

FUSÃO DE CAVACOS DE ZIRCALOY POR VAR: RESULTADOS PRELIMINARES

L. A. T. Pereira¹; C. S. Mucsi¹, H. P. S. Corrêa², M. T. D. Orlando³, I. M. Sato¹,
J. L. Rossi¹, L. G. Martinez¹

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária, 05508-000, São Paulo, SP

2- Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS, Campo Grande, MS

3- Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória, ES

lgallego@ipen.br

RESUMO

Os componentes estruturais do núcleo e dos elementos combustíveis de reatores nucleares tipo PWR são confeccionados em ligas de zircônio conhecidas como Zircalloys. Na fabricação destes componentes são gerados cavacos de usinagem que não podem ser descartados como sucata, pois estas ligas são materiais estratégicos na área nuclear, têm altíssimo custo e não são produzidos no Brasil em escala industrial e, conseqüentemente, são importados para a fabricação do combustível nuclear. O reaproveitamento de cavacos de Zircaloy tem importâncias econômica, estratégica e ambiental. Neste trabalho propõe-se um processo de reaproveitamento dos cavacos de Zircaloy por fusão em forno VAR (vacuum arc remelting) para a obtenção de lingotes adequados para a fabricação de componentes do reatores. Os lingotes obtidos estão sendo estudados quanto à influência do processamento na composição química e na microestrutura do material refundido. Neste trabalho são apresentados resultados preliminares da composição química em relação ao material de partida e a microestrutura resultante.

Palavras chave: ligas de zircônio, Zircaloy, fusão a arco, microestrutura.

INTRODUÇÃO

O combustível nuclear usado em reatores de potência do tipo PWR é, geralmente, composto de pastilhas de dióxido de urânio - UO_2 , acondicionadas em tubos metálicos chamados de encamisamento ou *cladding*. Estes tubos formam a vareta combustível que, organizadas em conjuntos de 14x14 a 17x17 tubos formam o elemento combustível. A retenção dos produtos de fissão é feita primariamente nas próprias pastilhas cerâmicas de UO_2 que acomodam parte dos fragmentos e produtos da fissão do urânio. A segunda barreira de contenção é o tubo de encamisamento, que isola o combustível da água do circuito primário do reator, que tem o papel de moderador e refrigerante. Tanto o encamisamento como os demais componentes estruturais dos elementos combustíveis estão expostos a ambientes

de água em alta pressão e alta temperatura. Isso faz com que os requisitos de resistência mecânica e à corrosão dos materiais sejam extremamente rígidos. Além disso, por integrarem o núcleo do reator, há a necessidade de que esses materiais tenham baixa seção de choque de absorção para nêutrons.

O material que melhor atende aos requisitos para compor o encamisamento e a parte estrutural do núcleo dos reatores a água são as ligas de zircônio, conhecidas como Zircalloys. Os Zircalloys são ligas a base de zircônio que apresentam excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e ainda baixa seção de choque de absorção para nêutrons térmicos. Estas propriedades são obtidas devido ao baixo teor de háfnio nas ligas e pelas composições químicas adequadas. Entre essas ligas, as ligas denominadas Zircaloy-2, Zircaloy-4 e ainda a liga Zirlo[®] são usadas na fabricação dos tubos de encamisamento do combustível nuclear e nos tubos do refrigerante^[1]. Além disso, as ligas de zircônio são também usadas em componentes estruturais do núcleo de reatores, como tubos-guia e grades espaçadoras^[2]. Na Tab. 1 são mostradas as composições elementares típicas dos Zircalloys^[3,4].

As ligas de zircônio para aplicações nucleares são consideradas estratégicas e estritamente controladas sob salvaguardas. Por isso, além de seu custo elevado, não são comercializadas livremente pois elas são livres de háfnio. Assim, o domínio do processo de produção dessas ligas é um dos requisitos para o domínio autônomo do processo de geração de energia nucleoeletrônica.

Tabela 1. As composições típicas das ligas Zircaloy-2, Zircaloy-4 e Zirlo (% em massa)^[3,4].

Elemento	Sn	Fe	Cr	Ni	O	Hf	Zr	Nb
Zircaloy 2	1,2-1,7	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	0,12	<1000 ppm	bal.	-
Zircaloy 4	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,12	<1000 ppm	bal.	-
Zirlo[®]	0-0,99	0,11	-	-	0,11	40 ppm	bal.	0,98

Zirlo[®] é uma marca registrada da Westinghouse Electric Company. – Não especificado.

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

ainda importado. Visando atingir a total autonomia nessa área, as empresas estatais da área nuclear, como as Indústrias Nucleares Brasileiras - INB e suas subsidiárias, estão investindo nos institutos de pesquisas da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN e nas universidades, fomentando o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de gerar tecnologia para atingir a total autonomia nacional. O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, como maior e mais importante instituição de pesquisas na área de tecnologia nuclear do país, integra esse projeto para o desenvolvimento da tecnologia de produção e processamento do zircônio e suas ligas. Além disso, o IPEN já vem desenvolvendo projetos que visam o reaproveitamento de aparas de usinagem de Zircaloy resultantes dos processos de fabricação e estocados pela INB.

Os cavacos e aparas de *Zircaloy* são uma valiosa fonte para o reaproveitamento de zircônio, uma vez que o metal Zr é o principal constituinte da liga Zircaloy (mais de 97,5% de Zr, 1,2 – 1,7% Sn e 0,18 – 0,38% Fe+Ni+Cr) com a grande vantagem de já ser isento de Hf. Além disso, os cavacos são gerados em grandes quantidades durante a produção de tampões para os tubos de Zircaloy^[5].

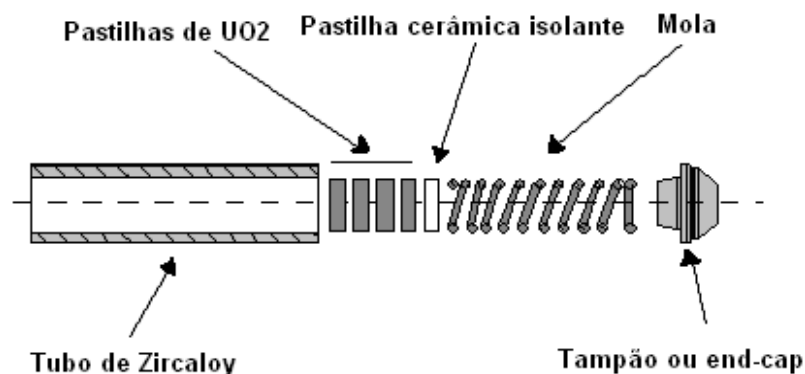


Figura 1. Desenho esquemático dos componentes de uma vareta de elemento combustível tipo PWR^[6].

Os tampões do encamisamento, também conhecidos como *end-caps*, conforme é ilustrado na Fig. 1, são confeccionados a partir de barras maciças de Zircaloy. Os cavacos de usinagem gerados são armazenados em tambores de 0,2 m³ sem nenhum tratamento ou limpeza, estando contaminados com lubrificantes da usinagem e óxidos superficiais. Assim, o seu aproveitamento através da refusão via forno a arco em vácuo – VAR, atende ao objetivo de dar destinação ao material estocado e representa grande economia no processo.

EXPERIMENTAL

Os cavaco de Zircaloy recebidas da INB na condição de armazenamento foram submetidos a duas lavagens com um desengraxante orgânico em uma cuba de ultra-som visando a remoção de resíduos do fluido de corte utilizado na usinagem. Os cavacos utilizados foram compactados em prensa hidráulica sob carga de 20000 kgf, gerando eletrodos com dimensões: 400 mm x 30 mm x 23 mm, com densidade de aproximadamente 20% daquela do material maciço (a massa específica do Zr é de 6,506 g/cm³). Esses eletrodos foram fundidos em um forno VAR de laboratório modificado^[6] utilizando corrente de fusão de 300 A e diferença de potencial do arco elétrico de 35 V, com vácuo de bomba mecânica. Foram gerados lingotes de primeira fusão com diâmetro de 30 mm e comprimentos variados, sendo escolhido para este trabalho aquele com comprimento aproximado de 100 mm. Os lingotes apresentaram regiões com vazios de preenchimento, causados pela constituição do eletrodo, ou seja, cavacos prensados, o que causa uma descontinuidade no processo de fusão.

Para as análises o lingote da liga, mostrado na Fig. 2, foi seccionado em cortadeira *cut-off* com disco de SiC, nos sentidos transversal e longitudinal em dimensões adequadas para as análises metalográfica e química.

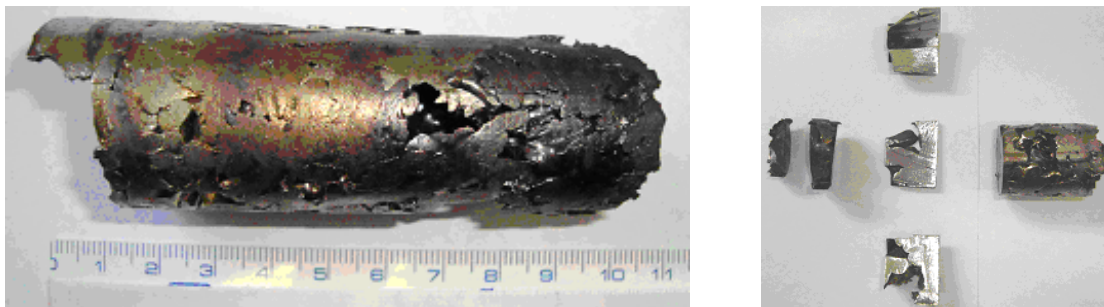


Figura 2. Aspecto do lingote utilizado e secções transversal e longitudinal do lingote.

As partes selecionadas foram embutidas em resina poliéster de cura a frio e submetidas ao lixamento em lixas de SiC com granas na seqüência 120, 220, 320, 400, 600, 1200, 2400 e 4000. Uma amostra do material de partida, na forma de aparas, foi também preparada seguindo o mesmo procedimento. Na Fig. 3 são mostradas as amostras embutidas.

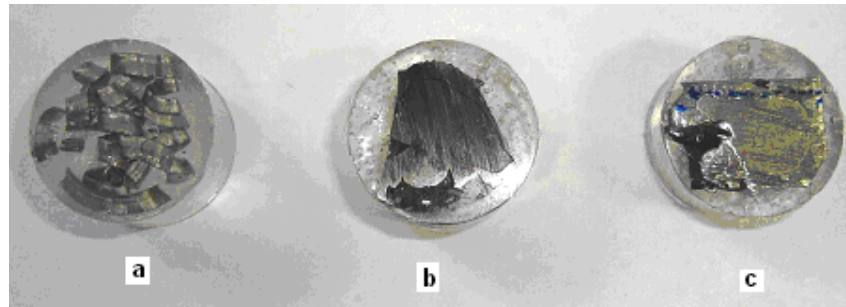


Figura 3. Amostras embutidas: (a) amostra dos cavacos; (b) corte transversal do lingote; (c) corte longitudinal do lingote.

Após essa etapa, as amostras receberam polimento metalográfico com pastas diamantadas de 6 e 1 μm e, em seguida, com suspensão de alumina de 0,05 μm . As amostras metalográficas foram atacadas com uma solução de 45 % HNO_3 , 45 % H_2O_2 e 10% HF. Utilizando as amostras embutidas, foram determinados os elementos Sn, Fe, Cr e Ni por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de energia (EDXRFS). A determinação dos elementos foi realizada com o método de parâmetros fundamentais, onde a curva de sensibilidade foi obtida por meio de padrões e materiais certificados metálicos e em forma de óxidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados na Tab. 2, os teores de Zr, Sn, Fe, Cr, Ni, Cu e Hf determinados por espectrometria de fluorescência de raios X, nas amostras embutidas em epóxi (corte longitudinal LQ; corte transversal TR). O Zr foi determinado pela diferença de massa.

Tabela 2. Resultados de análise química por fluorescência de raios X (% massa), das amostras de corte longitudinal (LQ) e transversal (TR) em comparação ao especificado para os Zircalloys.

Elemento	Amostra LQ	Amostra TR	Zircaloy-2	Zircaloy-4
Zr	97,53	97,79	bal.	bal.
Sn	1,74	1,60	1,2 – 1,7	1,2-1,7
Fe	0,283	0,292	0,07–0,20	0,18-0,24
Cr	0,240	0,157	0,05-0,15	0,07-0,13
Ni	0,061	0,052	0,03-0,08	-
Cu	0,043	0,028	-	-
Hf	0,096	0,082	< 0,1	< 0,1

As análises químicas mostram que a composição do lingote tem teores de Fe, Cr e Cu superiores às especificações dos Zircalloys. A especificação máxima em massa de Fe para o Zircaloy-2 e 4 são 0,20 e 0,24, respectivamente e encontrou-se teores da ordem de 30 % a mais de Fe. O aumento do teor de Fe e Cr é um indício de que o material de partida possa ter sido contaminado com cavacos de aço inoxidável ou de Inconel, isto durante a estocagem. O teor de Cu presente pode ser atribuído à possível contaminação do material pelo contato do plasma do arco elétrico com a lingoteira do forno VAR. Os teores de Sn, Ni e Hf se mantiveram constantes, demonstrando a efetividade do presente processo VAR para refusão de cavacos de usinagem, uma vez que as quantidades destes elementos ainda estão dentro das especificações.

Nas Figs. 4, 5 e 6 são mostradas as micrografias ópticas com e sem ataque e eletrônica de varredura sem ataque. De acordo com a ASM e outros autores^[7,8], a microestrutura do tarugo fundido é caracterizada por agulhas ou plaquetas de martensita (α'). No resfriamento lento, a fase alfa nucleia nos contornos de grãos da fase beta, formando uma estrutura Widmanstätten tipo entrelaçada (*basket weave*). Aumentando-se o resfriamento, ocorre a formação de uma microestrutura em forma de agulhas similar a microestrutura martensítica típica dos aços em aparência e modo de formação. Na literatura^[9] encontra-se que em aços baixo carbono essa estrutura é formada por ripas ou placas, as quais consistem de várias subunidades de agulhas. As microestruturas correspondentes aos cortes transversal e longitudinal são bastante semelhantes, significando que a solidificação nas duas direções foi similar.

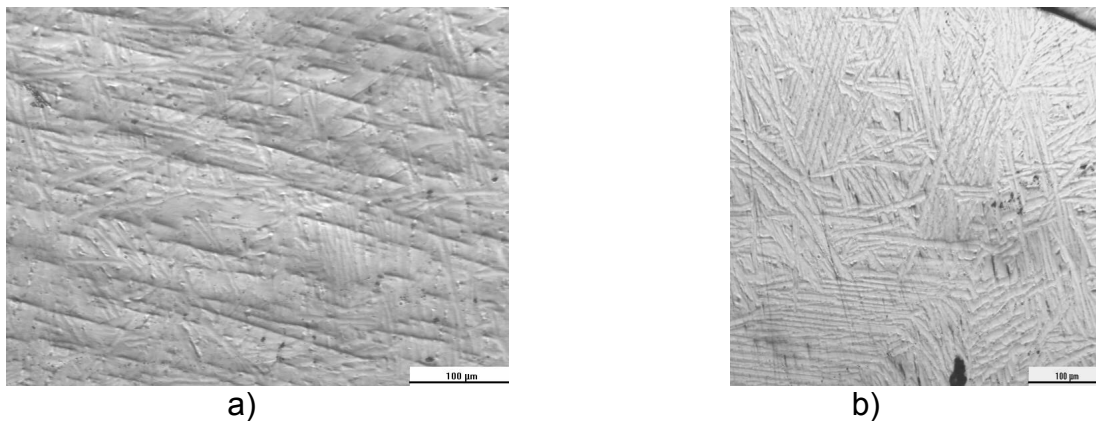


Figura 4. Micrografias ópticas das amostras polidas sem ataque: (a) longitudinal; (b) transversal mostrando as ripas e agulhas da microestrutura tipo martensita.

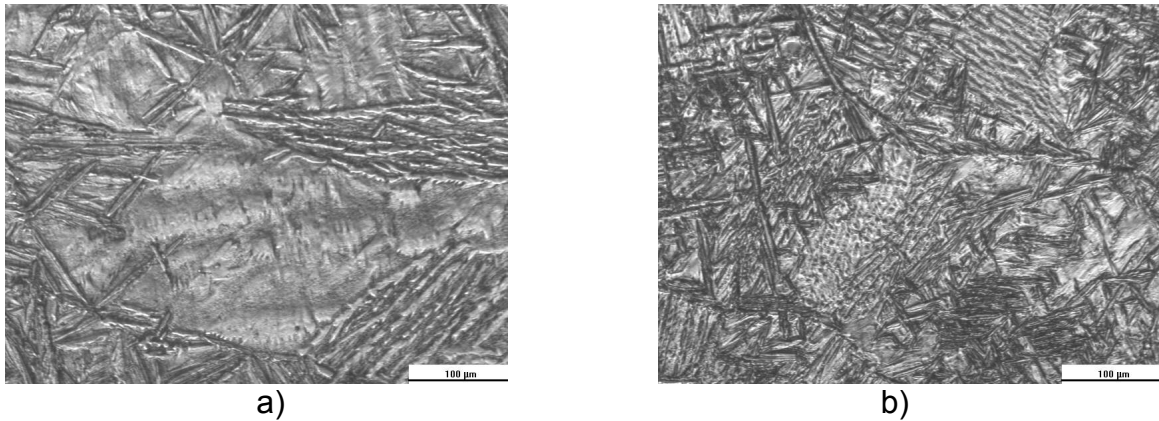


Figura 5. Micrográficas ópticas das amostras atacadas com solução de 45 % HNO₃, 45 % H₂O₂ e 10% HF: (a) Corte longitudinal mostrando plaquetas e agulhas; (b) Corte transversal.

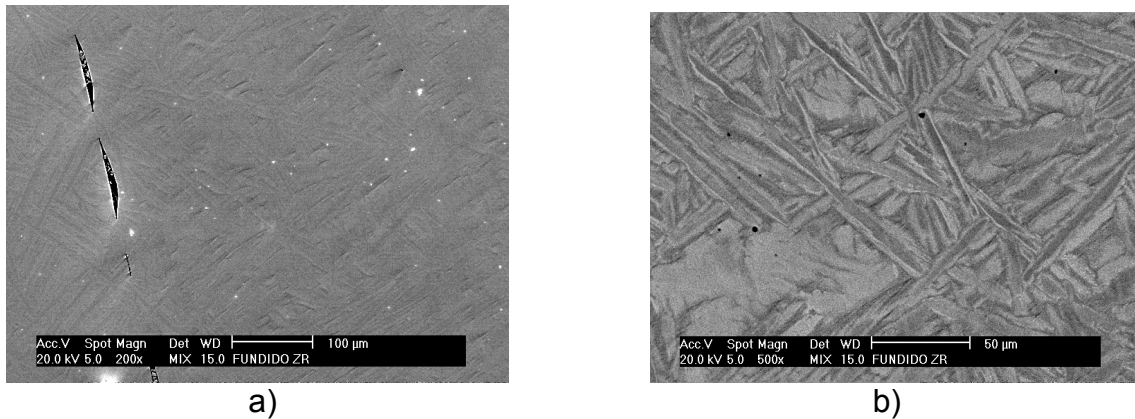


Figura 7. Micrográficas eletrônicas de varredura de uma das amostras. a) Usando-se elétrons secundários mostrando uma falha entre duas gotas de metal (fase escura em forma de lente). (b) Usando-se elétrons retroespalhados mostrando a estrutura em forma de agulhas.

CONCLUSÕES

Ficou demonstrada a efetividade do presente processo VAR para refusão de cavacos de usinagem de Zircaloy, uma vez que as quantidades dos elementos Sn, Ni e Hf estão dentro das especificações para as ligas de zircônio de aplicação nuclear com exceção do cobre.

A presença de Fe e Cr indicam a contaminação dos cavacos de Zircaloy por cavacos oriundos da usinagem de outros materiais, provavelmente durante a estocagem.

O presente processo ainda deve ser melhorado como por exemplo a eliminação de contaminação por cobre.

Agradecimentos. Os autores agradecem a Gilberto Hage Marcondes pela colaboração nas micrografias, a INB pelo fornecimento dos cavacos de usinagem e a CNEN pela bolsa de doutorado de L. A. T. Pereira.

REFERÊNCIAS

- [1] P. MUKHERJEE, P. BARAT, S. K. BANDYOPADHYAY, P. SEN, S. K. CHATTOPADHYAY, S. K. C. JEE, A. K. MEIKAP, M. K. MITRA. Microstructural studies on lattice imperfections in deformed zirconium-base alloys by X-ray diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 31 (2010) 2405-2410.
- [2] M. STEINBRÜCK. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures. **Journal of Nuclear Materials**, 334 (2004) 58-64.
- [3] J. H. SCHEMEL. **ASTM Special Technical Publication 639** - Manual on zirconium and hafnium, 1997.
- [4] K. NATESAN, W. K. SOPPET. Hydrogen effects on air oxidation of Zirlo alloy. **NUREG/CR-6851, ANL-04/14**, Argonne National Laboratory (USA), 2004.
- [5] K. MIMURA, S-W. LEE, M. ISSHIKI. Removal of alloying elements from zirconium alloys by hydrogen plasma-arc melting. **Journal of Alloying and Compounds** 221 (1995) 267-273.
- [6] C. S. MUCSI. **Proposição de um processo alternativo à fusão via forno VAR para a consolidação de cavacos prensados de Zircaloy e estudo do sistema dinâmico do arco elétrico**. São Paulo, 2005, Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/USP.
- [7] I. COSTA. **Estudo do comportamento de oxidação do zircônio e suas ligas**. São Paulo, 1985. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/USP.
- [8] Y. H. JEONG, U. C. KIM. Correlation of cold work, annealing, and microstructure in Zircaloy-4 cladding material. **Journal of the Korean Nuclear Society** V.18, Number 4, Dec .1986.
- [9] S. OKAGUCHI, H. OHTANI, Y OHMORI. Morphology of Widmanstätten and bainitic ferrites. **Materials Transactions, JIM**, 32/8 (1991) 697-704.

REFUSION OF ZIRCALOY SCRAPs BY VAR: PRELIMINARY RESULTS

ABSTRACT

Fuel elements and structural components of the core of PWR nuclear reactors are made in zirconium alloys known as Zircaloy. Machining chips and shavings resulting from the manufacturing of these components can not be discarded as scrap, once these alloys are strategic materials for the nuclear area, have high costs and are not produced in Brazil on an industrial bases and, consequently, are imported for the manufacture of nuclear fuel. The reuse of Zircaloy chips has economic, strategic and environmental aspects. In this work is proposed a process for recycling Zircaloy scraps using a VAR (vacuum arc remelting) furnace in order to obtain ingots suitable for the manufacture of components of the reactors. The ingots obtained are being studied in order to verify the influence of processing on composition and microstructure of the remelted material. In this work are presented preliminary results of the composition of obtained ingots compared to start material and the resulting microstructure.

Keywords: zirconium alloys, Zircaloy, vacuum arc remelting, microstructure.