

No final do processo ficam misturados, a esponja de zircônio metálico obtida, o cloreto de magnésio e o excesso de magnésio.

C - destilação da esponja de zircônio

Esta etapa visa separar os produtos da reação e o excesso de magnésio. Ela é realizada colocando-se o cadinho de redução invertido em um reator e aquecendo-se apenas a zona do cadinho, a fim de fundir o MgCl_2 e o Mg, que escoam para um cadinho coletor. Esta operação deve ser feita em alto vácuo, pois, caso contrário, haveria uma contaminação excessiva por gases. Separados o MgCl_2 e o Mg, restam no cadinho de redução o zircônio metálico na forma de esponja.

Existem variações neste processo, como por exemplo, as etapas de redução e purificação realizadas em um mesmo reator. Há também outras, onde o vapor de tetracloreto de zircônio é injetado diretamente no reator de redução e/ou o cloreto de magnésio é bombeado do reator durante a redução.

Todos esses, no entanto, não se caracterizam como novos processos e são denominados variantes do processo Kroll.

II.5.8 - Termodinâmica das Reações de Obtenção do Zircônio Metálico.

Na Figura II.6 apresenta-se as curvas de variação da energia livre padrão com a temperatura para as reações envolvidas nos processos de obtenção do zircônio metálico. Pode-se observar que as reações de redução dos haletos de zircônio por metais redutores usuais (alcalinos e alcalinos terrosos) são possíveis termodinamicamente às temperaturas normais de processos (300-1200°C). A reação do tetracloreto de zircônio com o alumínio somente ocorre acima de 650°C.

A redução direta do ZrO_2 por carbono, curva número 1, é termodinamicamente possível apenas em temperaturas extremamente elevadas. Além disso, como observado na curva de número 2, a formação do carbeto de zircônio é mais estável e, por este motivo, tende a ocorrer preferencialmente à obtenção de zircônio metálico.

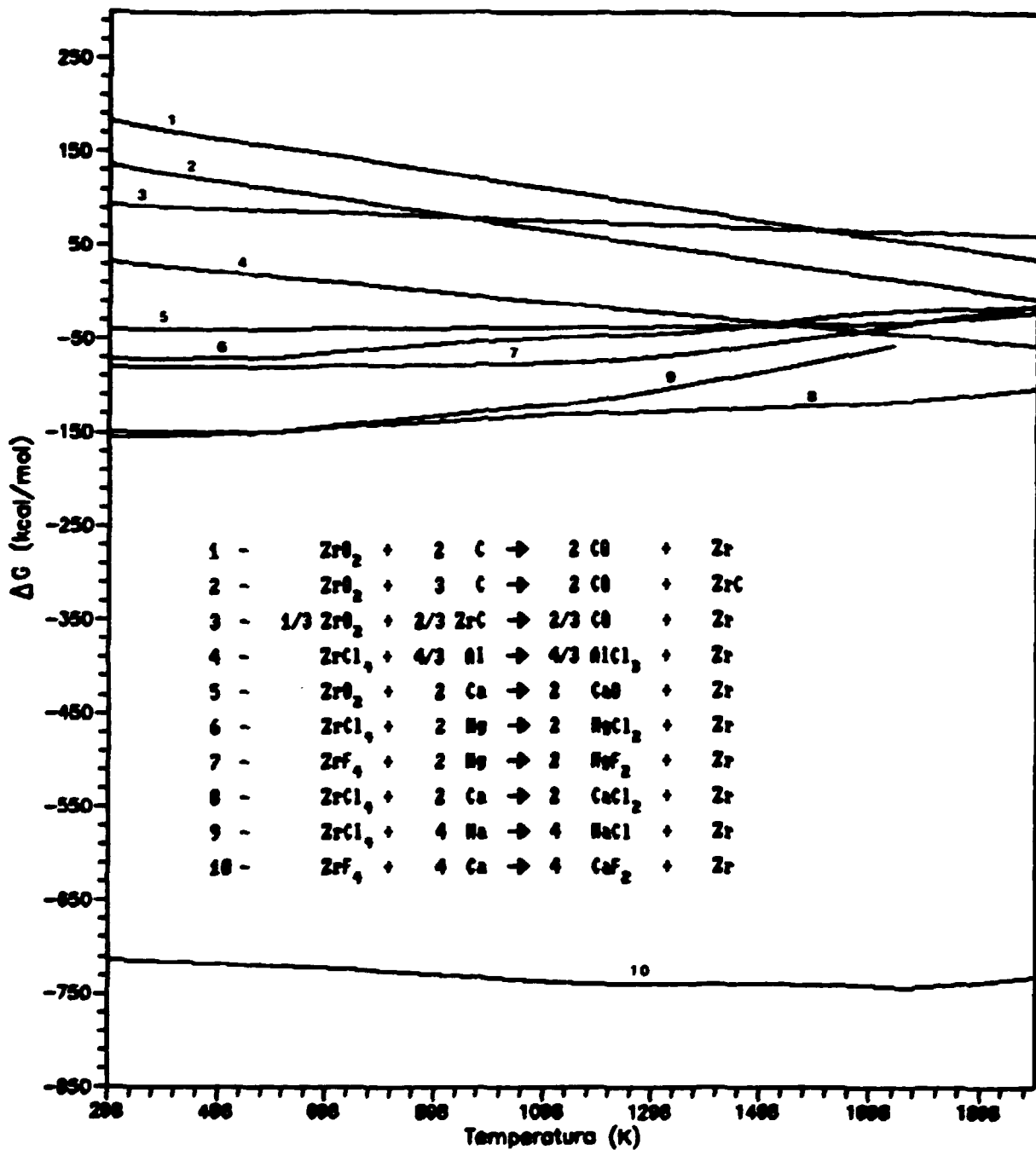


FIGURA II.6 - Variação da energia livre padrão com a temperatura para as reações de obtenção do zircônio metálico.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATÉRIAS PRIMAS

III.1.1 - Tetracloreto de Zircônio

O tetracloreto de zircônio utilizado neste trabalho é de procedência americana, fornecido pela empresa Western Zirconium. Este material foi produzido via cloração, apresentando-se na forma de pó, com baixa densidade e contendo algumas impurezas, conforme mostrado na Tabela IV.1. Em algumas experiências foi utilizado também tetracloreto de zircônio produzido no IPEN, com as mesmas características física e química.

Apresenta-se na Figura IV.1 uma fotografia deste material como recebido e após a purificação, como utilizado na redução.

III.1.2 - Magnésio

O magnésio utilizado como redutor foi fabricado no Brasil pela empresa Brasnag em Minas Gerais. Este material foi produzido via redução carbotérmica da dolomita,

apresentado-se na forma de lingotes com aproximadamente 10 kg e com a composição mostrada na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Composição química do manganês metálico utilizado neste trabalho.

elemento	Cd	B	Fe	Cr	Ni	Si	Al	Mn	Cu	C*	S*
conc(ppm)	<0,6	<30	200	30	30	500	30	600	20	150	ND

espectrográfico semi-quantitativo * LECO ND- Não Detectado

III.1.3 - Gases

Utilizou-se argônio, fornecido por fabricantes nacionais, de dois tipos: S (ou Standard) e U (ou Ultra-puro).

III.2 - Equipamentos

III.2.1 - Purificação/Redução

Para as etapas de purificação e redução utilizou-se um mesmo equipamento, constituído por um forno, um reator e acessórios específicos.

O forno, cujo desenho esquemático é mostrado na Figura IV.2, era do tipo resistivo, com potência total de 18 Kw, dividida em três zonas de aquecimento independentes. As zonas inferior e a do meio tinham disponível 8 Kw cada uma e a

superior 2 Kw. Os controladores usados eram do tipo PID (Proporcional Integral Derivativo), a fim de se evitar grandes variações na temperatura de trabalho. Esse forno foi fabricado pela empresa Combustol, segundo nossas especificações.

O reator composto por um tubo de 200 mm de diâmetro por 1000 mm de altura era provido de uma flange com canal para assentamento de um anel de vedação de borracha nitrílica, refrigerada a água. Sobre essa flange era colocada uma tampa contendo um condensador refrigerado a água. Na parte superior da tampa foram instaladas válvulas e conexões de operação. Esta peça foi fabricada totalmente em aço inoxidável, sendo que na parte inferior, onde a temperatura de trabalho era maior, utilizou-se aço do tipo AISI 310S e nas demais AISI 304.

Na Figura IV.2 apresenta-se também o desenho esquemático dos acessórios internos como os cadinhos, a chicana e o difusor, todos fabricados em aço inoxidável tipo AISI 304. Os cadinhos de redução e purificação tinham 200 mm e 350 mm de altura, respectivamente, enquanto que a chicana e o difusor 100 mm.

Utilizou-se uma bomba de vácuo de laboratório de marca Primar. Entre a bomba e o reator foi colocado um kitasato contendo uma solução de hidróxido de sódio, para borbulhamento e neutralização dos vapores provenientes do reator.

III.2.2 - Destilação

Para esta etapa utilizou-se um equipamento composto por um forno elétrico, um reator, um sistema de vácuo e acessórios específicos, como mostrado esquematicamente na Figura IV.3.

O forno elétrico utilizado era do tipo resistivo, com 5 Kw de potência, também fabricado pela firma Combustol.

O reator constituído de um tubo de aço inoxidável, com 220 mm de diâmetro por 1000 mm de altura, era provido de uma tampa para carregamento na parte inferior e uma flange lateral para conexão ao sistema de vácuo, ambas com vedação para alto vácuo, feitas com anel de borracha nitrílica. A parte exposta a maior temperatura foi fabricada em aço inoxidável do tipo AISI 310S e as demais em AISI 304.

Os acessórios internos, como o próprio cadinho de redução, um cadinho coletor e uma chicana, foram todos fabricados em aço inoxidável AISI 304.

Utilizou-se dois sistemas de vácuo; o primeiro era composto por uma bomba mecânica (modelo E2M2) e uma difusora (modelo Diffistak) com capacidade de bombeamento nominal de 3,5 m³/h, ambas fabricadas pela Edwards - Inglaterra. O segundo era constituído por uma bomba mecânica (modelo ES4000, 250 m³/h) do mesmo fabricante.

Para o controle de pressão foram usados dois medidores, tipo Pirani, sendo um próximo a bomba e outro próximo ao reator, para um melhor controle do processo.

III.3 - Parte Experimental

A parte experimental deste trabalho foi dividida em três etapas distintas, ou seja, projeto e construção do equipamento, obtenção do zircônio metálico e otimização de alguns parâmetros do processo.

O procedimento experimental seguiu basicamente a descrição relatada no item III.3.1. Para o estudo da influência das variáveis no rendimento do processo, modificou-se as condições em cada caso específico, conforme mostram os resultados apresentados no capítulo IV.

III.3.1 - Descrição do Processo

Embora tenha sido adotado no presente trabalho, o Processo Kroll para obtenção do zircônio metálico, por razões já discutidas no Capítulo II, o projeto do sistema de purificação do tetracloreto de zircônio, de redução magnesiotérmica e purificação da esponja, baseou-se em uma concepção apresentada pelo Bhabha Atomic Research Centre^(*). Por esta concepção, as etapas de purificação, redução e destilação são realizadas separadamente, o que facilitou o estudo e a otimização destas individualizadas.

Uma diferença a ser destacada em relação aos outros projetos convencionais está no sistema de vedação da

tampa do reator de purificação/redução que foi feito neste trabalho com um anel de borracha nitrílica, colocado em um canal refrigerado externamente com água. Nos projetos convencionais, essa vedação é feita com uma liga Pb/Sn, que permite a flutuação da tampa durante a operação e a utilização de temperaturas maiores nessa região⁽³⁴⁾. O sistema de vedação com anel de borracha é muito mais simples e fácil de ser operado. Porém, como a temperatura de trabalho da zona superior é mais baixa, as etapas de purificação e redução devem ser conduzidas obrigatoriamente separadas.

É importante destacar, que os projetos mais modernos preveem a injeção do vapor de $ZrCl_4$ diretamente no reator de redução e/ou a retirada de $MgCl_2$ por meio de bombeamento durante a operação e que por este motivo são mais complexos.

A descrição de cada etapa do processo é apresentada a seguir, na concepção adotada neste trabalho.

III.3.1.1 - Purificação

Para o estudo da etapa de purificação do tetracloreto de zircônio foram realizados testes em bateladas utilizando-se uma carga de aproximadamente 4 kg de $ZrCl_4$. Este material era introduzido em um cadinho, sobreposto por uma chicana e colocado na zona inferior do reator. Após o posicionamento do cadinho, colocava-se a tampa contendo um

condensador e montavam-se os acessórios ligados à bomba de vácuo.

Inicialmente era ligado o sistema de vácuo até a pressão interna atingir 200 mm Hg simultaneamente com o forno mantido a 200°C. Esta temperatura era mantida por cerca de quatro horas, com o bombeamento contínuo, eliminando-se os vapores mais voláteis (H_2O , HCl , BCl_3 , $SiCl_4$ e $TiCl_4$). Posteriormente, as válvulas eram fechadas e a temperatura aumentada para 500°C com o condensador sendo refrigerado a água. A partir daí a operação era controlada de forma que a taxa de sublimação coincidissem com a de condensação. Decorridas aproximadamente oito horas, o forno era desligado e, após o seu resfriamento, era aberto com a retirada do tetracloreto de zircônio puro e denso do condensador e embalado à vácuo em sacos de polietileno. Restava no cadinho um resíduo rico em carbono e impurezas menos voláteis.

III.3.1.2 - Redução

Para o estudo da etapa de redução introduzia-se aproximadamente 1 kg de magnésio e 5 kg de tetracloreto em dois cadinhos distintos. O cadinho de tetracloreto era colocado sobre o de redução, separados por uma chicana, como é mostrado na Figura 4.2.

Após a colocação da tampa e da montagem das válvulas e conexões ao sistema de vácuo, retirava-se o ar do reator e injetava-se argônio até a pressão atingir 1,5 kgf/cm².

Este procedimento era repetido por três vezes para se garantir uma atmosfera mais pura possível.

Em seguida as três zonas do forno eram igualmente aquecidas por quatro horas a 200 °C, para eliminação da umidade dos cadinhos e das paredes internas do reator. Nestas condições também se dissocia o oxiclureto de zircônio formado durante o manuseio do tetracloreto de zircônio, como discutido no item II.4.1, evitando possíveis contaminações. Após esta operação injetava-se argônio e iniciava-se o aquecimento da zona inferior até atingir 800°C, a fim de fundir o magnésio metálico. Simultaneamente aquecia-se as zonas superior e do meio a 500°C para sublimar o tetracloreto de zircônio. Este aquecimento era controlado de forma a manter a taxa de sublimação do tetracloreto de zircônio compatível com a velocidade da reação, estabelecendo uma pressão interna entre 1,5 e 2,5 kgf/cm².

A velocidade de reação depende principalmente da concentração de ZrCl₄ na atmosfera do reator. Desta forma, é possível estabelecer uma velocidade de reação por meio do controle de temperatura das três zonas do forno. De maneira complementar, pode-se controlar a velocidade de reação promovendo a condensação do excesso de ZrCl₄ no condensador ou, em condições críticas, pela eliminação deste composto através da válvula de alívio de pressão. Caso a pressão caia abaixo de 1,5 kgf/cm², injeta-se argônio a fim de se evitar a evaporação do magnésio líquido.

Após quatro horas do início da reação de redução, que sempre é marcado por uma queda de pressão, aumentava-se a temperatura da zona inferior para 850 °C e da zona do meio para 550 °C, a fim de sublimar todo ZrCl₄ e completar a reação.

Decorridas mais duas horas o forno era desligado.

Na Figura IV.4 é apresentado um diagrama que descreve de forma esquemática uma corrida de redução.

No final do processo, o zircônio metálico ficava aderido às paredes do cadinho, sobreposto pelo cloreto de magnésio e pelo excesso de magnésio, como é mostrado esquematicamente na Figura IV.8.

III.3.1.3 - Destilação

Para o estudo da etapa de destilação colocava-se o cadinho da operação de redução contra um cadinho coletor que, juntos com uma chicana, eram carregados no reator de destilação, como mostra a Figura IV.3.

Após a colocação da tampa e da montagem das válvulas e conexões do sistema de vácuo, retirava-se o ar do reator até a pressão atingir 10^{-2} mm Hg. Nestas condições eram feitos testes de vazamento, à temperatura ambiente, isolando-se o reator do sistema de vácuo e observando-se a variação de pressão. Não sendo detectado nenhum vazamento, iniciava-se o aquecimento até atingir a temperatura de 900°C . É importante que a velocidade de aquecimento seja baixa, evitando-se, desta forma, grandes aumentos de pressão, que geralmente ocorrem a 250°C e 700°C .

Após um intervalo de 8 a 10 horas na temperatura de 900°C , o forno era desligado. Antes de abrir o reator, era

feito um condicionamento da esponja de zircônio, que consistia na entrada de ar a uma temperatura entre 50 e 70°C a fim de formar um filme de óxido protetor e evitar a queima da esponja; que pode ocorrer devido a extrema reatividade do zircônio metálico, associada a elevada superfície específica que ele apresenta nesta forma.

Uma vez separados o $MgCl_2$ e o Mg, restava no cadinho o zircônio metálico na forma de esponja, que era então removido manualmente.

Na Figura IV.8 é mostrado um cadinho, após a destilação, contendo zircônio metálico na forma de esponja.

III.3.2 - Sistema de Obtenção de Zircônio Metálico

O projeto e a construção dos equipamentos foram precedidas de uma revisão bibliográfica realizada no início do trabalho com o intuito de definir a concepção mais adequada às necessidades do projeto zircônio em desenvolvimento no IPEN.

Desta revisão foi concluído que a concepção adotada pelo Bhabha Atomic Research Centre^(*) era a mais adequada por ser mais simples e compatível com a escala e com os objetivos deste trabalho.

Os equipamentos foram então construídos baseados nesta concepção, contendo várias modificações e adaptações, conforme destacado no capítulo IV.

Com o equipamento construído e montado,

iniciaram-se os primeiros testes, onde o objetivo principal era obter o zircônio metálico. Nesta etapa do trabalho não houve qualquer preocupação quanto a pureza do metal obtido, nem quanto ao rendimento do processo.

Os experimentos foram realizados visando-se, inicialmente, observar o desempenho dos equipamentos e dos materiais envolvidos na operação, uma vez que a metalurgia extrativa do zircônio não é um processo metalúrgico convencional e envolve materiais altamente pirofóricos, que apresentam riscos de incêndio e até mesmo de explosões. Procurou-se também estabelecer as condições de manuseio do tetracloreto de zircônio, já que esse material se hidrolisa com facilidade e, nessa reação, libera vapores tóxicos e corrosivos, sendo necessário a utilização de máscaras especiais para proteção física e de exaustores para proteção dos equipamentos.

Uma vez resolvidos os problemas de vazamento e corrosão, foi possível estabelecer um procedimento, para cada uma das três etapas do processo, possibilitando a obtenção do zircônio metálico. No entanto, os resultados obtidos nesta fase não eram reprodutivos, principalmente na etapa de redução. Foi observado, com o desenvolvimento do trabalho, que essa heterogeneidade de resultados era causada pela dificuldade em se reproduzir as mesmas condições a cada experimento, quando a influência de cada parâmetro era desconhecida.

III.3.3 - Otimização dos Parâmetros

III.3.3.1 - Purificação

Para esta etapa do processo, além de se estabelecer as condições com as quais se consegue uma sublimação seletiva (item III.3.11), que conseqüentemente possibilita a separação do tetracloreto de zircônio das impurezas, foram otimizados os parâmetros tempo e temperatura.

Seguindo-se o procedimento descrito anteriormente, variou-se inicialmente a temperatura de sublimação, utilizando-se tempos superiores a 8 horas. Posteriormente, foi fixada a temperatura e estudou-se a influência do tempo no rendimento do processo.

III.3.3.2 - Redução

Do ponto de vista experimental esta é a etapa mais complexa, pois envolve um número muito grande de variáveis de difícil controle e que influenciam diretamente no rendimento e na qualidade do metal obtido. Esta dificuldade de controle em relação às variáveis está ligada às características do processo que, por ser realizado em um equipamento fechado, impossibilita a sua observação direta. Além disso, alguns parâmetros são de difícil reprodutividade, como por exemplo a relação

pressão/temperatura que deve ser mantida ao longo de uma corrida, ou mesmo impossíveis, como o excesso de magnésio real.

Desta forma, o procedimento experimental adotado para otimização de alguns parâmetros desta etapa teve um caráter dinâmico, ou seja, os resultados obtidos eram sempre revistos e analisados para se definir uma nova sequência de trabalho. Foi necessário, por vezes, repetir os experimentos à medida que a influência de cada parâmetro era definida.

Seguindo-se então, basicamente, o procedimento descrito anteriormente (item III.3.1.2), foram estudadas as seguintes variáveis:

- a) grau de pureza do $ZrCl_4$
- b) altura do cadinho de $ZrCl_4$
- c) porcentagem em excesso de magnésio
- d) tempo de reação.

Durante a execução deste trabalho verificou-se também que a forma do magnésio (tira ou lingote) bem como a colocação de um difusor sobre o cadinho de tetracloreto de zircônio tiveram uma influência nos resultados da etapa de redução.

III.3.3.3 - Destilação

Para a etapa de destilação, o procedimento experimental se restringiu ao descrito anteriormente (item III.3.1.3), tendo sido acrescentada uma avaliação da qualidade

do metal obtido em função da pressão interna do reator com o uso de dois sistemas de vácuo diferentes.

III.4 - Técnicas de Caracterização

III.4.1 - Análise Química

Como os materiais envolvidos neste trabalho não são convencionais, foi necessário o desenvolvimento de alguns procedimentos analíticos específicos e a utilização de técnicas diferentes para se determinar todos os elementos químicos de interesse.

Para o zircônio metálico, por exemplo, o procedimento analítico convencional envolve a dissolução da amostra em ácido fluorídrico, o que acarreta perdas das impurezas e mesmo do zircônio, na forma de fluoretos voláteis, durante a secagem e calcinação. Por este motivo, utilizou-se um método no qual a amostra é oxidada diretamente a partir do zircônio metálico por calcinação.

Os teores de carbono e enxofre foram determinados em um aparelho de marca LECO, modelo CS244. O princípio de funcionamento é baseado na detecção da alteração da radiação infravermelho que esses elementos provocam, na forma de CO_2 e SO_2 , após a queima da amostra em um forno de indução. Para a análise do tetracloreto de zircônio foram feitas também algumas

medidas em um aparelho de Orsat, confirmando os resultados encontrados^(10,20).

Utilizou-se a técnica de espectrografia de emissão, que baseia-se na densidade óptica das linhas espectrais características de cada elemento, quando a amostra é submetida a excitação por meio de um arco de corrente contínua. O equipamento utilizado foi um espectrografo de emissão da Jarrell-Ash Co., com 3,4 m de comprimento^(10,20).

Para os elementos que apresentavam maior concentração utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X, que baseia-se na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra, quando esta é submetida a um feixe primário de raios X^(10,20). O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado é de marca Rigaku Denki, com dispersão de comprimento de onda, modelo semi-automático com gerador Geigerflex.

Algumas amostras de zircônio metálico foram britadas, prensadas e analisadas em uma microssonda eletrônica Cambridge, modelo M5, para confirmação dos resultados previamente determinados.

III.4.2 - Dureza

Foram realizadas medidas de dureza em algumas amostras após a fusão do zircônio em um forno elétrico a arco de eletrodo não consumível. Os testes foram feitos em um aparelho de marca Sussen/Wolpert.

O valor da dureza é determinado pela carga aplicada e pela área da superfície da impressão feita por uma esfera indentadora^(*), segundo a seguinte expressão:

$$HB = 2P / \{ \pi D [D - \text{raiz}(D^2 - d^2)] \}$$

onde : HB = dureza Brinell
P = carga aplicada (kgf)
D = diâmetro da esfera (mm)
d = diâmetro da impressão (mm).

IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

São apresentados neste capítulo os resultados obtidos nos experimentos realizados em cada etapa do processo (purificação, redução e destilação), bem como nos testes de fusão e conformação mecânica feitos com intuito de caracterizar a qualidade da esponja de zircônio obtida.

São apresentadas também as modificações do projeto original do equipamento utilizado, realizadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho, uma vez que foram necessárias várias alterações e adaptações para melhorar o rendimento e a qualidade do produto final.

A combinação do aprimoramento do projeto com a otimização dos parâmetros de processo possibilitou a obtenção de zircônio metálico com a pureza química requerida, rendimentos plenamente satisfatórios e reprodutibilidade nos resultados

A avaliação dos parâmetros, em cada etapa do processo, foi feita por meio do valor de rendimento, que é definido da seguinte maneira:

- rendimento na etapa de purificação

Nesta etapa o rendimento é calculado pela relação entre a massa de tetracloreto de zircônio carregada (inicial) e a massa purificada ou recolhida do condensador.

$$\eta = \frac{\text{massa ZrCl}_4 \text{ purificada}}{\text{massa ZrCl}_4 \text{ inicial}}$$

Não foi considerado o teor de zircônio em cada fração, pois a diferença entre elas não é significativa em relação à precisão da balança utilizada e às características do processo, que apresenta perdas inerentes e inevitáveis.

Foi feito também um controle visual do resíduo por meio da coloração, para avaliar a quantidade de tetracloreto bruto não purificado.

- rendimento na etapa de redução

Na etapa de redução, o rendimento poderia ser calculado por meio da quantidade de tetracloreto de zircônio que reagiu ou de zircônio que se formou nesta etapa do processo. No entanto, devido às características do processo, é difícil medir essas quantidades.

Em relação ao tetracloreto de zircônio, a dificuldade está em quantificar a massa que é vazada durante o processo, ou que fica retida no condensador, uma vez que as perdas no manuseio são inevitáveis e relativamente grandes. O zircônio, por sua vez, não pode ser quantificado diretamente, pois ao final do processo ele se apresenta misturado ao cloreto de magnésio e ao excesso de magnésio como mostrado na Figura IV.11.

Por esse motivo, o rendimento é avaliado por meio de um cálculo iterativo, ou seja:

Supõe-se que uma determinada massa de $ZrCl_4$ reagiu e calcula-se qual deveria ser a massa do cadinho após a redução, com base na estequiometria da reação. Repete-se esse

cálculo até obter-se um valor próximo da massa do cadinho real medida.

Assim, o rendimento na redução fica:

$$\eta = \frac{\text{massa de ZrCl}_4 \text{ que reagiu (calculada)}}{\text{massa de ZrCl}_4 \text{ carregada}}$$

- rendimento na destilação

Nesta etapa o rendimento foi calculado pela relação entre a massa de zircônio metálico retirado do cadinho efetivamente e a massa obtida no cálculo do rendimento na redução.

$$\eta = \frac{\text{massa de Zr obtida}}{\text{massa de Zr calculada}}$$

IV.1. PURIFICAÇÃO

IV.1.1. Descrição do Equipamento

Na Figura IV.1 apresenta-se um desenho esquemático do forno de purificação/redução, exatamente como proposto pelo Bhabha Atomic Research Centre^(*), no qual o sistema de purificação do tetracloreto de zircônio, utilizado neste trabalho, foi baseado.

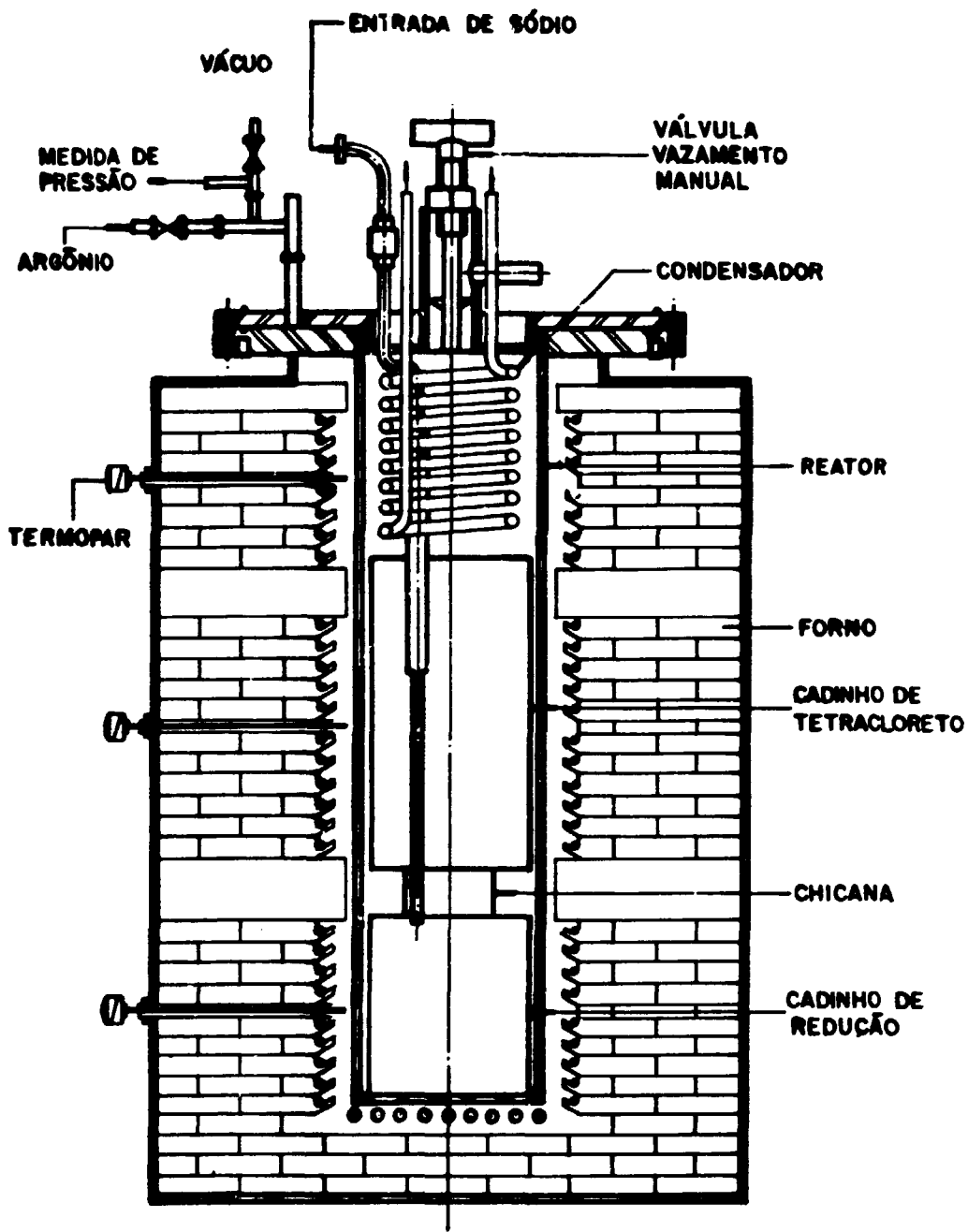


FIGURA IV.1 - Desenho esquemático do forno de purificação/redução proposto por BARC^(*).

Na Figura IV.2 são apresentadas as modificações realizadas neste sistema, cujas alterações relativas à etapa de purificação, foram as seguintes:

a- Mudança do conjunto de conexões de injeção de argônio e de vácuo da posição perpendicular para a horizontal, evitando entupimentos por condensação de $ZrCl_4$ e melhorando a operacionalidade do forno.

b- Substituição da válvula de vazamento com vedação metal/metal, por válvulas com vedação de borracha, melhorando a estanqueidade.

c- Colocação de termopares de segurança em cada uma das três zonas de aquecimento.

d- Definição da dimensão do cadinho de $ZrCl_4$ e conseqüentemente da quantidade de material a ser purificado (4 kg).

Com as modificações introduzidas no sistema proposto foi possível melhorar a reprodutibilidade dos resultados obtidos no estudo e a otimização da etapa de purificação do cloreto de zircônio, conforme será descrito a seguir. Para uma melhor visualização, apresenta-se na Figura IV.3 amostras de tetracloreto de zircônio antes e após o processo de purificação.

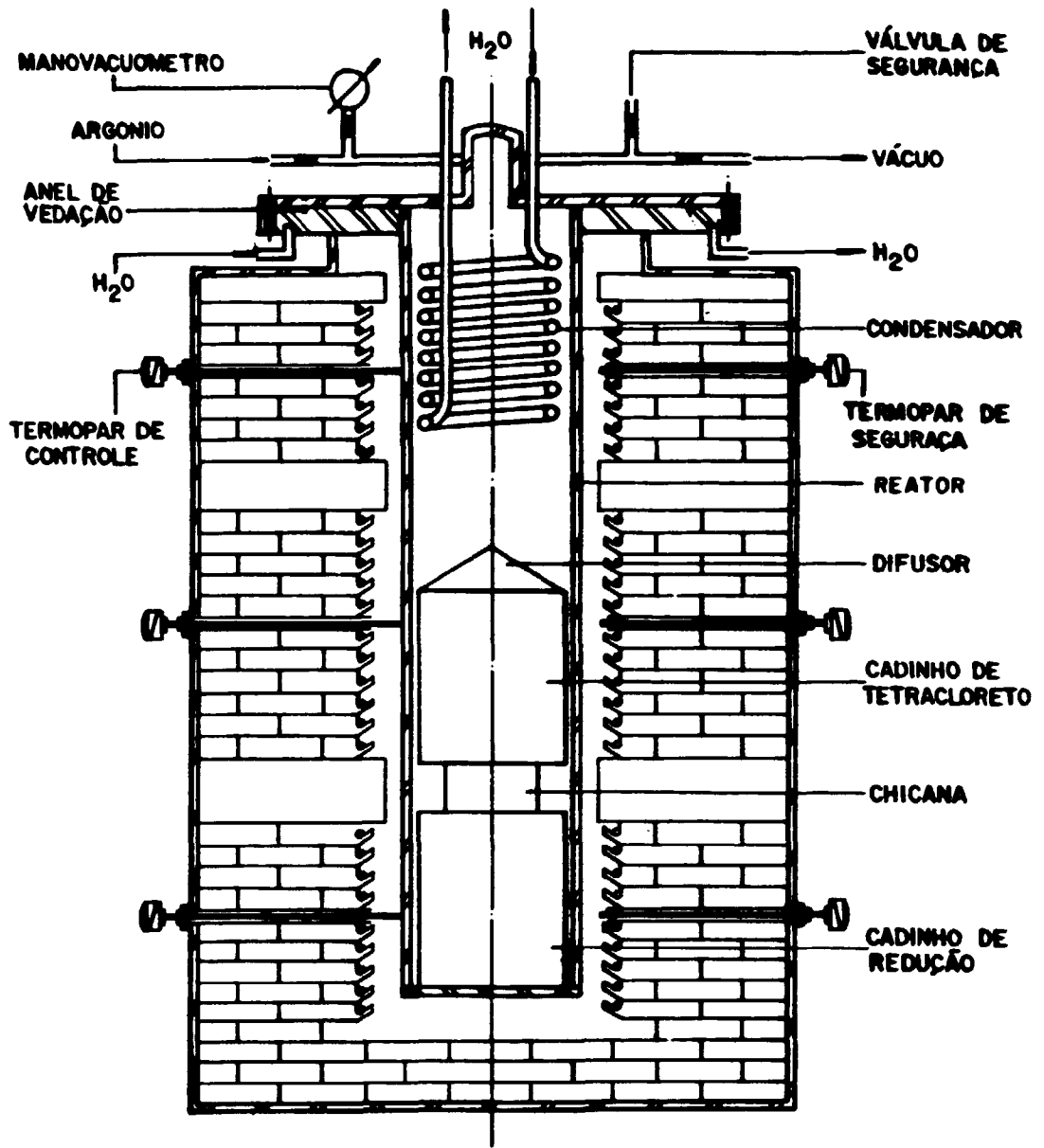


FIGURA IV.2 - Desenho esquemático do forno de purificação/redução utilizado neste trabalho.

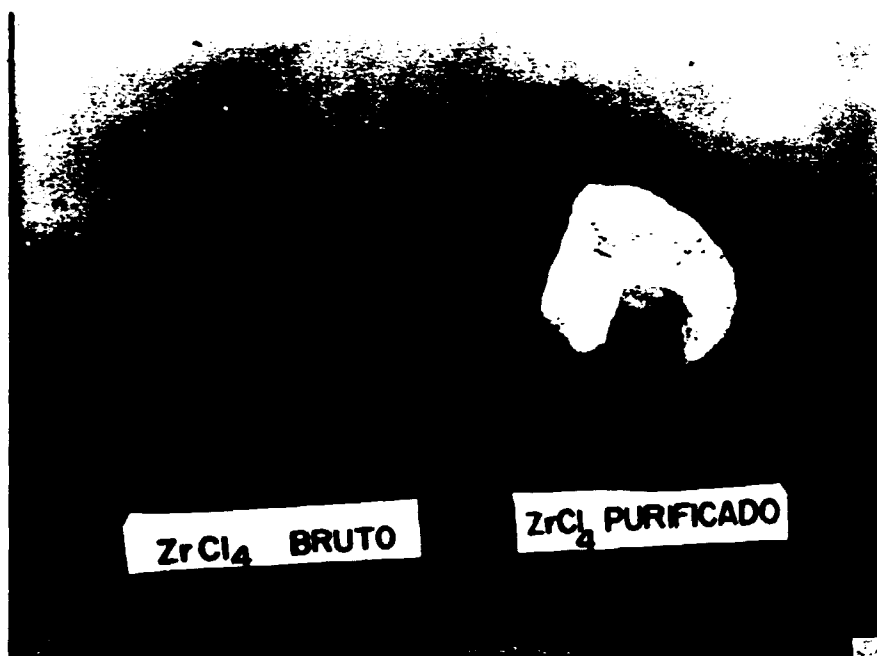


FIGURA IV.3 - Amostras de tetracloreto de zircônio bruto e purificado.

IV.1.2. Produto da Etapa de Purificação

O produto obtido na etapa de purificação é o tetracloreto de zircônio, que apresenta-se, quando purificado, aderido ao condensador, de cor branca e denso, como mostrado na Figura IV.4.

Na Tabela IV.1 são apresentados os resultados da análise química do tetracloreto bruto e do tetracloreto purificado em uma corrida típica de purificação. Observa-se uma sensível diminuição, principalmente dos teores de carbono,

zinco, silício, ferro e alumínio após a purificação.

Um ponto importante a ser destacado é que a diminuição da concentração de ferro no $ZrCl_4$, após a purificação, foi conseguida neste trabalho sem a utilização do gás hidrogênio. O uso deste gás, como recomendado pela maioria dos autores^(2,34,36), tem a função de reduzir o cloreto férrico ($FeCl_3$), cuja temperatura de sublimação é $319^\circ C$, para cloreto ferroso ($FeCl_2$), que sublima a $1026^\circ C$, facilitando posteriormente a separação zircônio/ferro. No presente trabalho esta separação foi alcançada apenas com um controle adequado dos parâmetros do processo de purificação.

TABELA IV.1 - Teor de impurezas do tetracloreto de zircônio

ELEMENTO	TEOR DE IMPUREZA (PPM)	
	$ZrCl_4$ puro	$ZrCl_4$ bruto
B	12	10
Si	150	8000
P	20	1500
Fe	200	5000
Mn	0,9	150
Mg	2,5	15
Pb	1,5	450
Sn	0,5	30
Cr	10	150
Bi	1,3	15
Ni	60	150
Al	50	1800
Cu	50	15
Na	15	350
Zn	10	10000
C	100	60000

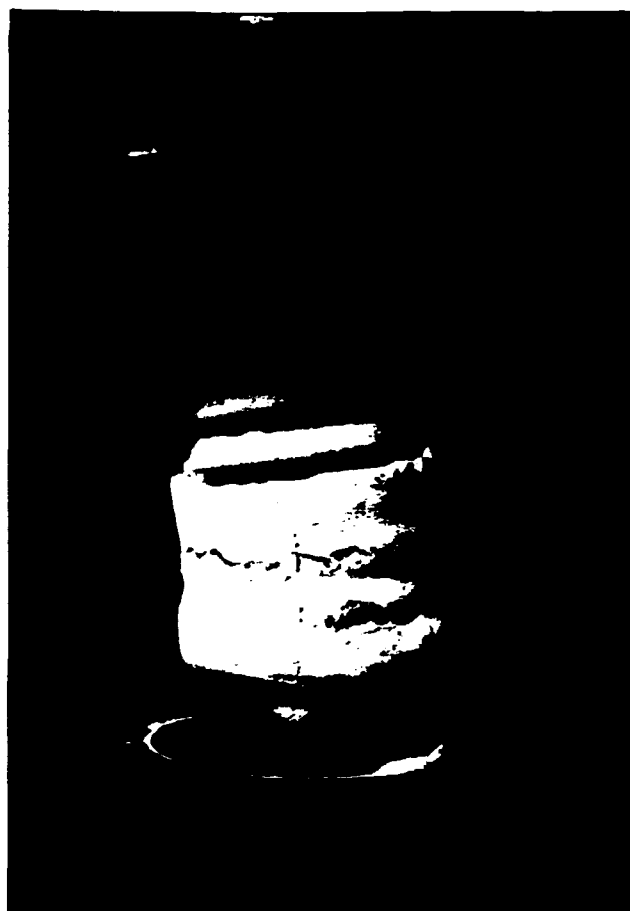


FIGURA IV.4 - Tetracloreto de zircônio purificado e retido no condensador.

IV.1.3. Otimização do Processo

IV.1.3.1. Tempo

Foi estudada a influência do tempo no rendimento da etapa de purificação.

Para efeito de comparação considerou-se o início do processo após o forno ter atingido a temperatura de 500°C, embora a sublimação do cloreto de zircônio ocorra em temperaturas inferiores.

Os resultados mostrados na Figura IV.5 indicam que o rendimento cresce significativamente com o tempo até atingir um patamar próximo de oito horas, tendendo a uma estabilização. A quantidade de $ZrCl_4$ remanescente no cadinho é muito pequena, não justificando portanto a continuação do processo. Isto pode ser confirmado pelo baixo teor de zircônio contido no resíduo não sublimado, após 8 horas de purificação conforme mostrado na Tabela IV.2.

TABELA IV.2 - Percentual de zircônio no resíduo não sublimado na etapa de purificação em função do tempo.

% Zr (ZrO_2)	Tempo (horas)
54	4
30	6
25	8
20	10

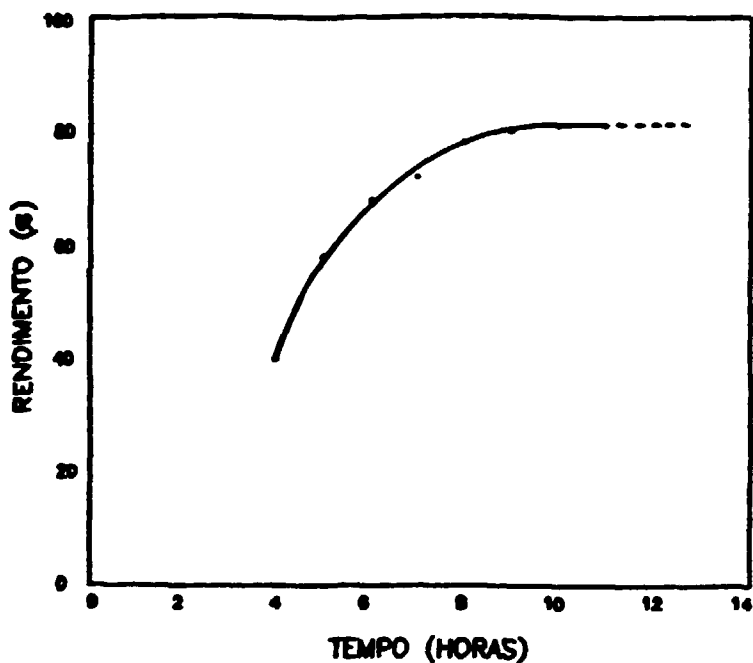


FIGURA IV.5 - Curva de rendimento em função do tempo da etapa de purificação

Os resultados das análises apresentados na Tabela IV.2 são apenas semi-quantitativos, uma vez que o resíduo não sublimado, contém uma quantidade muito grande de impurezas e a resposta da análise é dada como se a amostra fosse composta apenas por zircônio. No entanto, avaliações visuais feitas por meio da comparação com a coloração do $ZrCl_4$ bruto não sublimado, mostraram que os resultados obtidos nas análises eram coerentes.

IV.1.3.2. Temperatura

Os resultados do estudo da influência da temperatura no rendimento da purificação apresentaram o mesmo comportamento observado com a variação do tempo, ou seja, o rendimento cresce até atingir um patamar, que neste caso situou-se em torno de 90% a 500°C, como mostrado na Figura IV.6. Todos os testes foram realizados em um tempo de aproximadamente oito horas.

Para temperaturas superiores a 500°C, nota-se uma contaminação do $ZrCl_4$ purificado por ferro, como mostrado na Tabela IV.3. Essa contaminação também é observada visualmente pela coloração amarelada que o $ZrCl_4$ condensado apresenta superficialmente.

TABELA IV.3 - Variação do teor de ferro no tetracloreto de zircônio em função da temperatura de purificação.

Temperatura (°C)	Teor de Ferro (PPM)
500	200
550	500
600	1000

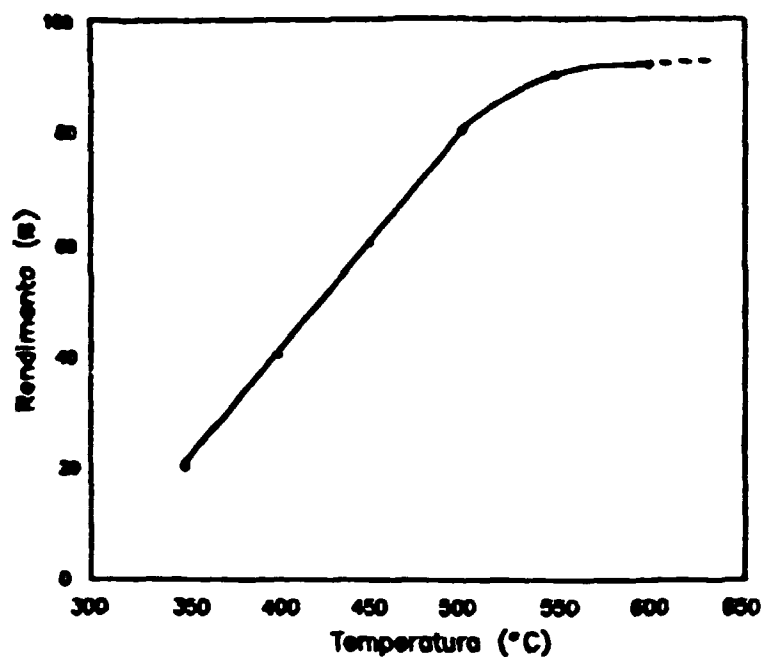


FIGURA IV.6 - Curva de rendimento em função da temperatura da etapa de purificação.

IV.2. REDUÇÃO

IV.2.1 Descrição do Equipamento

Além das modificações feitas no equipamento de purificação/redução, já citadas no item IV.1,1 (Figuras IV.1 e IV.2), e que da mesma forma contribuíram para o desenvolvimento da etapa de redução, foram feitas também

alterações específicas para esta etapa, tais como:

a- Altura do cadinho de $ZrCl_4$.

No projeto original previa-se o uso de um cadinho de tetracloreto de zircônio com altura de 350 mm, compatível com as dimensões do reator. Durante a execução dos testes de redução verificou-se uma tendência do vapor de $ZrCl_4$ em se condensar nas partes superiores do reator. Para diminuir esta tendência procurou-se reduzir a altura do cadinho para 200 mm.

Na Tabela IV.4 apresenta-se os resultados obtidos nas corridas 11, 12 e 13, onde nota-se uma sensível melhora no rendimento quando foi utilizado um cadinho mais baixo.

TABELA IV.4 - Influência da altura do cadinho de $ZrCl_4$ no rendimento da etapa de redução.

corrida No	excesso de Mg		Tempo (horas)	Rendimento (%)	altura do cadinho
	real	teórico			
11	348	53	6	34	350 mm
12	284	75	6	45	350 mm
13	139	46	4	61	200 mm

A diminuição da altura do cadinho do tetracloreto de zircônio, e, portanto, maior aproximação deste com o magnésio, provavelmente criou um fluxo preferencial do vapor de $ZrCl_4$ na direção do Mg.

É importante notar que, uma diminuição da altura do cadinho implica numa redução da sua capacidade, havendo portanto um limite para esta alteração. Neste caso, a modificação proposta em relação ao projeto original foi feita

sem comprometimento.

b- Utilização de um difusor.

Foi utilizado na etapa de redução um difusor sobre o cadinho de tetracloreto de zircônio. A introdução deste componente representou um importante avanço no desenvolvimento do sistema de redução, uma vez que ele não é utilizado ou mencionado por nenhum outro autor e, neste trabalho, a sua aplicação contribuiu para obtenção dos melhores resultados.

Esse difusor, mostrado na Figura IV.2, tem a função de conduzir o vapor de tetracloreto de zircônio, preferencialmente, em direção ao cadinho de redução, corrigindo assim a sua tendência de condensar na parte superior da reator.

A utilização deste componente fez com que os rendimentos obtidos aumentassem em média 20%, como observado pelos resultados referentes às corridas 13, 15 e 20, apresentados na Tabela IV.5. Pode-se observar também que, mesmo utilizando cadinho alto, com 350 mm (corrida número 20), obtem-se melhores rendimentos com o difusor.

TABELA IV.5 - Influência da utilização de um difusor sobre o cadinho de $ZrCl_4$ no rendimento da etapa de redução.

corrida No	excesso de Mg real	teórico	Tempo (horas)	Rendimento (%)	difusor
13	139,0	46,0	4	61	sem
15	64,3	28,1	5	78	com
20	86,0	13,5	6	61	com

IV.2.2 - Otimização do Processo

Como já mencionado anteriormente, a etapa de redução é a mais complexa de todo o processo. Por esse motivo, a otimização dos parâmetros envolvidos nesta etapa torna-se extremamente difícil.

O primeiro ponto a ser destacado é o fato do processo ser realizado em um reator fechado e que não permite uma observação direta dos fenômenos que ocorrem no seu interior.

O segundo ponto, e sem dúvida o mais importante, é que a etapa de redução se processa a partir de várias reações que ocorrem simultaneamente e se influenciam mutuamente.

As principais reações e transformações são:

- sublimação do $ZrCl_4$ - condensação do $ZrCl_4$ não reagido
- redução do $ZrCl_4$ pelo magnésio líquido
- fusão e evaporação do magnésio
- redução do $ZrCl_4$ pelo magnésio vapor
- reação do Zr metálico com o cadinho
- outras reações (por exemplo: $ZrCl_4 + Zr \rightarrow 2ZrCl_2$) (13)

Conforme já descrito no item II.3.1.2, a etapa de redução é iniciada com o aquecimento da zona inferior do reator, onde está situado o cadinho contendo magnésio, até 800°C para promover a fusão do magnésio (ponto de fusão = 650°C), bem como garantir que o cloreto de magnésio, cujo ponto de fusão é 718°C , se forme e permaneça no estado líquido durante todo o processo. Paralelamente, são aquecidas as zonas intermediária e superior

até 500°C para promover a sublimação do $ZrCl_4$ e, conseqüentemente, a sua reação com o magnésio líquido.

É importante ressaltar que a reação de redução propriamente dita (reação 12) é altamente exotérmica, necessitando um controle da velocidade desta reação para que a temperatura local não aumente bruscamente. A velocidade de reação é controlada principalmente pela concentração do $ZrCl_4$ na atmosfera do reator e esta é, por sua vez, determinada, principalmente, pela taxa de sublimação do $ZrCl_4$ a partir do cadinho da zona intermediária. Portanto, é fundamental que se tenha um equilíbrio entre a taxa de sublimação de $ZrCl_4$ e a velocidade de redução para se manter o controle do processo e garantir a obtenção de zircônio com alta qualidade e alto rendimento.

No entanto, na prática, a etapa de redução não se restringe apenas à sublimação do $ZrCl_4$ e à sua reação com o magnésio líquido, mas envolve aquelas outras reações, citadas anteriormente, que são indesejáveis para o processo. Por exemplo:

a) O vapor de tetracloreto de zircônio tende a se condensar na região superior do reator, diminuindo sua concentração na atmosfera e cria um fluxo de $ZrCl_4$ na direção oposta ao cadinho de magnésio.

b) Como a pressão de vapor do magnésio é relativamente alta (Tabela II.7), há uma tendência de evaporação deste com a diminuição da pressão interna do reator. Como conseqüência,

ocorre uma reação entre os vapores de magnésio e tetracloreto de zircônio, formando zircônio metálico na forma de partículas muito finas e pirofóricas, que se depositam nas paredes internas do reator. Se a evaporação do magnésio for excessiva, este tende a se condensar nos componentes internos, soldando-os às paredes do reator, e dificultando a sua remoção.

c) Se a temperatura na zona inferior for elevada, pode ocorrer uma reação entre zircônio e o cadinho, formando uma fase eutética de baixo ponto de fusão (934°C), entre o ferro e o zircônio.

Todas essas reações são fortemente afetadas pelas condições de temperatura e pressão no interior do reator. Por este motivo, procurou-se na etapa de redução estabelecer um procedimento experimental que permitisse minimizar a ocorrência destas reações e garantir a obtenção da esponja de zircônio metálico com a qualidade, alto rendimento e resultados reprodutíveis. O controle do processo foi efetivado, principalmente, pela medição da temperatura nas três zonas do reator e da pressão interna.

Em todos os experimentos procurou-se, inicialmente, manter as três zonas do reator aquecidas a 200°C por um período de quatro horas para eliminação da umidade do tetracloreto de zircônio e dos componentes internos. Em seguida eram aquecidas as três zonas do reator para que estas atingissem as temperaturas de trabalho já citadas. Utilizou-se diferentes velocidades de aquecimento e, conseqüentemente, diferentes condições de pressão.

Foi observado que as condições de pressão e temperatura no momento em que a reação se inicia são muito importantes.

Na Figura IV.7 apresenta-se um diagrama esquemático do procedimento estabelecido neste trabalho para a etapa de redução do tetracloreto de zircônio, mostrando as condições consideradas ideais de pressão e temperatura ao longo de uma corrida.

Foi observado que, quando a velocidade de aquecimento da zona inferior foi de aproximadamente 400°C/hora e das zonas intermediárias e superior da ordem de 200°C/hora, a pressão interna do reator situou-se entre 1,5 e 2,5 kgf/cm², como mostrado na Figura IV.7. Nestas condições, a taxa de reação foi compatível com a de sublimação e conseguiu-se um controle global ao longo de todo o processo, minimizando-se as reações prejudiciais e obtendo-se rendimentos da ordem de 80%. Na Figura IV.8 apresenta-se o diagrama de pressão e temperatura da corrida número 28, onde procurou-se manter as condições acima citadas. O rendimento desta corrida foi de 82%.

Quando a pressão interna do reator foi mantida acima de 3 kgf/cm², observou-se uma forte tendência do vapor de ZrCl₄ em se condensar na parte superior do mesmo, acarretando uma diminuição no rendimento. Na Figura IV.9 apresenta-se o diagrama da corrida número 32, que foi realizada nestas condições, na qual o rendimento obtido foi de 62%.

Quando a taxa de sublimação do ZrCl₄ é maior que a de reação, a pressão interna tende a subir. Para evitar a condensação do ZrCl₄ procurou-se diminuir a pressão interna do reator por meio de vazamentos controlados do vapor de ZrCl₄, a

fim de manter a pressão dentro das condições ideais, como mostrado na Figura IV.7. Por outro lado, quando a taxa de sublimação do $ZrCl_4$ é menor que a de reação, há uma tendência de diminuição da pressão interna, o que acentua a sublimação do magnésio metálico. Igualmente, para se manter as condições ideais procurou-se injetar argônio, o que também está representado na Figura IV.7. Na Figura IV.10, apresenta-se o diagrama da corrida número 16, na qual o controle foi conseguido por meio de vazamento ou injeção de argônio e, mesmo com a perda de $ZrCl_4$ e diluição da atmosfera, obteve-se um rendimento de 82%, o que mostra a importância de se manter o processo dentro das condições consideradas neste trabalho como ideais.

Observou-se também que, mesmo mantendo-se constantes as velocidades de aquecimento de cada zona do forno de redução, obteve-se diferentes condições de pressão interna do reator. Este fato deve-se provavelmente às características do tetracloreto de zircônio, tais como densidade e teor de umidade e de $ZrOCl_2$, que podem variar. Desta forma foi praticamente impossível repetir rigorosamente as mesmas condições de pressão e temperatura em cada experimento, o que gerou uma certa flutuação nos resultados de rendimento obtidos. Cabe lembrar também que, quando se injeta argônio ou se vaza vapor de $ZrCl_4$, atua-se simultaneamente naquelas reações prejudiciais e esse possível desequilíbrio pode não ser detectado no controle global do processo.

Na Tabela IV.6 estão apresentados os resultados de algumas corridas, onde pode-se observar a tendência de comportamento de alguns parâmetros do processo.

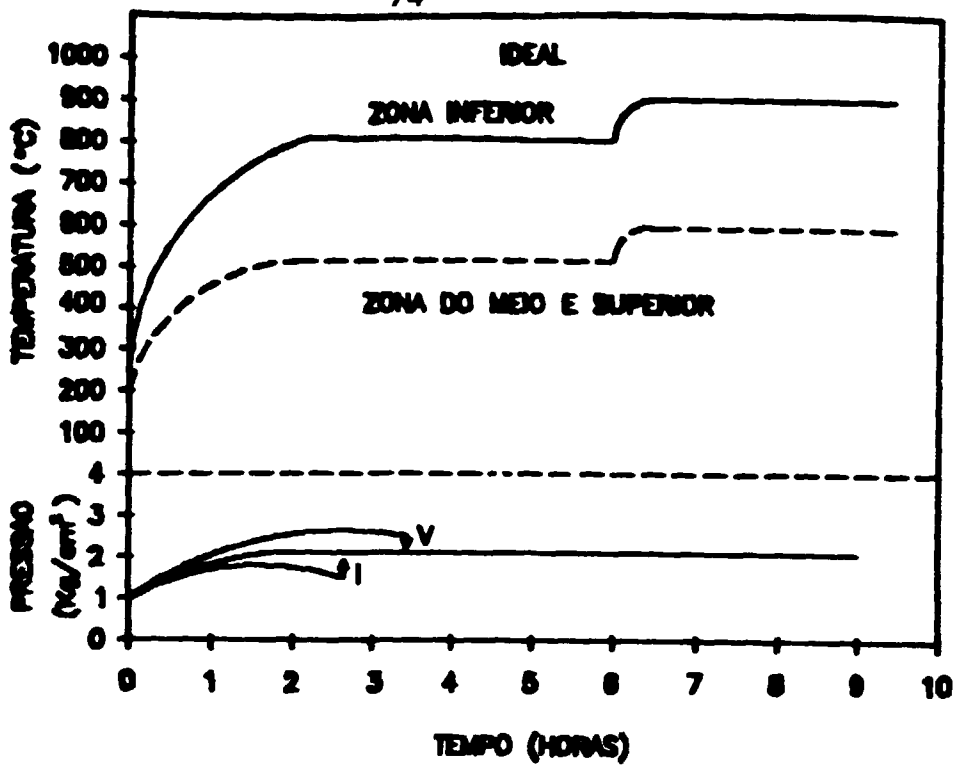


FIGURA IV.7 - Condições de pressão e temperatura ao longo de uma corrida de redução considerada ideal.

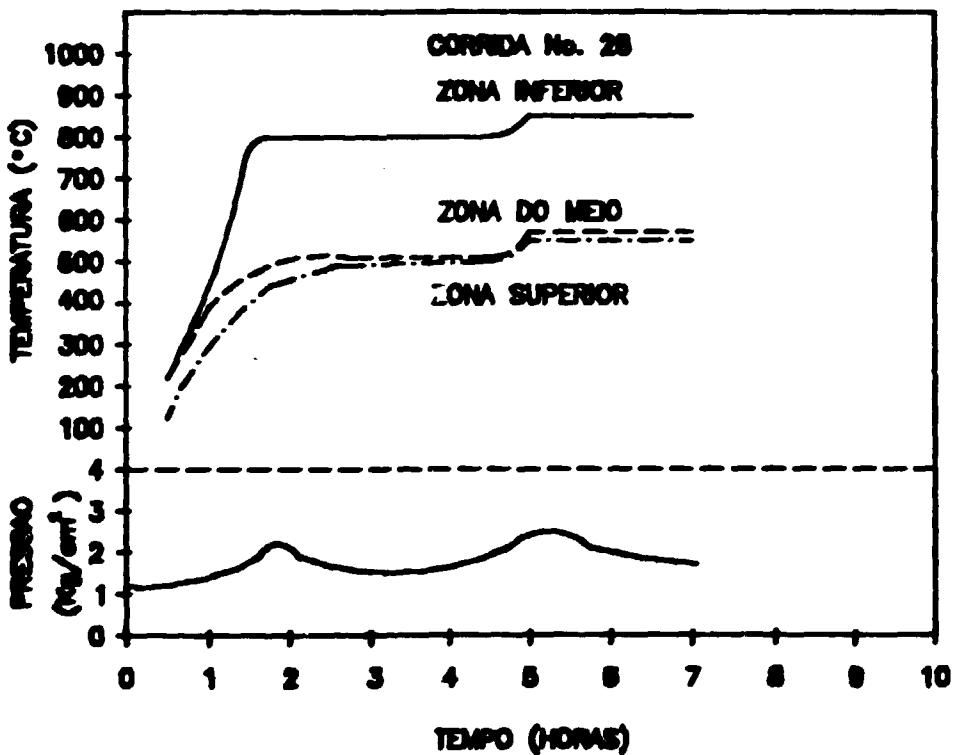


FIGURA IV.8 - Condições de pressão e temperatura definidas ao longo da corrida de redução de número 28.

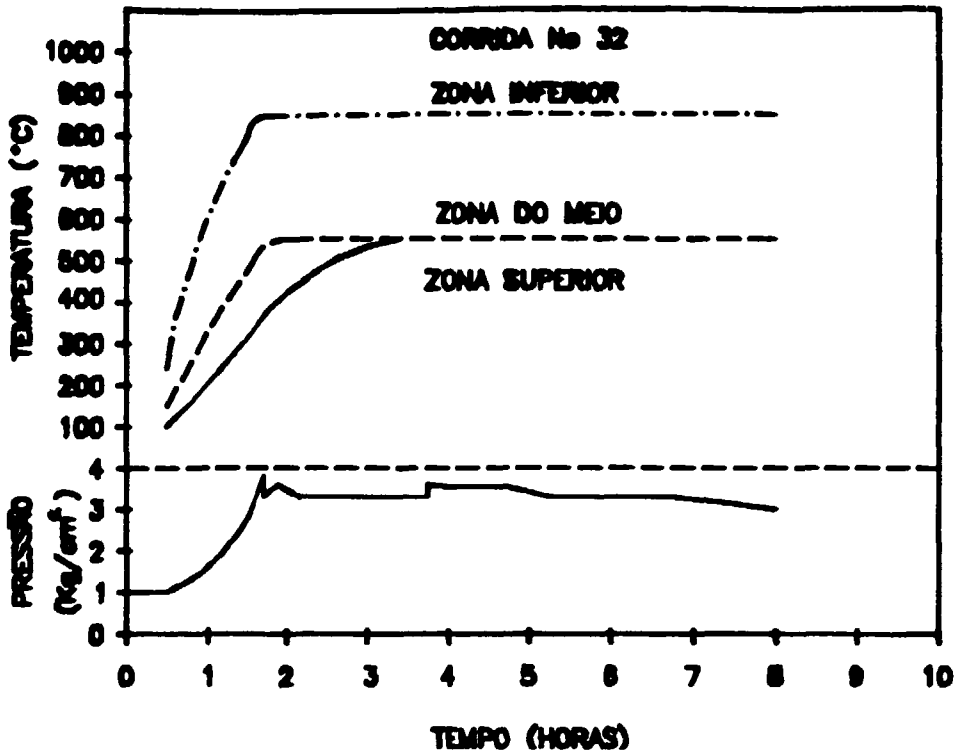


FIGURA IV.9 - Condições de pressão e temperatura definidas ao longo da corrida de redução de número 32.

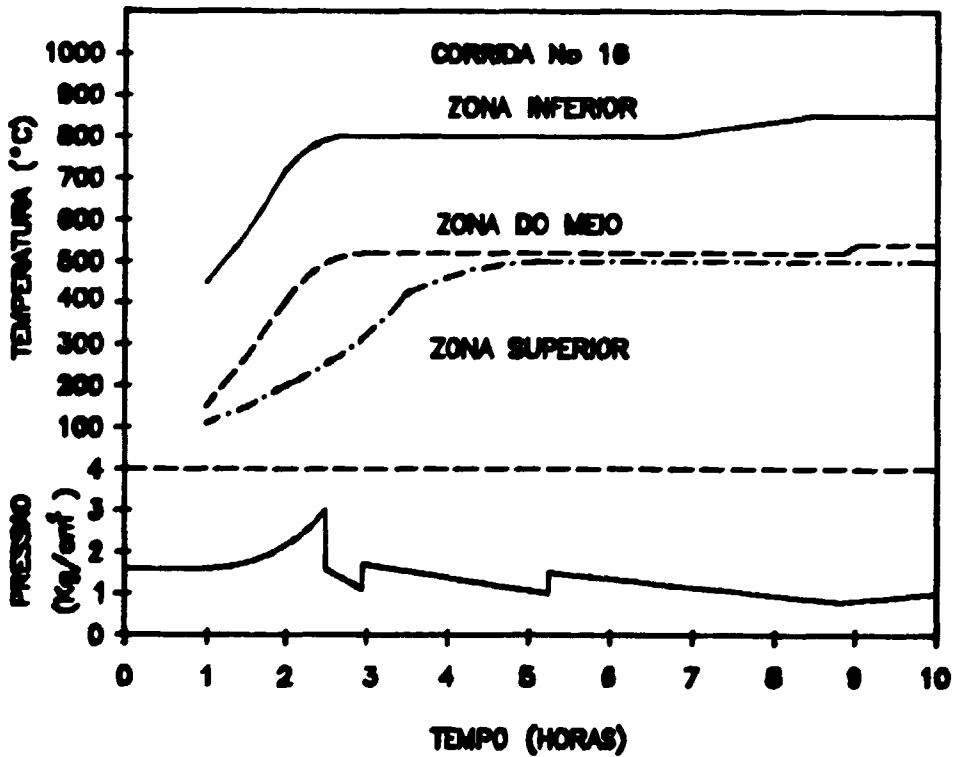


FIGURA IV.10 - Condições de pressão e temperatura definidas ao longo da corrida de redução de número 16.

Tabela IV.6 - Rendimento da etapa de redução para diferentes condições

Corrida No	Tempo (horas)	Pressão (kgf/cm ²)		Excesso Mg (%)		rendimento (%)
		min	máx	teórico	real	
16	8,0	1,0	3,0	16	42	82
17	6,0	1,5	2,8	45	98	53
22	4,0	1,2	1,8	1,6	24	82
24	4,0	1,2	3,0	3,0	32	78
27	5,0	1,2	3,0	3,0	39	74
28	5,0	1,2	2,4	3,0	25	82
30	5,0	2,4	2,7	3,0	51	68
32	6,0	3,0	4,0	3,0	65	62
33	6,0	1,6	2,7	3,0	3,4	77
34	6,0	1,6	2,4	3,0	32	78
38	6,0	1,0	1,9	3,0	14	90

Foram realizados experimentos com 4, 5, 6 e 8 horas de duração, contadas a partir do início da reação, ou seja, após ter-se notado uma queda na pressão. Não foi observada uma influência significativa do tempo de reação no rendimento, quando este foi igual ou superior a 4 horas (corridas 22 e 24).

Nota-se na Tabela IV.6 que, quando os valores da pressão, mínima e máxima, aumentaram, houve uma tendência de diminuição do rendimento da reação.

Para a avaliação da influência do teor em excesso de magnésio no rendimento da etapa de redução foi

definido, pelo termo excesso teórico o valor calculado sobre a massa de tetracloreto de zircônio introduzida no forno. Foi definido também o termo excesso real de magnésio, como sendo aquele calculado sobre a massa de tetracloreto efetivamente reduzida. Neste termo é contabilizado a quantidade de magnésio que realmente participa do processo e não aquela prevista pela estequiometria da reação, ou teórica.

Foi observado nos experimentos que mesmo utilizando-se excesso teórico bastante baixo, obteve-se rendimentos da ordem de 80%. Isto é mostrado na Tabela IV.6, onde nota-se na corrida número 22 que, utilizando excesso de 1,6%, obteve-se rendimento de 82%. Este resultado contrasta com os dados de literatura, onde recomenda-se a utilização de um teor em excesso de magnésio teórico entre 30 e 40%^(10,34). Esta constatação vai de encontro também com a afirmação dos autores, que são contrários a utilização do processo Kroll, de que é necessário um excesso maior do que 80%⁽¹²⁾.

É provável que esse comportamento seja decorrência das características da reação, que se dá entre o vapor de $ZrCl_4$ e o magnésio líquido. Como o magnésio metálico líquido tem densidade menor que o $MgCl_2$ formado, ele sempre estará disponível na superfície do cadinho para a manutenção da reação. Cabe ressaltar que a utilização de um excesso de magnésio maior que o necessário, além do fator econômico, é prejudicial à etapa de destilação, uma vez que dificultará a sua separação do zircônio metálico.

Em relação ao magnésio foi observado também que, quando ele foi utilizado na forma de tiras com espessura da ordem de 10 mm, ao invés de lingotes, os rendimentos obtidos

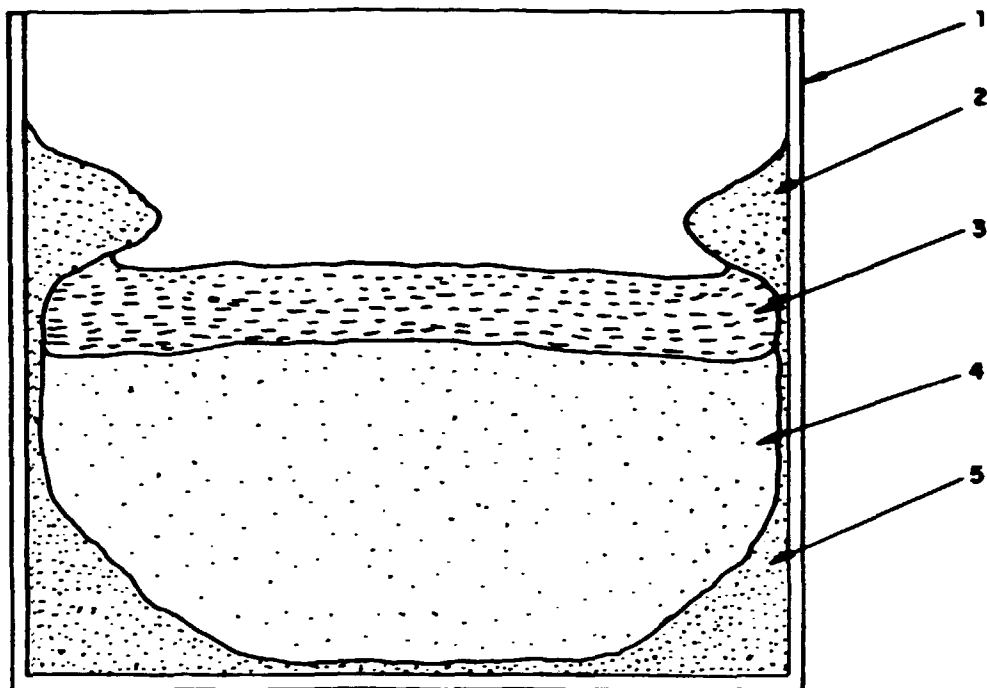
foram sensivelmente inferiores. Esse efeito deve-se provavelmente à sua oxidação antes da sua colocação no reator e a consequente formação de um filme de óxido que dificulta o seu contato com tetracloreto de zircônio.

Em algumas corridas preliminares foi utilizado $ZrCl_4$ bruto diretamente na etapa de redução, tendo sido notado um baixo rendimento e dificuldades no controle do processo. Posteriormente, com a utilização de cadinho baixo e difusor, repetiu-se esta experiência, corrida número 17, e o rendimento obtido foi, mesmo assim, baixo e a qualidade da esponja, visivelmente inferior, apresentou-se bastante escura e friável.

IV.2.3 - Produto da Etapa de Redução

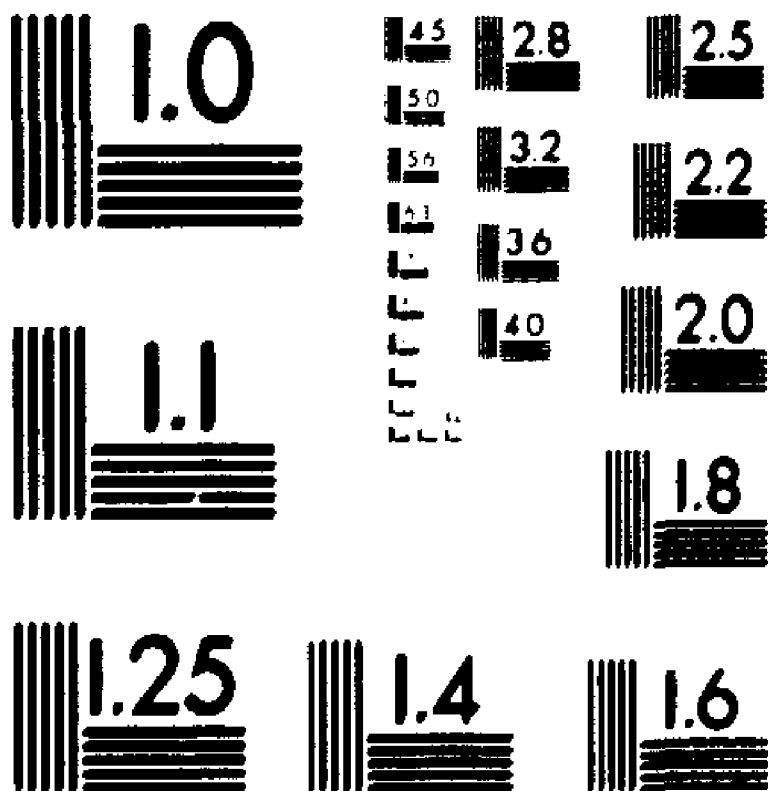
Uma vez concluída a etapa de redução, com a retirada do cadinho do forno, observava-se o zircônio metálico aderido às paredes do cadinho de redução, sobreposto pelo cloreto de magnésio e pelo magnésio em excesso. Na Figura IV.11 é apresentada esquematicamente a distribuição destes materiais dentro do cadinho após a etapa de redução. Foi observado que o zircônio metálico na forma de esponja apresentava-se com diferentes características, tais como baixa e alta densidade, representados respectivamente nas regiões 2 e 5 da Figura IV.11.

A Tabela IV.7 apresenta a faixa percentual para cada tipo de esponja de zircônio obtida neste trabalho, conforme sua posição no cadinho de redução.



- 1 - CADINHO DE REDUÇÃO
- 2 - ZIRCÔNIO ESPONJA DE BAIXA DENSIDADE
- 3 - MAGNÉSIO
- 4 - CLORETO DE MAGNÉSIO
- 5 - ZIRCÔNIO ESPONJA DE ALTA DENSIDADE

FIGURA IV.11 - Desenho esquemático apresentando uma distribuição típica do magnésio e produtos da redução no cadinho.



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
STANDARD REFERENCE MATERIAL 1010a
(ANSI and ISO TEST CHART No 2)

Tabela IV.7 - Tipos de esponja de zircônio e faixa percentual conforme posição no cadinho.

TIPO DE ESPONJA DE ZIRCÔNIO	POSIÇÃO NO CADINHO DE REDUÇÃO	FAIXA PERCENTUAL
alta densidade	parte inferior	10-20%
alta densidade	parte lateral	60-70%
baixa densidade	parte lateral	15-25%

IV.3 - DESTILAÇÃO

IV.3.1 - Descrição do Equipamento

Da mesma forma como feito para as etapas de purificação/redução, o equipamento utilizado para etapa de destilação baseou-se no projeto apresentado na referência [8], cujo desenho esquemático é apresentado na Figura IV.12. As modificações, introduzidas neste trabalho e assinaladas na Figura IV.13, são as seguintes:

- O cadinho coletor foi posicionado junto ao de redução, separados por uma grelha, tornando o sistema mais simples e funcional.

- O sistema de refrigeração foi inicialmente efetivado por meio de uma serpentina de cobre soldada na parede do reator. Posteriormente esta serpentina foi eliminada, introduzindo-se apenas uma proteção ao medidor de vácuo com placa de amianto.

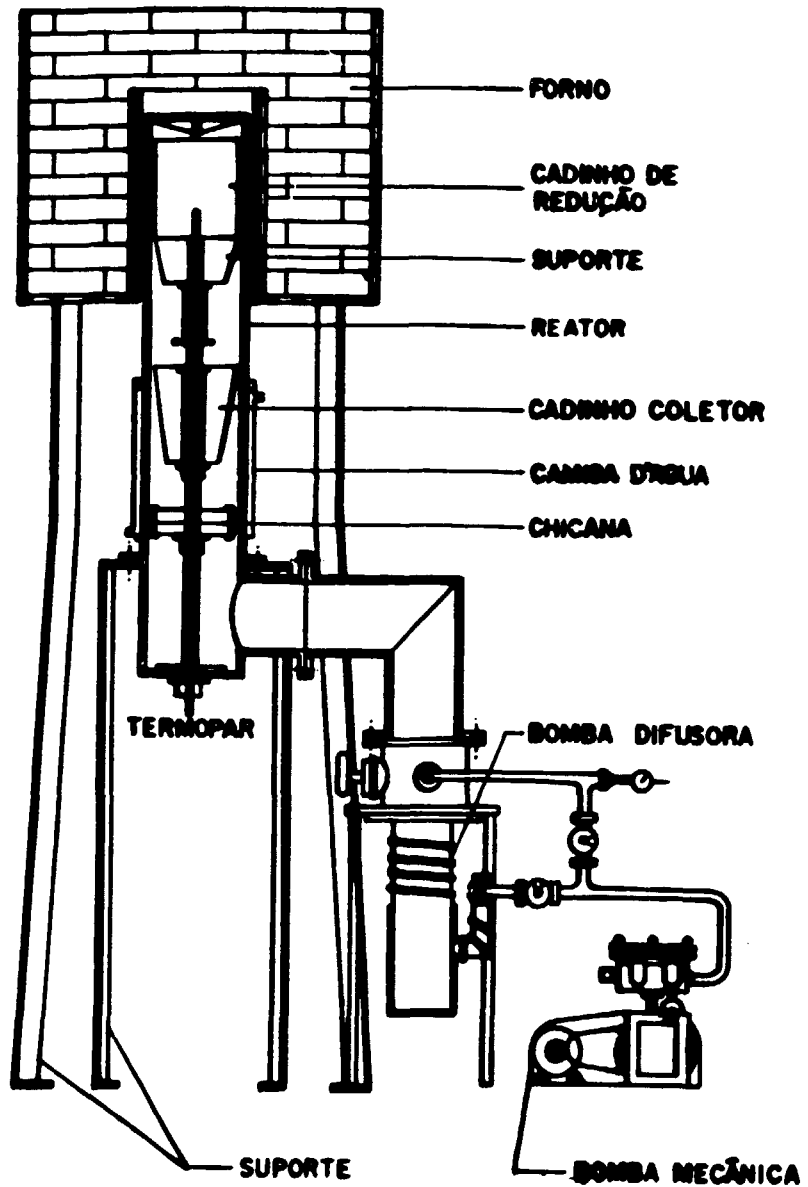


FIGURA IV.12 - Desenho esquemático do forno de destilação proposto por BARC^(*).

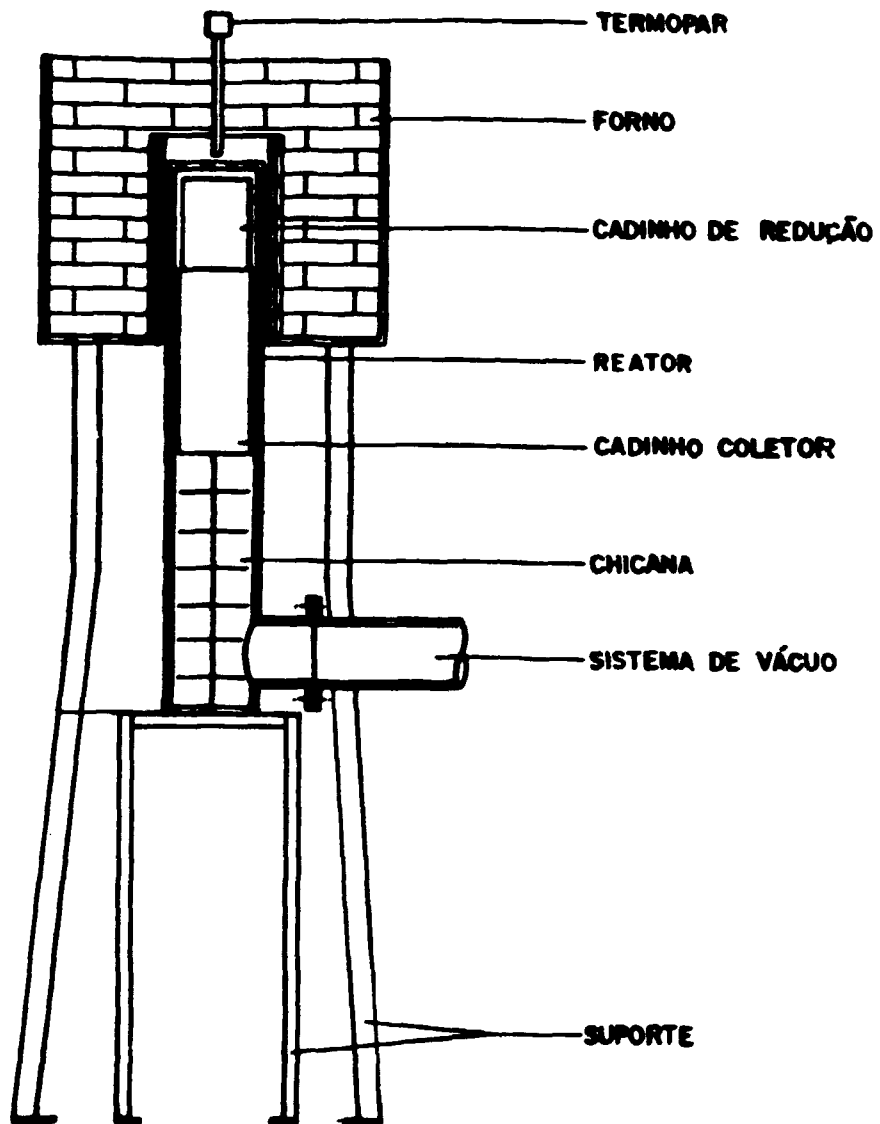


FIGURA IV.13 - Desenho esquemático do forno de destilação utilizado neste trabalho.

- Foi utilizado um medidor de vácuo tipo PIRANI, isolado da bomba e próximo ao reator, possibilitando uma medida mais representativa àquela obtida com o medidor próximo à bomba de vácuo.

Inicialmente foi usado um sistema de vácuo de marca Edwards composto de uma bomba difusora e uma mecânica com capacidade de bombeamento de 3,4 l/min. Esse sistema mostrou-se inadequado frente as características do processo, uma vez que, com o aquecimento do forno, a liberação de vapores era muito maior que a sua capacidade de bombeamento, sendo necessário interromper a elevação de temperatura por um longo período até que o vácuo se reestabelecesse. Este sistema foi substituído por uma única bomba mecânica marca Edwards, tipo ES 4000, cuja capacidade de bombeamento era de 250 m³/h.

A avaliação da qualidade da esponja, que é apresentada a seguir, foi baseada em resultados obtidos utilizando-se a bomba mecânica de vácuo de maior capacidade de bombeamento.

IV.3.2 - Produto da Etapa de Destilação

O zircônio metálico na forma de esponja, separado do cloreto de magnésio e do excesso de magnésio, apresentava-se aderido às paredes do cadinho e com o aspecto mostrado na Figura IV.14.

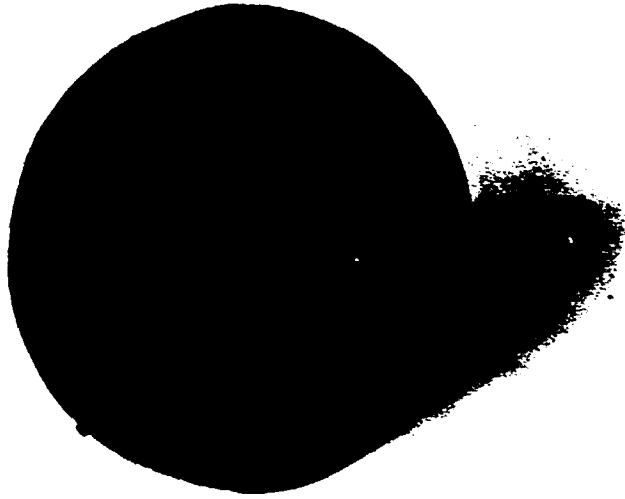


FIGURA IV.14 - Vista de cima do cadinho de redução após a etapa de destilação.

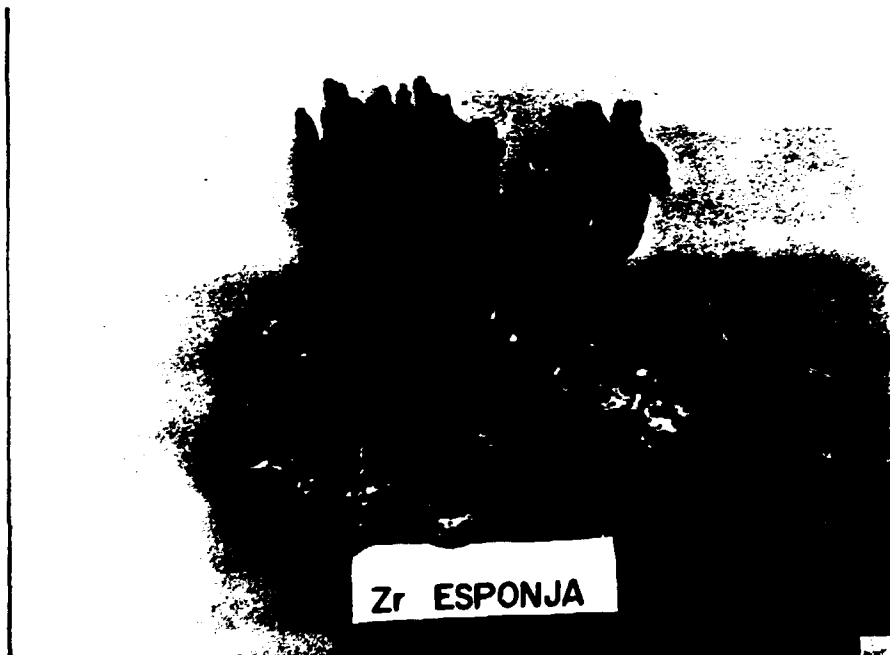


FIGURA IV.15 - Amostras de esponja de zircônio metálico.

Na Figura IV.15 pode-se observar duas amostras de esponja de zircônio metálico, sendo uma oriunda da parte inferior e outra da lateral do cadinho.

A denominação de esponja deve-se ao aspecto que o metal apresenta como consequência do processo de redução e pode ser melhor visualizado na Figura IV.16.

Na Tabela IV.7 são apresentados os resultados das análises químicas de uma amostra de esponja de zircônio obtida em uma corrida típica. Nota-se que a parte do fundo da esponja, que fica em contato com o cadinho, tem uma interação com este, aumentando os teores de Fe, Cr e Ni. A contaminação de Si e Mn é proveniente do magnésio utilizado. Observando-se os resultados da Tabela IV.7 na coluna média ponderada, e comparando-se com aqueles da especificação ASTM, apresentados na Tabela II.5 (página 18), nota-se que o zircônio metálico obtido neste trabalho tem uma qualidade compatível com a prevista para uso comercial.

Os teores de oxigênio e nitrogênio, apresentados na Tabela IV.7, não podem ser utilizados como um dado definitivo da qualidade da esponja, uma vez que os procedimentos analíticos para estes elementos ainda estão em desenvolvimento no IPEN. Por esse motivo, utilizou-se os valores de dureza para uma melhor avaliação do metal obtido.



FIGURA IV.16 - Micrografia obtida por MEV de uma amostra de esponja de zircônio metálico.

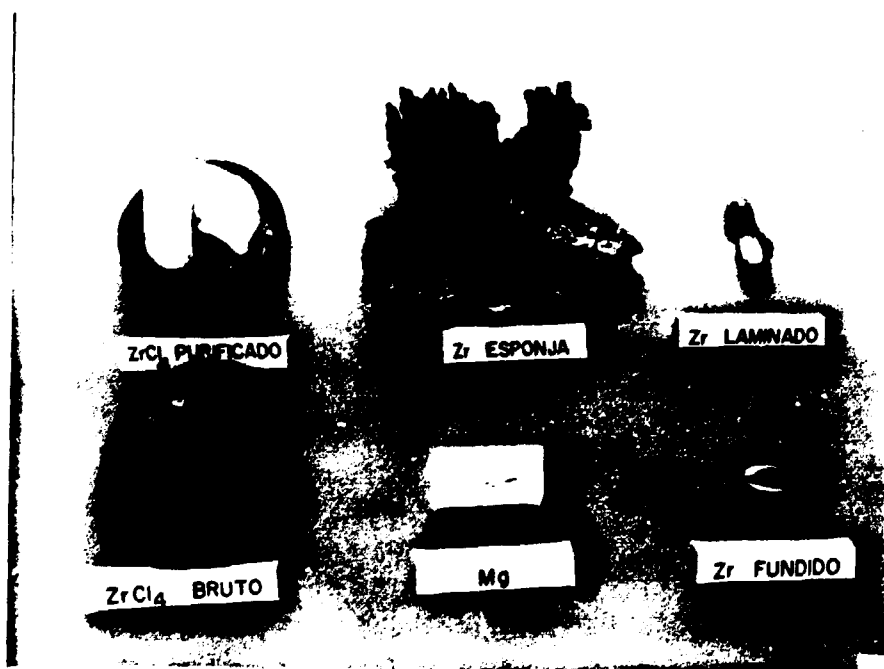


FIGURA IV.17 - Amostras dos reagentes e produtos envolvidos no processo de obtenção do zircônio metálico.

TABELA IV.8 - Resultados da análise química da esponja obtida em uma corrida típica deste trabalho

ELEMENTO	ESPONJA (ppm)			
	parte porosa(20)	parte densa(70)	parte do fundo(10)	média ponderada
B	10	10	10	10
F	≤ 40	≤ 40	40	≤ 40
Fe	≤ 20	190	1380	275
Cr	90	180	440	188
Ni	200	240	490	257
Zn	≤ 20	≤ 20	≤ 20	≤ 20
Si	≤ 50	≤ 150	1100	215
Al	≤ 200	≤ 200	≤ 200	≤ 200
Mn	≤ 50	140	240	132
Mg	500	1100	400	910
Pb	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50
Sn	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50
Bi	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5
Cu	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Na	30	≤ 30	30	≤ 30
O	98	169	130	151
N	476	507	258	475
H	118	85	105	93
Hf	30000	28000	30000	28600
C	150	150	150	150

‡ fluorescência de raios X espectrografia ótica evolograph + extração

A medida de dureza é uma análise indireta da qualidade do zircônio, uma vez que ela é notadamente afetada pelo teor de oxigênio e nitrogênio⁽³⁴⁾, que são as impurezas que apresentam maior dificuldade de controle. Para a realização dos testes de dureza, as amostras de esponja de zircônio foram fundidas em um forno elétrico a arco voltaico, de eletrodo não consumível e com soleira de cobre refrigerada à água de marca M.R.C.

Os resultados de dureza são apresentados na Tabela IV.8 e, comparando-se com aqueles apresentados na Tabela II.6 (página 19), referentes a especificação ASTM, nota-se que o zircônio metálico obtido neste trabalho atende as especificações

do zircônio comercial grau R60003 e está próximo do grau R60002 e do nuclear grau R60001. Fode-se também na Tabela IV.8 a grande influência da qualidade do gás argônio, utilizado na atmosfera do forno de fusão, na dureza final do zircônio. Quando se utilizou argônio mais impuro (tipo S) a dureza do zircônio aumentou sensivelmente. Isto demonstra a grande reatividade do zircônio metálico com gases.

TABELA IV.9 - Influência da atmosfera do forno de fusão na dureza do zircônio metálico.

atmosfera do forno	dureza (Brinell)
argônio S	500
argônio U	190

Foi feito também um teste de laminação, a título de ilustração, onde foi possível atingir uma taxa de deformação da ordem de 50%, sem o aparecimento de trincas e sem recozimentos intermediários, como pode ser observado na Figura IV.17. Isto mostra que o zircônio obtido nas condições estabelecidas neste trabalho é de boa qualidade e pode ser melhorado com o uso de equipamentos e matéria prima mais adequados.

CONCLUSÕES

- 1 - A purificação do tetracloreto de zircônio por sublimação é uma etapa importante do processo adotado neste trabalho, pois, além de promover a eliminação de impurezas e a sua densificação, facilita o controle da redução e da destilação do produto final.
- 2 - As condições definidas para a realização da etapa de purificação são: aquecimento prévio a 200°C, sob vácuo, para a retirada das impurezas mais voláteis, seguido de um aquecimento por oito horas a 500°C para recolhimento do tetracloreto de zircônio purificado no condensador.
- 3 - A etapa de redução é a mais complexa de todo o processo, uma vez que esta envolve uma série de reações que concorrem com a reação principal de obtenção do zircônio metálico.

- 4 - As condições de pressão e temperatura, no momento em que a reação de redução do tetracloreto de zircônio pelo magnésio se inicia, devem ser controladas. A velocidade de aquecimento do forno deve ser tal, que, no início da reação, a pressão interna esteja entre 1,5 e 2,5 kgf/cm², mantendo-se a temperatura da zona de sublimação de tetracloreto de zircônio e da zona de redução deste por magnésio a 500 e 800°C, respectivamente.

- 5 - Quando a pressão interna é inferior a 1 kgf/cm² ocorre uma evaporação acentuada do magnésio; quando esta é superior a 3 kgf/cm² há uma tendência de condensação do tetracloreto de zircônio na parte superior do reator.

- 6 - Em condições controladas, pode-se obter rendimentos da ordem de 80%, mesmo para um tempo de reação igual a quatro horas e excesso de magnésio de 3% .

- 7 - O controle da atmosfera do reator de destilação é de fundamental importância para a qualidade do zircônio metálico. Neste trabalho obteve-se zircônio com dureza da ordem de 190 Brinell conduzindo-se a etapa de destilação nas seguintes condições: aquecimento a 900°C, durante 8 horas, a uma pressão de 2×10^{-2} mm Hg.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ADAMS, W.T. Zirconium and hafnium. In: U.S. BUREAU OF MINES. Mineral facts and problems. Washington, U.S. Government, 1985. p.941-56. (Bulletin 675).
- 2- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Manual on zirconium and hafnium. Philadelphia, PA , Dec. 1977. (Special Technical Publication 639).
- 3- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for primary zirconium. Apr. 1979. (ASTM B 494-79). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.04: nonferrous metals-nickel,lead, tin alloys; precious, primary reactive metals. p.497-9.
- 4- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application. Dec. 1980. (ASTM B 349-80). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.04: nonferrous metals-nickel,lead, tin alloys; precious, primary reactive metals. p.218-20.

- 5- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for Brinell hardness of metallic materials. June 1984. (ASTM E 10-84). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 3: metals test methods and analytical procedures v.03.01: metals mechanical testing elevated and low-temperature tests. p.160-1.
- 6- ANDRADE, A.H.F. Subcritical crack growth in zirconium alloys. Cambridge, MA, 1982. (Ph.D. Thesis, Depto of Mat. Sci. & Eng. MIT).
- 7- ARMDUR RESEARCH FOUNDATION OF ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Phase diagrams-base binary alloys: a study of the systems of zirconium with tin, molybdenum, copper, wolfram, chromium, silicon, aluminium and magnesium. Washington, USAEC, Apr.14, 1952. (COO-89).
- 8- BABU, R.S.; CHINTAMANI, P.L.; VIJAY, P.L.; SUBRAMANYAM, R.B. Studies on the production of nuclear grade zirconium sponge from pure zirconium oxide. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1969. (BARC-427).
- 9- BARIN, I. & KNACKE, O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, Springer-Verlag, 1973.
- 10- BLUMENTHAL, W.B. The chemical behaviour of zirconium. Princeton, D.Van Nostrand, 1958.

- 11- BRIDGES, W.H. Quarterly progress report for period ending
january 31, 1952. Oak Ridge, TN, Oak Ridge National
Lab., Aug.28, 1952. (ORNL-1267).
- 12- CANADA. Canadian Patent 1.084.275. Methods of reducing
zirconium. MEGY, J.A. 1976.
- 13- CHINTAMANI, P.L.; VIJAY, P.L.; SUBRAMANYAM, R.B.; SUNDARAM,
C.V. Further studies on the pilot plant production of
reactor grade zirconium sponge. Bombay, Bhabha Atomic
Research Centre, 1972. (BARC-607).
- 14- COSTA, I. Estudo do comportamento de oxidação do zircônio
e suas ligas. São Paulo, 1985. (Dissertação de mestrado,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 15- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Anuário
mineral brasileiro. Brasília, 1986.
- 16- ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3.966.460. Reduction of
metal halides. SPINK, D.R. June 29, 1976.
- 17- ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4.511.399. Control method for
large scale batch reduction of zirconium tetrachloride.
KWON, Y.K. & EVANS, H.A. Apr.16, 1985.
- 18- ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4.668.287. Process for
producing high purity zirconium and hafnium. KWON, Y.J.
May 26, 1987.

- 19- ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4.752.331. Process and apparatus for producing metal zirconium by the reduction of zirconium tetrachloride. BOUTIN, J.; BRUN, F.; LAMAZE, J. Jun.21, 1988.
- 20- EWING, G.W. Métodos i trumentais de análise química. São Paulo, Edgard Blucher, 1972. v.1.
- 21- FILYAND, M.A. & SEMENOVA, E.I. Handbook of rare elements. London, Macdonald Technical & Scientific, s.d. v.2.
- 22- FROST, B.F.T. Nuclear fuel elements. Design fabrication and performance. Oxford, Pergamon, 1982.
- 23- HAYDT, H.M. Redução de óxido de zircônio por magnésio em solução em zinco. São Paulo, 1972. (Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
- 24- HEDRICK, J.B. Zirconium and hafnium. In: U.S. BUREAU OF MINES. Minerals yearsbook, 1987. Washington, DC, U.S. Government, 1989. v.1, p.956-64.
- 25- HERENGUEL, J. Metalurgia especial. Espartero, Urmo, 1976. v.3.
- 26- KNODLER, D.; RESCHKE, S.; WEIDINGER, H.G. Technology of zirconium alloys for cladding tubes of water cooled fuel assemblies. Kerntechnik, 50(4):255-65, 1987.

- 27- KROLL, W.J.; ANDERSON, T.C.; HOLMES, H.F.; YERKES, L.A.; GILBERT, H.L. Large-scale laboratory production of ductile zirconium. J. Electrochem. Soc., 94(1):1-20, 1948.
- 28- KROLL, W.J.; HERBERT, W.F.; YERKES, L.A. Improvements in the methods for the reduction of zirconium chloride with magnesium. J. Electrochem. Soc., 97(10):305-10, 1950.
- 29- KROLL, W.J.; SCHLECHTEN, A.W.; YERKES, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. Trans. Electrochem. Soc., 89:263-76, 1946.
- 30- KROLL, W.J.; STEPHENS, W.W.; HOLMES, H.F. Production of malleable zirconium on a pilot-plant scale. Transactions AIME, 188:1445-53, 1950.
- 31- KUBASCHEWSKI, D. & ALCOCK, C.B. Metallurgical thermochemistry. Oxford, Pergamon, 1979. (International series on materials science and technology, v.24).
- 32- LILLIENDAHL, W.C.; GREGORY, E.D.; WROUGHTON, D.M. Removal of embrittling gases from zirconium. J. Electrochem. Soc., 99(5):187-90, 1952.

- 33- LUSTMAN, B. Zirconium technology - twenty years of evolution. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Zirconium in the nuclear industry: proceedings of the 4th conference on ... held in Stratford-on-Avon, 27-29 Jun., 1978. London, 1979. p.5-18.
- 34- LUSTMAN, B. & KERZE Jr., F. The metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955. (National nuclear energy series, VII-4).
- 35- MASSALSKI, T.B.; MURRAY, J.L.; BENNETT, L.H.; BAKER, H. Binary alloy phase diagrams. Metals Park, OH, American Society for metals. 1986. v.2.
- 36- MILLER, G.L. Zirconium. London, Butterworths, 1957. (Metallurgy of rarer metals, v.2.).
- 37- MINKLER, W.W.; BAROCH, E.F. The production of titanium, zirconium and hafnium. In: TIEN, J.K. & ELLIOTT, J.F., eds. Metallurgical treatises: proceedings of USA-CHINA bilateral conference on...held in Beijing, 13-22 Nov., 1981. Warrendale, AIME, 1981. p.171-89.
- 38- MOULIN, L. CEZUS et le zirconium des combustibles nucléaires. Ann. Mines, 190:87-8, 1983.
- 39- PASCAL, P. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1963. v.9.

- 40- PASCHOAL, J.O.A. A posição brasileira no mercado internacional de minérios e produtos de zircônio. In: COMPANHIA VALE DO RIO DOCE, BELO HORIZONTE. Minerais e metais_estratégicos: proceedings of the 1st international symposium on ... held in Rio de Janeiro, 18-19 march, 1987. São Paulo, Minérios s.d. sep. pag.
- 41- PASCHOAL, J.O.A. Projeto zircônio no IPEN-CNEN/SF. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. Energia nuclear: anais do 1º congresso geral de... realizado no Rio de Janeiro, 17-20 março, 1986. Rio de Janeiro, 1986. v.1., p.113.
- 42- PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineers' handbook. New York, McGraw-Hill, 1973.
- 43- POMERANCE, H. Thermal neutron cross section. Phys. Rev., 83:641, 1951. apud THOMAS, D.E. & HAYES, E.T. The metallurgy of hafnium. Washington, DC, USAEC, 1955.
- 44- RAMANATHAN, L.V.; COSTA, I.; MONTEIRO, W.A. Influence of heat treatment on structure and oxidation behavior of Zr-2,5 Nb. J. Test. Eval., 17(3):172-80, 1989.
- 45- RESHETNIKOV, F.G. & OBLOMEEV, E.N. Mechanism of formation of zirconium sponge in zirconium production by the magnesothermic process. Sov. J. At. Energy, 5:561-4, 1957.

- 46- RESHETNIKOV, F.G. & OBLOMEV, E.N. Study of the velocity of the magnesium reduction process of zirconium production. Sov. J. At. Energy, 4(4):459-64, 1958.
- 47- RIBEIRO, G.F. Sinopse sobre o zircônio: situação brasileira. Rio de Janeiro, Comissão Nacional de Energia Nuclear, aug. 1984.
- 48- RICKOVER, H.G.; GEIGER, L.D.; LUSTMAN, B. History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors. Washington, DC, Energy Research and Development Administration Division of Naval Reactors, Mar. 1975. (TID-26740).
- 49- ROUSE, I.M. Zirconium and hafnium. Mining Ann. Rev., 85-6, 1988.
- 50- SANTOS, P.R.G.; ROVER, C.F.S.; AMARAL, F.L.L. Obtenção de titânio e zircônio metálico. In: RIO DE JANEIRO. FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA. Novos materiais: anais do 1º encontro de... (ENOMAT) realizado no Rio de Janeiro 26-28 setembro 1988. Rio de Janeiro, 1988. v.1, p.240-52.
- 51- SANTOS, T.D.S. Um apanhado sobre o estado atual da metalurgia do zircônio. Bol. Assoc. Bras. Met., 5(15):123-41, 1949.

- 52- SHELTON, S.M.; DILLING, E.D.; McCLAIN, J.H. Zirconium metal production. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Genova, 8-20 August, 1955, v.8: production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956. p.505-50.
- 53- SPINK, D.R. Extractive metallurgy of zirconium and hafnium. Can. Min. Metall. Bull., 70:145-55, 1977.
- 54- STEPHENS, W.W. Extractive metallurgy of zirconium - 1945 to the present. In: FRANKLIN, D.L. & ADAMSON, R.B. eds. Zirconium in the nuclear industry: proceedings of the 6th symposium on ... held in Vancouver, 28 Jun.-1 Jul., 1982. The American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, ASTM, 1984. p.5-36.
- 55- THOMAS, D.E. & HAYES, E.T. The metallurgy of hafnium. Washington, DC, USAEC, 1955.
- 56- VOLSKY, A. & SERGIEVSKAYA, E. Theory of metallurgical processes - Pyrometallurgical processes. Moscow, Mir, 1971.
- 57- ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.V. Metallurgy of rare metals. Jerusalem, IPST, 1966.