INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Investigação do processo para a reciclagem de cavacos de ligas de zircônio
através da consolidação por fusão em forno a arco elétrico de refusão de
eletrodos consumíveis sob vácuo (VAR)**

LUIS AUGUSTO MENDES DOS REIS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Cristiano Stefano Mucsi**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Investigação do processo para a reciclagem de cavacos de ligas de zircônio
através da consolidação por fusão em forno a arco elétrico de refusão de
eletrodos consumíveis sob vácuo (VAR)**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LUIS AUGUSTO MENDES DOS REIS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Cristiano Stefano Mucci**

**São Paulo
2019**

AGRADECIMENTOS

A Deus, que ao longo de minha vida e não somente nestes anos como universitário, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cristiano Stefano Mucsi, por compartilhar seu conhecimento técnico e científico, que muito contribuiu em cada etapa deste trabalho. Não posso deixar de mencionar minha imensa gratidão pela amizade, companheirismo, confiança, auxílios dos mais diversos tipos e, cada ensinamento ao longo desta jornada. Sempre serei grato.

Ao Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi, sendo mais do que um ombro amigo em diversos momentos. Meus agradecimentos pelas várias conversas que tivemos, tornando possível uma expansão da minha visão em relação a este mundo que nos cerca. Tal contribuição tornou possível o meu desenvolvimento pleno como cidadão e aluno.

À Prof.^a Dra. Lusinete Pereira Barbosa, pelas diversas contribuições e discussões que se deram durante nossos encontros vespertinos em sua sala. O pouco que sei em metalografia, devo à ela. Mais do que uma companheira de trabalho, uma eterna amizade que levarei comigo.

À minha amada família, que sempre procurou me ajudar de todas as maneiras possíveis. Em especial a minha mãe, Humbelina Rosa Mendes dos Reis, pois grande parte dos meus esforços são para servir de exemplo a ela e, mostrar que nada é impossível, basta acreditarmos. E também a minha amada noiva, Paula Marcellly Bellusci de Toledo Camargo que muito me apoiou durante esta jornada e estará ao meu lado nos próximos desafios que virão. Não poderia deixar de citar a minha segunda família, Tatiana Aparecida Bellusci Camargo, Carlos Augusto de Toledo Camargo e Julia Miriã Bellusci de Toledo Camargo, serei sempre agradecido.

Não posso deixar de mencionar as diversas amizades que frutificaram ao longo deste caminho percorrido. Em nome de Maurilio Pereira Gomes, mais que um irmão para mim, Evandro Giuseppe Betini, Francisco Carlos Ceoni, Maicon Cavalieri de Alencar, Marcelo de Oliveira, Caio Palumbo, Eduardo Nogueira, Larissa Berbel, Bárbara Victoria Viveiros, Victor Hugo Ayusso, Uyime Donatus, Paulo Costinhas, Jorge Battle, Daniela Leite, Geraldo de Lima Carezzato, entre outros.

Também quero deixar meu profundo agradecimento à Prof.^a Dr.^a Isolda Costa, Dr.^a Clarice Terui Kuniishi ao Prof. Dr. Rodolfo Politano, Prof. Dr. Luís Gallego Martinez, Prof. Dr. Xabier Turrilas e Marcelo Alves de Oliveira.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo financiamento da bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelos diversos auxílios concedidos durante a realização desta pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, por conceder espaço, materiais, recursos os mais diversos e conhecimento científico.

*“Lembre-se que as pessoas podem tirar
tudo de você, menos o seu conhecimento.”*

Albert Einstein (1879 - 1955)

RESUMO

REIS, L. A. M. ***Investigação do processo para a reciclagem de cavacos de ligas de zircônio através da consolidação por fusão em forno a arco elétrico de refusão de eletrodos consumíveis sob vácuo (VAR)***. 2019. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Os reatores nucleares de potência refrigerados à água pressurizada (*Pressurized Water Reactor* - PWR) comumente utilizam pastilhas de dióxido de urânio como o seu combustível nuclear, estas por sua vez são montadas e empilhadas em tubos e tampões de ligas de zircônio (M5, Zirlo, Zircaloy, etc). Na usinagem desses componentes são geradas grandes quantidades de cavacos que estão contaminados com fluido de corte, o armazenamento destes cavacos apresenta riscos de segurança e ambientais por ser um material pirofórico e apresentarem alta área específica. Estas são ligas importadas e por isso é mostrado interesse pela indústria de reciclagem na sua reutilização. Este trabalho apresenta o estudo de um processo de reciclagem e os resultados para buscar, eficiência no processo de limpeza; controle de qualidade; obtenção de eletrodos prensados e a fusão em um forno a arco elétrico sob vácuo (*Vacuum Arc Remelting* - VAR). O processo de reciclagem se inicia com uma separação magnética de possíveis materiais ferromagnéticos presentes, lavagem do fluido de corte, que é solúvel em água, lavagem com um desengraxante industrial, seguido por um enxágue com fluxo contínuo de água em alta pressão e uma secagem por fluxo de ar quente. A primeira avaliação do processo foi feita por uma análise de fluorescência de raios X por dispersão de energia mostrando impurezas provenientes da mistura com cavacos da usinagem de aços inoxidáveis. Os cavacos foram prensados para a obtenção de eletrodos, para fusão em forno VAR, e para isso foi desenvolvida uma matriz para obtenção de eletrodos. Os eletrodos foram fundidos em um forno VAR de laboratório no Laboratório de Fusão do CECTM – IPEN. A fusão dos cavacos é possível e viável em um forno VAR o que reduz em até 40 vezes o volume de armazenamento desse material.

Palavras-chave: Ligas de zircônio; reciclagem; forno VAR.

ABSTRACT

REIS, L. A. M. **Investigation of the process for the recycling of zirconium alloys scraps through the consolidation by melt in vacuum arc remelting (VAR) furnace of consumable electrodes**. 2019. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The Pressurized Water Reactor commonly uses uranium dioxide pellets as the nuclear fuel, which are then assembled and stacked in zirconium alloy tubes (M5, Zirlo, Zircaloy) and end capped, in the machining of these components large amounts of chips are generated which are contaminated with cutting fluid. Its storage poses security and environmental risks due to a pyrophoric material. These are imported alloys and so it is shown interest by the recycling industry in its reuse. This paper presents the study of a recycling process and its results to seek efficiency in the cleaning process; quality control; obtaining of the electrodes and melting in a Vacuum Arc Remelting (VAR) furnace. The recycling process begins with a magnetic separation of possible ferromagnetic alloys present, washing out the water-soluble cutting fluid, washing with an industrial degreaser, followed by a rinse with continuous high pressure water flow and a flow drying of hot air. The first evaluation of the process was done by an energy dispersive X-ray fluorescence analysis showing the presence of impurities from the mixture with stainless steel machining chips. The chips were pressed to obtain electrodes to be melted in VAR furnace and for this a matrix was developed to obtain electrodes. The electrodes were melted in a laboratory VAR furnace in the Melt Laboratory at CECTM - IPEN. The melting of the chips is possible and feasible in a VAR furnace that reduces the storage volume of this material by up to 40 times, however, it is necessary to correct the composition of the alloy for the melting of these ingots.

Keywords: Zirconium alloys; recycling; VAR furnace.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Parte do elemento combustível de um reator nuclear do tipo PWR.	14
Figura 2 – Imagem das peças que compõe a vareta do elemento combustível tipo PWR. As extremidades têm a mesma configuração.	15
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-Sn e detalhe da composição aproximada do zircaloy 4.....	22
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-O.....	23
Figura 5 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-H.....	24
Figura 6 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-Nb.....	25
Figura 7 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-Fe.	25
Figura 8 – Elemento combustível fabricado pelas INB, evidenciando as varetas, as grades espaçadoras que as mantêm rígidas e o bocal inferior.	26
Figura 9 – Formas de cavacos classificadas segundo Vieregge: a) cavaco em fita; b) cavaco em lascas (ruptura); c) cavaco espiral; d) cavaco helicoidal.	29
Figura 10 – Desenho esquemático de um forno VAR convencional e seus componentes; a) zona do arco elétrico, b) câmara de refrigeração, c) guia, d) entrada de água, e) saída de água, f) eletrodo, g) lingoteira de cobre, h) lingote.	31
Figura 11 – Microestrutura típica das ligas de zircônio, mostrando diferentes morfologias: a) estrutura <i>basketweave</i> , amostra polida e atacada, revelando diferentes contrastes das fases presentes, aumento de 200X; b) estrutura típica Widmanstätten, amostra polida e atacada, imagem por luz polarizada aumento de 200X.	36
Figura 12 – Micrografias exemplificando as agulhas de Widmanstätten.	37
Figura 13 – Material recebido das INB armazenado em tambores plásticos de 200 litros embalados em sacos plásticos.	38
Figura 14 – Material na forma como recebido e parte da contaminação de peças e componentes que foram encontrados junto aos cavacos de ligas de zircônio.	42

Figura 15 – Briquetes prensados com diâmetro de 20 mm posicionados no forno, da esquerda para a direita estão as amostras na seguintes condições, material como recebido, lavado sem separação e lavado com separação magnética...	43
Figura 16 – Estação de limpeza desenvolvida para a limpeza de cavacos de ligas de zircônio, da esquerda para direita são apresentados os tambores de, dissolução aquosa, desengraxante industrial e enxágue. As torneiras superiores são para retirada da solução suja e as torneiras inferiores para retirada do restante do líquido (água ou desengraxante).....	46
Figura 17 – Fluxograma do processo de limpeza seguido pela rota 3.	46
Figura 18 – Borda interna do tambor de dissolução aquosa da estação de limpeza desenvolvida em laboratório apresentando as sujeiras que se grudam na parede do tambor.	47
Figura 19 – Embalagem e armazenamento das amostras processadas na estação de limpeza.	48
Figura 20 – Matriz desenvolvida para obtenção de eletrodos e o produto obtido.	49
Figura 21 – Eletrodos obtidos após processos de prensagens, estes são armazenados em sacos plásticos selados e preenchidos com argônio.	50
Figura 22 – Gráfico da densidade aparente em relação à carga de compactação, para a matriz desenvolvida neste trabalho.	51
Figura 23 – Detalhe da montagem mostrando o conjunto eletrodo-lingoteira no forno VAR modificado.	52
Figura 24 – Desenho esquemático do funil, que em cobre, foi fabricado para auxiliar o preenchimento da lingoteira do forno VAR modificado.	53
Figura 25 – Imagem atual do forno VAR modificado de laboratório do CECTM e a central de controle.....	54
Figura 26 – Resultado da fusão em forno VAR modificado de laboratório do eletrodo obtido. A linha branca indica o limite de projeto para fixação do eletrodo no forno VAR modificado.	55

Figura 27 – Micrografia obtida por MEV da amostra fundida em forno MRC no estado como material recebido. Ataque químico: 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada.	58
Figura 28 – Resultados obtidos por EDS dos pontos 1, 2 e 3 da amostra no estado como recebido.	59
Figura 29 – Micrografia obtida por MEV da amostra fundida em forno MRC no estado do material como lavado e com separação magnética. Ataque químico: 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada.	60
Figura 30 – Resultados obtidos por EDS dos pontos 1, 2 e 3 da amostra no estado lavado e com separação magnética.	61
Figura 31 – Micrografia que representa a microestrutura da amostra de cavacos de ligas de zircônio que foram fundidos em forno MRC. Formação dendrítica em aspecto 3D. Amostra sem ataque químico.	62
Figura 32 – Microscopia óptica da amostra de cavacos fundida em forno VAR modificado, onde se pode observar as microestruturas típicas das ligas de zircônio. Ataque químico: 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada.	63
Figura 33 – Micrografia da amostra de lingote obtido no forno VAR modificado, onde é possível observar características de microestrutura composta de grãos equiaxiais. Amostra sem ataque químico.	64
Figura 34 – Micrografia da amostra de lingote obtido no forno VAR modificado, onde é possível observar características de microestrutura do tipo Widmanstätten. Amostra sem ataque químico.	65
Figura 35 – Micrografia obtida por MEV mostrando os pontos que foram analisados, microestrutura do lado esquerdo, sobre a linha e microestrutura do lado direito. Amostra sem ataque químico.	66
Figura 36 – Resultados semiquantitativos obtidos por EDS nos pontos 1, 2 e 3 da Figura 35.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do Zircaloy 2, Zircaloy 4, Zirlo e M5.	16
Tabela 2 – Resultados da análise semiquantitativa por fluorescência de raios X dos materiais nas três condições mencionadas	44
Tabela 3 – Resultados da análise semiquantitativa por fluorescência de raios X do produto de fusão em forno VAR modificado, comparando os teores especificados nas ligas comerciais	55
Tabela 4 – Valores de dureza HV na seção transversal e na seção longitudinal das amostras fundidas em forno VAR modificado, comparando com os valores obtidos nas medições de dureza HV realizadas no tampão das INB	57
Tabela 5 – Especificação de valores pela ASTM B351 dos teores de hidrogênio, nitrogênio e carbono para a liga de Zircaloy 4.....	68
Tabela 6 – Resultados da análise dos teores de H, C e S por combustão direta (ELTRA)	69
Tabela 7 – Resultados da análise dos teores de H e O por adsorção na região do infravermelho e determinação de N condutividade térmica.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

BSE	Elétrons retroespalhados, do inglês <i>Backscattered Electrons</i>
CECTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
CINA	Centro Industrial Nuclear de Aramar
CEQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EDXRFS	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia, do inglês <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry</i>
Et al.	E outros, do latim <i>et alii</i>
FCN	Fábrica de Combustível Nuclear
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
LAQA	Laboratório de Análise Química e Ambiental
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MRC	Corporação de pesquisa de materiais, do inglês <i>Material Research Corporation</i>
Nihil	Nada, do latim <i>Nihil</i>
VAR	Refusão a arco elétrico sob vácuo, do inglês <i>Vacuum Arc Remelting</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Motivação do trabalho	17
2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Zircônio	19
3.1.1 Ligas de zircônio	21
3.2 Elemento combustível	26
3.2.1 Usinagem das varetas combustíveis	27
3.3 Tecnologia <i>VAR furnace</i>	30
3.4 Reciclagem dos metais	33
3.4.1 Tratamentos existentes	33
3.5 Metalurgia do zircônio	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Tratamento inicial	38
4.2 Estação de limpeza	39
4.3 Separação magnética	39
4.4 Análise química	39
4.5 Matriz para obtenção de eletrodos	40
4.6 Processo de fusão	40
4.7 Caracterização microestrutural	40
4.8 Dureza	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Tratamento inicial	42
5.2 Controle de qualidade do processo	42
5.2.1 Análise química	43
5.3 Estação de limpeza	45

5.4 Armazenamento	48
5.5 Preparação de eletrodos	48
5.5.1 Densidade	50
5.6 Forno VAR de laboratório	51
5.6.1 Fusão de eletrodos	54
5.6.2 Análise química	55
5.6.3 Dureza	56
5.7 Caracterização microestrutural	57
5.8 Análise de gases	68
6 CONCLUSÃO	70
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	72

1 INTRODUÇÃO

O combustível nuclear utilizado em reatores de potência do tipo *Pressurized Water Reactor* (PWR) é composto de pastilhas de dióxido de urânio (UO_2), que são inseridas em tubos produzidos com ligas de zircônio. Essas ligas são soluções sólidas de zircônio e outros metais. A escolha do zircônio para essa aplicação foi feita pela sua baixa seção de choque para absorção de nêutrons térmicos, suas elevadas resistência mecânica e à corrosão sob pressão, nas temperaturas de trabalho dos reatores PWR. As composições típicas das ligas de zircônio de grau nuclear são mais do que 95% em massa de zircônio e menos de 2% de estanho, nióbio, ferro, cromo, níquel e outros metais, que são adicionados para melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Na Figura 1, mostra-se parte de um elemento combustível utilizado no núcleo dos reatores de potência tipo PWR (PEREIRA, 2014).

Figura 1 – Parte do elemento combustível de um reator nuclear do tipo PWR.

Fonte: COMBUSTÍVEL NUCLEAR, 2016.

O sistema de arrefecimento da água do reator em ligas de zircônio eleva o requisito para a sua resistência à oxidação. Além disso, a reação de oxidação de zircônio com água libera gás de hidrogênio, o qual se difunde pela

rede cristalina do metal devido a um gradiente de tensão para regiões de alta triaxialidade de tensões como, por exemplo, pontas de trincas, reduzindo a resistência coesiva da rede e levando à fragilização (TROIANO, 1960).

Em metais tais como nióbio, zircônio e titânio ainda pode haver a formação de segundas fases, ou seja, hidretos, que podem levar à fratura pelo mecanismo de clivagem (DINI, 1993; TAHA 1999). Os hidretos são menos densos e mais frágeis mecanicamente do que a liga em si; são resultados de formação de bolhas e rachaduras nos tubos, conhecido como fenômeno de fragilização por hidrogênio. A hidretação, é um efeito controlado na produção dos tubos e é um desafio na sua construção (ICARO, 2012).

A vareta combustível é formada por estes tubos juntamente com as pastilhas de dióxido de urânio, pastilha cerâmica isolante, mola e os tampões que, organizadas em conjuntos de 14x14 a 17x17 varetas, formam o elemento combustível. Na Figura 2, são mostradas as peças que compõe a vareta do elemento combustível.

Figura 2 – Imagem das peças que compõe a vareta do elemento combustível tipo PWR. As extremidades têm a mesma configuração.

Fonte: Autor da dissertação.

Na Tabela 1, apresentam-se as ligas de zircônio para aplicação nuclear que são conhecidas como Zircalloys (ASTM R60804), juntamente com duas outras ligas de zircônio. Para a fabricação dos tubos existe um processo bem definido partindo de um lingote maciço, seguido de processos de deformação a quente, forjamento, extrusão, têmpera de fase beta e deformação a frio. Obtendo deste modo os tubos que s posteriormente serão usinados para

ajustar seu comprimento final, gerando quantidades expressivas de cavacos de usinagem (WEIDINGER, 2005). Os tampões são produzidos através do processo de usinagem de barras maciças de ligas de zircônio, que também geram cavacos contaminados com fluido de usinagem e óleo de refrigeração (DAYTON, 1952).

Tabela 1 – Composição química do Zircaloy 2, Zircaloy 4, Zirlo e M5.

Ligas	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Hf ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Zr
Zircaloy-2	1,2-1,7	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	-	<100	Balanço
Zircaloy-4	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	-	-	<100	Balanço
Zirlo	0-0,99	0,11	-	-	0,9-1,13	<40	Balanço
M5	<0,003	0,0273	<0,004	-	0,8-1,2	-	Balanço

- *Nihil.*

Valores expressam porcentagem em massa.

Zirlo® e M5® são marcas registradas da Westinghouse Electric Company e AREVA NP, respectivamente.

Fonte: Autor da dissertação.

Os cavacos de ligas de zircônio são gerados em grandes quantidades durante o processo de usinagem das extremidades dos tubos na preparação dos chanfros para soldagem e dimensionamento e dos tampões da vareta combustível. O material, na forma de cavacos, recebido das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), para realização do desenvolvimento do trabalho, é uma mistura das ligas de zircônio e de outros contaminantes metálicos, inicialmente desconhecidos. Atualmente, essas ligas ainda são importadas para o Brasil, onde a reutilização desses materiais representa um desafio para a indústria de reciclagem.

Nas literaturas são encontrados diversos relatos de acidentes causados pela queima e explosão envolvendo o zircônio e suas ligas. Em certas condições o zircônio e suas ligas podem de fato ser um material perigoso. Foram registrados cerca de quarenta incidentes com este material entre os anos de 1940 à 1990, alguns com fatalidades (JAMES *et al.*, 1986). Estes incidentes são lembretes de que os cavacos de zircônio devem ser manuseados, armazenados e transportados sob condições adequadamente controladas.

Ocorreram muitos avanços nos estudos e nas tecnologias para armazenagem de cavacos de liga de zircônio. O custo do investimento em

modificações na planta e nos processos foram pequenos se comparados às implicações da perda de confiança pública e um aumento da antipatia pela energia nuclear (COOPER, 1984).

Na década de 1990 desenvolveu-se no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), um projeto de construção para um protótipo em escala laboratorial de forno VAR (*Vacuum Arc Remelting*). Esse projeto viabilizou estudos envolvidos a fusão e solidificação para pequenas quantidades de material (MUCSI, 1996).

1.1 Motivação do trabalho

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

A confecção, montagem e controle de qualidade do combustível nuclear para as usinas nucleares atuais em operação, Angra 1 e Angra 2, assim como para Angra 3 ainda em construção, estas etapas são realizadas pela Fábrica do Combustível Nuclear – Componentes e Montagem (FCN Componentes e Montagem), localizada no município de Resende ao sul do estado do Rio de Janeiro.

2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar e investigar rotas para viabilizar o processo de reciclagem, em escala laboratorial, de cavacos provenientes das linhas de usinagem a serem fundidos em forno de refusão a arco elétrico sob vácuo de eletrodos consumíveis (*Vacuum Arc Remelting furnace*).

Justifica-se este trabalho pois o Zircaloy 2 e o Zircaloy 4 são ligas de uso nuclear para a produção dos tubos e tampões dos elementos combustíveis de Angra 1 e Angra 2, materiais estes controlados internacionalmente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Zircônio

O zircônio é um metal de aspecto prateado, massa atômica de 91,224 u, densidade de 6,55 g/cm³, ponto de fusão de 1850 °C, dureza de aproximadamente 180 HV, com elevada resistência à tração e à corrosão sob pressão (ATI, 2015).

As propriedades que descrevem a transparência ou a opacidade dos metais à radiação são importantes em alguns setores. A transparência para a radiação de metais leves é necessária para os detectores de filmes de raios X, enquanto a alta absorção de radiação pelo chumbo possibilita seu uso como material de proteção. A seção de choque de um metal define a capacidade em que esse metal absorve nêutrons térmicos de um reator nuclear, e a baixa seção de choque do zircônio, para nêutrons térmicos, além das suas resistência mecânica e à corrosão, faz dele um bom material para a produção de tubos e tampões para o combustível nuclear.

O zircônio foi descoberto por Klaproth em 1789, mas não foi isolado como metal até 1824, quando Berzelius preparou um pó de metal de zircônio impuro. Em 1925, Van Arkel e De Boer desenvolveram um metal purificado usando o processo de decomposição. Este processo ainda é usado hoje para purificar zircônio e háfnio, metal extraído de seus minérios. Em 1947, o método de redução de magnésio para extrair o metal do tetracloreto de zircônio foi desenvolvido no *Bureau of Mines*, em Albany nos EUA, por W.J. Kroll.

As propriedades do zircônio estabelecidas pelo *Bureau of Mines* indicam que ele é dúctil e possui propriedades semelhantes às do aço inoxidável e titânio. O zircônio tem excelente resistência a muitos meios corrosivos, incluindo água superaquecida. Essas propriedades levaram a Marinha dos EUA a usar zircônio em reatores nucleares resfriados a água pressurizada como revestimento do combustível onde são inseridas as pastilhas de dióxido de urânio. Em 1958, o zircônio tornou-se disponível para uso industrial e começou a substituir o aço inoxidável como revestimento de combustível em reatores nucleares de usinas comerciais. Além disso, as indústrias de processamento químico começaram a usar o zircônio em vários ambientes severos de corrosão.

Hoje, uma alta proporção de zircônio é usada em reatores nucleares refrigerados a água pressurizada; é o segundo maior uso em processamento químico. Usos adicionais são em *flashes*, material incendiário e obtenção de gases contaminantes em dispositivos selados como tubos de vácuo.

O háfnio foi descoberto em 1922 por Coster e DeHevesy. Foi demonstrado que ocorre nos mesmos minerais com zircônio em quantidades de 1,5% a 4%. Os programas de desenvolvimento do Oak Ridge National Laboratory produziram um processo de separação líquido-líquido para separar a fração do háfnio do zircônio.

O háfnio tem uma alta seção de choque para captura de nêutrons de energia térmica e, conseqüentemente, é utilizado em reatores nucleares nas hastes de controle. Anteriormente, a principal aplicação do háfnio era como material de absorção de nêutrons; atualmente, no entanto, mais háfnio é usado em superligas do que em aplicações de reatores. Tanto o zircônio como o háfnio são elementos de liga essenciais em outros sistemas metálicos, como alumínio, cobre, magnésio e ligas de titânio e as superligas (ASM HANDBOOK, Volume 2, 1990).

O valor verdadeiro da seção de choque para absorção de nêutrons térmicos do zircônio, foi determinada em 1947. Esta propriedade era até então mascarada pela presença de háfnio no minério original. Isto foi possível graças à uma variedade de métodos de separação investigada (LUSTMAN e KERZE, 1955). Historicamente, dos inúmeros métodos investigados e desenvolvidos para a separação do zircônio e háfnio, alguns são mais adequados para utilização em escala comercial, estes são (BENEDICT *et al.*, 1981):

- Cristalização fracionada de fluoretos duplos de potássio
- Extração por solventes de tiocianatos por metilisobutilcetona (processo MIBK)
- Extração por solventes de nitratos por fosfato de tri-n-butila (processo TBP)
- Cloração por leite fluidizado

O IPEN tem o domínio de todo o ciclo para a separação do zircônio/háfnio, desde a abertura do minério até a obtenção da esponja de zircônio com grau nuclear. Duas das técnicas de purificação citadas foram fortemente desenvolvidas e aprimoradas na instituição. O processo de extração

por solventes (MIBK) é mostrado por trabalhos publicados pelo Dr. José Octavio Armani Paschoal e a Dr^a Lia Maria Carlotti Zarpelon. O processo de extração por cloração por leite fluidizado foi investigado e mostrado nos trabalhos publicados pela Dr^a Dolores Ribeiro Ricci Lazar e pela Dr^a Emilia Satoshi Miyamaru Seo.

3.1.1 Ligas de zircônio

Na Tabela 1 estão apresentadas as ligas de zircônio utilizadas no mercado na produção de componentes do elemento combustível. O efeito dos elementos de liga serão descritos a seguir:

- Ferro, cromo e níquel são elementos de liga formadores de segunda fase, são estabilizadores da fase β e são solúveis nesta fase nos teores da liga.
- O estanho forma uma solução sólida na fase α é utilizado na liga para melhorar as propriedades quanto a resistência à corrosão e minimizar os efeitos deletério do nitrogênio. A tendência é que seja cada vez menos empregado, tendo melhores controles de processamento e do teor de nitrogênio.
- O hidrogênio não é um elemento de liga, mas afeta o material, por estar presente em baixas quantidades e é absorvido pela parede da vareta, durante a operação, quando ocorre corrosão e radiólise da água.

Além dos elementos de liga citados acima, existem ligas de zircônio com os mais diversos elementos, que são representadas por seus diagramas de equilíbrio, nestes elementos podemos citar: Sn, Al, Nb, Cr, Cu, Hf, Fe, Ti, Mg e U. A liga Zr-Sn tem sido estudada devido a sua elevada resistência à corrosão em água sob alta temperatura.

Na Figura 3, é mostrado o diagrama de equilíbrio Zr-Sn, detalhando a representação aproximada da composição do Zircaloy 4 (entre 1,2% e 1,7% de estanho).

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-O.

Fonte: Adaptado BOHE, 1996.

Analisando o diagrama Zr-O, é possível observar que o oxigênio é muito solúvel no zircônio e que este fator depende diretamente da temperatura (BOHE, 1996). A oxidação das ligas de zircônio e o zircônio propriamente dito, está envolvido na formação de um filme de óxido na superfície e acúmulo de oxigênio no interior do material (PAWEL, 1974).

Visando conhecer a solubilidade do hidrogênio no zircônio, na Figura 5 é mostrado o diagrama de equilíbrio Zr-H.

Figura 5 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-H.

Fonte: Adaptado de FUKAI, 1993.

Devido às suas boas propriedades mecânicas e resistência a corrosão, as ligas de Zr-Nb foram estudadas como materiais para melhorar a eficiência das varetas do elemento combustível (KLIP *et al.*, 1990).

A resistência à corrosão das ligas Zr-Nb em meio aquoso e gasoso é sensível, entre outros fatores, pela microestrutura que, por sua vez, é influenciada pela concentração de nióbio e o tratamento térmico. Nesta liga nióbio estabiliza a fase β-cúbica, ao contrário das ligas de Zr-Sn onde o estanho é adicionado para estabilizar a fase α-hexagonal (LUNDIN e COX, 1962). Na Figura 6, é apresentado o diagrama de equilíbrio Zr-Nb.

Figura 6 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-Nb.

Fonte: Adaptado de LUNDIN e COX, 1962.

O diagrama de equilíbrio Zr-Fe é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-Fe.

Fonte: Fonte: Adaptado BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2007.

As fases de equilíbrio presentes são: o líquido (L); solução sólida cúbica de corpo centrado (β -Zr), da qual a solubilidade máxima do ferro é cerca de 6,5 % atômico; hexagonal compacta em solução sólida (α -Zr), da qual o ferro tem a maior solubilidade de cerca de 0,03 % atômico; as quatro fases intermetálicas, Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$ e $ZrFe_3$; a solução sólida em alta temperatura (δ -Fe), da qual a solubilidade máxima do zircônio é em torno de 4,5 % atômico; a cúbica de face centrada em solução sólida (γ -Fe) que mostra uma solubilidade máxima do zircônio de aproximadamente 0,7 % atômico; e a cúbica de corpo centrado de baixa temperatura em solução sólida (α -Fe), da qual a máxima solubilidade do zircônio é de apenas 0,05 % atômico (BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2007).

3.2 Elemento combustível

As pastilhas de urânio são empilhadas dentro de varetas de uma liga especial, o Zircaloy. Um conjunto destas varetas, mantidas rigidamente por grades espaçadoras, forma o elemento combustível (Figura 8). As usinas Angra 1 e Angra 2 são abastecidas por dois combustíveis diferentes, ambos fabricados pela INB.

Figura 8 – Elemento combustível fabricado pelas INB, evidenciando as varetas, as grades espaçadoras que as mantêm rígidas e o bocal inferior.

Fonte: PETRONOTÍCIAS, 2018.

Um elemento combustível permanece no reator durante três ciclos, ou seja, aproximadamente três anos. Após este período eles são armazenados dentro das usinas, nas piscinas de combustíveis usados.

A usina Angra 1 (tecnologia Westinghouse), utiliza 121 elementos combustíveis com 4 metros de comprimento, cada um contendo 235 varetas rigidamente posicionadas em uma estrutura metálica, formada por 10 grades espaçadoras, 1 grade protetiva, 20 tubos guias e mais 1 tubo de instrumentação; e dois bocais, um inferior e um superior.

Na usina Angra 2 (tecnologia Siemens) são utilizados 193 elementos combustíveis com 5 metros de comprimento, cada um com 236 varetas rigidamente posicionadas em uma estrutura metálica, formada por 9 grades espaçadoras, 1 grade protetiva, 20 tubos guias e dois bocais, um inferior e um superior (INB, 2017).

3.2.1 Usinagem das varetas combustíveis

Antigamente a usinagem das varetas e dos tampões dos elementos combustíveis era realizada de forma manual por operadores de máquinas de usinagem tais como fresadoras e tornos. As INB introduziram recentemente várias novidades no processo de produção na sua Fábrica de Combustível Nuclear (FCN) para melhorar a qualidade do combustível que abastece as usinas nucleares brasileiras, Angra 1 e 2. Segundo as INB, as duas etapas importantes implementadas aceleraram e aperfeiçoaram a montagem do Elemento Combustível: a soldagem e o preenchimento das varetas com o combustível nuclear. Segundo os técnicos da FCN, as inovações introduzidas na fabricação das últimas recargas de Angra 1 e 2 surtiram os efeitos esperados.

A modernização pela qual passou a FCN, tanto no setor de soldagem quanto no de montagem dos elementos combustíveis, deve-se respectivamente a aquisição de uma nova máquina de soldagem por resistência e compressão, a RPW (*Resistance Press Welding*), e às inovações introduzidas na máquina que preenche as varetas que compõem os elementos combustíveis e os avaliam depois de pronto, a ST12. Este trabalho foi feito por técnicos da empresa alemã Siemens.

Na área de usinagem foi substituída uma fresadora - máquina que faz cortes e acabamento, por um centro de usinagem com capacidade de produção

superior. Também foram modernizados mais três tornos do Controle Numérico Computadorizado (CNC), sistema que controla as máquinas. Um torno prepara os extremos das varetas, enquanto os outros dois fazem o reparo das varetas de Angra 1 e 2, respectivamente. Todas estas aquisições tiveram como objetivo não comprometer a produção de componentes e se adequar às normas de segurança (DAINESE, 2016).

3.2.1.1 Tipos de cavacos

Nos processos de usinagem é possível a ocorrência de várias formas de cavacos, que representam características diferentes no corte. O tipo resultante de cavaco depende de diversos fatores durante o processo de usinagem, tais como, velocidade de corte, avanço de corte, desgaste da ferramenta, grau de ductilidade do material a ser usinado e entre outros.

Os cavacos de usinagem são classificados em três tipos:

Cavaco contínuo: apresenta-se constituído de lamelas justapostas numa disposição contínua. A distinção das lamelas não é nítida. Forma-se na usinagem de materiais dúcteis;

Cavaco de cisalhamento: apresenta-se constituído de lamelas justapostas bem distintas;

Cavaco de ruptura: apresenta-se constituído de fragmentos menores arrancados da peça usinada.

Além dos três tipos de cavacos, pode-se diferencia-los quanto à sua forma (Figura 9). Certas formas de cavaco dificultam a operação de usinagem, prejudicam o acabamento superficial da peça e desgastam mais ou menos a ferramenta (VIEREGGE, 1959).

Figura 9 – Formas de cavacos classificadas segundo Vieregge: a) cavaco em fita; b) cavaco em lascas (ruptura); c) cavaco espiral; d) cavaco helicoidal.

Fonte: VIEREGGE, 1959.

3.2.1.2 Fluido de corte

Fluidos de corte, ou, agentes de melhoria de corte, são extremamente usados na indústria de usinagem e, quando aplicados corretamente: podem aumentar a vida útil da ferramenta, produtividade, precisão dimensional; melhorar a rugosidade da superfície; diminuir o consumo de energia e a zona termicamente afetada entre peça e ferramenta. Esses fluidos podem ser classificados em, óleo de corte solúveis em água ou fluidos gasosos. Óleos de corte são indicados quando o processo apresenta altas pressões de corte entre a peça e a ferramenta. O objetivo principal é a lubrificação, podendo vir com aditivos ou não, depende da solicitação. Fluidos solúveis em água são indicados para aplicações em que a velocidade de corte seja elevada e tenham baixas pressões sobre a ferramenta, esse processo gera altas temperaturas, o objetivo principal é o resfriamento. Fluidos gasosos são um atrativo quando o problema para o processo é a penetração de fluido no material, processos realizados a seco utilizam o ar como fluido de corte e gases como argônio, hélio e nitrogênio são utilizados para evitar a oxidação da peça, porém, o custo para se ter esses gases acaba tornando um processo economicamente inviável quando se trata de produção em larga escala (EL BARADIE I, 1996).

Devido à importância amplamente conhecida dos fluidos de corte na indústria de usinagem, temos hoje no mercado os mais variados tipos de fluido de corte, cada um atendendo cada vez melhor a solicitação do processo de usinagem, porém, apresenta um grande problema de degradação ambiental e descarte. Reciclagem dos fluidos pode resolver os problemas de eliminação de resíduos, reduzir custos e aliviar os problemas de poluição. Um sistema de circuito fechado para a reciclagem de fluido terá alguma perda, mas a recuperação de 90 por cento pode ser alcançado. Esse processo é realizado através de um extrator de óleo, tanque de coleta, aquecedores (a fim de diluir o óleo para facilitar a retirada dos cavacos) e drenagem. Outro ponto a ser observado trata-se da exposição prolongada da pele humana nos óleos minerais do tipo usado nos fluidos de corte, esses podem dar origem a várias doenças de pele (EL BARADIE II, 1996).

3.3 Tecnologia *VAR furnace*

Na Figura 10, apresenta-se um desenho esquemático do funcionamento de um forno VAR convencional e seus principais componentes.

Figura 10 – Desenho esquemático de um forno VAR convencional e seus componentes; a) zona do arco elétrico, b) câmara de refrigeração, c) guia, d) entrada de água, e) saída de água, f) eletrodo, g) lingoteira de cobre, h) lingote.

Fonte: CONSARC, 2012.

Antes de iniciar o processo, o eletrodo a ser fundido é carregado no forno. Para aços especiais e superligas, o eletrodo é previamente fundido no ar ou vácuo. Para metais reativos como o titânio e o zircônio, o eletrodo é fabricado de esponja compactada ou sucata (cavacos de usinagem), ou de um processo de fusão de forno por plasma, feixe de elétrons ou por indução. Dois conjuntos de bombas mecânicas combinam-se para formar a atmosfera de vácuo no qual a fusão ocorre.

Na fase inicial do processo o arco elétrico é estabelecido entre a extremidade do eletrodo e o fundo da lingoteira e isto ocorre devido à alta

concentração de energia contida em um pequeno volume. A formação do arco elétrico ocorre por duas técnicas principais; a primeira é pela utilização de cavacos finos do mesmo material que será fundido, o qual ao aquecer-se, pela passagem da corrente, explode e os vapores proporcionam a passagem da corrente inicial para formação do arco elétrico, a segunda técnica é por meio de um centelhador de alta tensão que cria um arco elétrico de baixa corrente. Ao fundir-se, o material líquido cai, passando pelo arco elétrico e deposita-se no fundo da lingoteira de cobre. Devido a lingoteira ser altamente refrigerada, a poça fundida de metal formada pelo gotas metálicas são solidificadas de maneira direcional. Quando a taxa de fusão e comprimento do arco são controlados corretamente esta solidificação direcional impede macro segregação e reduz a quantidade de micro segregação, aumentando assim a qualidade do material do lingote solidificado.

Existe uma pequena diferença entre os diâmetros do eletrodo e da lingoteira, devido a isto, o eletrodo precisa ser abaixado continuamente de forma a compensar o seu consumo e manter uma distância adequada entre à extremidade do eletrodo e à superfície superior da poça líquida.

A solidificação do metal ocorre de maneira rápida no início do processo, isso propicia que o material fundido forme uma casca sólida (*skull*), que protege o metal líquido e permite a não reação entre o material fundido e a lingoteira, evitando assim uma possível contaminação do lingote por cobre.

No final do processo, a corrente elétrica é reduzida gradativamente, proporcionando uma temperatura final controlada e maximizando o rendimento do produto útil evitando-se a formação de vazios de solidificação.

O vácuo em fornos VAR é característico. Ao invés de se procurar atingir altos valores para vácuo na câmara do forno, o processo necessita de uma alta velocidade de bombeamento devido à elevada importância de se manter baixas pressões na região do arco elétrico, conseguindo-se assim o controle de impurezas na liga obtida. Isso implica em um sistema de vácuo com alta velocidade de bombeamento. O sistema de bombeamento no forno VAR consiste de uma bomba rotativa de vácuo do tipo Roots, associada a uma bomba de vácuo mecânica convencional de palhetas.

O termo *Remelting* (refusão) situado no nome do processo, refere-se ao fato do eletrodo ter sido produzido por uma fusão anterior, no mesmo forno.

Vários lingotes são produzidos com o mesmo diâmetro e unidos axialmente, formando um novo eletrodo. Este eletrodo é refundido numa nova fusão no forno VAR, e permite a produção de um lingote com maior diâmetro. A sequência de fusões aumenta a homogeneidade do produto final.

3.4 Reciclagem dos metais

Reciclagem em geral e reciclagem de metais em particular, muitos acreditam, em um futuro muito brilhante. À medida que o esgotamento dos recursos, as preocupações ambientais e outros fatores impulsionam os custos primários de produção, a importância relativa da reciclagem no fornecimento das necessidades materiais da sociedade crescerá (WERNICK e THEMELIS, 1998).

Uma grande parcela da produção de metais secundários baseia-se na reciclagem de sucata primária, que é muito mais limitada pelo fornecimento disponível de sucata primária do que pelos preços dos metais ou pelos custos de reciclagem. A produção de sucata secundária é mais sensível aos custos e aos preços, e assim beneficiaria com o aumento dos preços dos metais. A história, no entanto, indica que os efeitos de redução de custos da nova tecnologia no último século têm mais do que compensar os efeitos de redução do custo do esgotamento, fazendo com que os preços reais dos metais caíssem. Nas últimas décadas, essa queda nos preços continuou apesar das políticas governamentais que estão forçando cada vez mais as empresas a cobrir seus custos ambientais (TILTON, 1999).

3.4.1 Tratamentos existentes

São encontradas no setor mecânico industrial técnicas que se referem principalmente a remediação e tratamentos depois do resíduo ser gerado. Além de desenvolver técnicas para melhoria do processo produtivo, a intenção no desenvolvimento de tratamentos de cavacos de usinagem otimiza processos e melhora o aproveitamento de matéria prima e energia. No Brasil não é encontrado um levantamento de quantidades de cavacos e fluidos de corte utilizados pelas indústrias, não existindo assim, controle na geração destes materiais, da disposição final, do transporte e dos planos de emergência em casos de acidentes (KLOCKE e SCHNEIDER apud QUEIROZ, 1998).

Dentre os principais impactos destacados sobre a disposição dos cavacos metálicos contaminados com fluido de corte estão: alteração da

qualidade do ar, uso de recurso natural não renovável, risco de contaminação da água e do solo, efeito estufa e ocupação em aterro. Para evitar estes impactos, a solução ideal é a criação de métodos de reaproveitamento enquadrados em práticas ambientalmente favoráveis.

Uma nova metodologia para limpeza de cavacos metálicos contaminados com fluido de corte sem geração de gases tóxicos, onde os princípios do programa de produção mais limpa foram base para minimizar a geração de resíduos e ainda gerar ganhos econômicos no processo desenvolvido, representando economia de quatro vezes em relação à compra da matéria prima em placas, foi desenvolvido por (DUTRA et al., 2009).

O método consiste em lavar com um reagente químico o resíduo de cavaco metálico. Após a lavagem, o cavaco é separado do efluente através de filtração. O cavaco limpo é encaminhado para um processo de secagem em estufa, cuja importância é evitar que os cavacos sofram oxidação devido a umidade, diminuindo a eficiência de recuperação do alumínio. Posteriormente a secagem, é feito a compactação, facilitando a fusão e reduzindo o volume e aumentando a eficiência de fusão.

A total remoção do óleo do resíduo, o alto grau de limpeza do reagente pelo processo de destilação e a usinabilidade do alumínio refundido (sem geração de fuligem e escória) muito próximo das ligas comerciais comumente utilizadas compõem os resultados obtidos neste processo. (DUTRA et al., 2007).

3.5 Metalurgia do zircônio

A estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) é a típica forma de baixa temperatura do zircônio, encontrada na fase α , enquanto a estrutura cristalina de alta temperatura (fase β) é cúbica de corpo centrado (CCC). A temperatura de fusão é de 1845 °C e a temperatura de transformação da fase α para a fase β é de 862 °C (KAUFMANN e MAGEL, 1955).

Como mencionados anteriormente, os elementos como oxigênio, nitrogênio, carbono, alumínio, nióbio e estanho, são conhecidos como estabilizadores da fase α e aumentam a temperatura de transição da fase α para a fase β . Já os outros elementos de liga como ferro, cromo e níquel, são conhecidos como estabilizadores da fase β e decrescem a temperatura de transição entre as fase α e β (MASSIH et al., 2003). Com isto, as ligas de zircônio

consistem de uma matriz de zircônio na fase α e os elementos de liga em solução sólida (OLANDER e MOTTA, 2009).

O zircônio fundido apresenta uma microestrutura acicular, da qual pode haver pequenas modificações de acordo com a composição e com a taxa de resfriamento, sendo assim, o resfriamento de alta intensidade tende a produzir plaquetas mais finas.

Geralmente, o resfriamento lento na região superior de alfa produz grãos equiaxiais ainda que tenhamos elevado teor de impurezas (oxigênio ou nitrogênio). Em ligas de zircônio com 0,13% a 0,39% de oxigênio, o resfriamento rápido resulta numa estrutura de Widmanstätten e quando temperada pode produzir estruturas aciculares. Cristais de zircônio alfa formados a partir da fase beta apresentam microestruturas que variam em função do teor de impurezas presentes e a taxa de resfriamento (ÖSTBERG e ATTERMO, 1962).

A elevada resistência à corrosão nas ligas de zircônio nos reatores refrigerados a água depende da sua microestrutura. Na sua fabricação, desde o lingote até o formato final, ocorrem mudanças na microestrutura por conta da transformação causada pelo aquecimento do processo de deformação a quente realizado na faixa da fase $\alpha + \beta$, do diagrama de equilíbrio de fases. Estudos apresentam que as agulhas de Widmanstätten da fase α mudam para grãos novos equiaxiais como resultado do forjamento. Precipitação de partículas de ferro, cromo, vanádio e molibdênio nos contornos de grão α e β são referidos como partículas de segunda fase SPP (*second phase particles*) (TOFFOLON *et al.*, 2002).

Podem existir diferentes estruturas morfológicas do tipo Widmanstätten, partindo de amostras similares de ligas de zircônio, estudos da literatura apresentam estes resultados, para amostras aquecidas a 1100 °C (fase β) e submetidas a resfriamento ao ar. Uma das estruturas é *basketweave* normal, como mostrada na Figura 11a, resultado da precipitação de fase α em planos aleatórios de um mesmo grão de fase β . A outra estrutura é típica de Widmanstätten evidenciando as agulhas paralelas, como mostrado na Figura 11b, essas agulhas de fase α formam-se num mesmo plano dos grãos de fase β primários (DANIELSON e SUTHERLIN, 2004).

Figura 11 – Microestrutura típica das ligas de zircônio, mostrando diferentes morfologias: a) estrutura *basketweave*, amostra polida e atacada, revelando diferentes contrastes das fases presentes, aumento de 200X; b) estrutura típica Widmanstätten, amostra polida e atacada, imagem por luz polarizada aumento de 200X.

Fonte: DANIELSON e SUTHERLIN, 2004.

A diferença das estruturas de Widmanstätten está atrelada à presença de partículas de segunda fase dispersas que geram a nucleação da fase α e resultam na estrutura *basketweave* (HOLT, 1970).

As placas de fase α também crescem a partir de núcleos de planos equivalentes no interior de grãos β e, na falta deles, a partir do contorno de grão desta fase, sendo interrompidas pela presença de outras placas de α antes que cresçam muito (ÖKVIST e KÄLLSTRÖM, 1970).

Existem estruturas identificadas com morfologias semelhantes, onde são referidas como agulhas posicionadas em direções paralelas de preferência, sendo formadas no contorno de grão da fase β (LOBO, 2002), como apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Micrografias exemplificando as agulhas de Widmanstätten.

Fonte: MASSIH *et al.*, 2003.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Tratamento inicial

A observação visual do material proveniente das INB indica que este está contaminado com fluido de corte e refrigeração utilizados na usinagem. Este é recebido em um tambor plástico acondicionado e fechado em saco plástico. Na Figura 13, mostra-se o material como recebido

Figura 13 – Material recebido das INB armazenado em tambores plásticos de 200 litros embalados em sacos plásticos.

Fonte: Autor da dissertação.

Três rotas para a limpeza dos cavacos de ligas de zircônio foram estudadas com pequenas quantidades de amostras, na intenção de avaliar o processo que seria viável para a retirada da contaminação líquida presente:

Rota 1. Avaliação, com a utilização de solvente orgânico (tolueno) e secagem com ar quente;

Rota 2. Baseada no processo utilizado por FLORES, 1996.

- a. Aplicação de campo magnético com uma barra magnética, para extração de eventuais resíduos ferromagnéticos;
- b. Limpeza alcalina leve;
- c. Enxágue com água deionizada em ultrassom por 20 min;
- d. Decapagem com HF 20 min;
- e. Enxaguadas em água deionizada;

- f. Secagem usando álcool etílico e soprador térmico;
- g. Fusão com arco elétrico e obtenção de botões;
- h. Caracterização por fluorescência de raios X.

Rota 3. Desenvolvida no laboratório

- a. Dissolução do fluido solúvel de usinagem com água;
- b. Desengraxe com desengraxante industrial alcalino;
- c. Enxágue com água;
- d. Secagem (secagem de pequenas quantidades por ciclo);
- e. Fusão com arco elétrico e obtenção de botões;

4.2 Estação de limpeza

Escolheu-se a rota 3 para ser desenvolvida em laboratório. Foram retiradas amostras de diferentes partes dos tambores de armazenamento do material. Para a realização da limpeza dos cavacos foi desenvolvida uma estação de limpeza no laboratório.

4.3 Separação magnética

Uma barra magnética, de terras raras, foi aplicada aos cavacos, a fim de avaliar a presença de ligas ferro magnéticas indesejadas que possam ter sido misturadas aos cavacos de liga de zircônio após o processo de usinagem.

4.4 Análise química

O procedimento de avaliação do processo pela composição química, foi realizado utilizando a análise semiquantitativa de fluorescência de raios X por dispersão de energia (*EDXRFS*) para estabelecer um processo de controle de qualidade destinado à reciclagem do material. Esta análise foi realizada no Laboratório de Análise Química e Ambiental (LAQA) no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN.

Obteve-se a análise química de gases em dois laboratórios diferentes. Determinou-se no Centro Industrial Nuclear de Aramar (CINA) teores de hidrogênio, carbono e enxofre por combustão direta (ELTRA). No CEQMA-IPEN foram determinados os teores de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio por meio da técnica de análise elementar de gases inertes por fusão acoplada a detector de infravermelho e condutividade térmica, empregando um analisador elementar do tipo Leco Tchen 600.

4.5 Matriz para obtenção de eletrodos

Após devida limpeza e avaliação do processo, o material foi prensado em uma matriz com 500 mm de comprimento e seção quadrada 40 x 40 mm², desenvolvida para obtenção de eletrodos.

Um conjunto de eletrodos, foram prensados com cargas crescentes de compactação; 5; 10; 15 e 20 toneladas, para encontrar uma condição de prensagem ideal na obtenção dos eletrodos para fusão, atendendo as limitações da prensa e da matriz. A prensa utilizada foi uma FAREX PHM que fornece até 30 toneladas de carga de pressão.

4.6 Processo de fusão

Após a obtenção dos eletrodos, estes foram fundidos em um forno VAR modificado, a corrente elétrica do arco elétrico pode chegar até 400 amperes e a voltagem do circuito é de 68 volts. O forno VAR modificado está localizado no laboratório de fusão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN.

4.7 Caracterização microestrutural

Para caracterização microestrutural do material fundido, as amostras foram cortadas com um disco de diamante e embutidas em resina poliéster de cura a frio. Foram submetidas ao lixamento em lixas com diferentes granas e sequenciais de P400, P600, P1200, P2400 e P4000. As amostras foram então polidas com pasta diamantada de 6 µm em seguida pasta diamantada de 1 µm e, finalmente, com sílica coloidal. Para o ataque químico, para revelação da microestrutura, foi utilizada uma solução de 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada (Adaptado de VOORT, 1999).

A caracterização microestrutural foi realizada com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada no modo de detecção de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE), possuindo o detector de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que tornou possível a identificação dos elementos e fases presentes na microestrutura. Estas análises foram realizadas no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) com um MEV da marca Zeiss modelo EVO MA15.

4.8 Dureza

A medição de dureza Vickers (HV_5) do material foi realizada no laboratório de junção e soldagem da engenharia metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em um durômetro montado com penetrador de diamante e carga de 5 kgf. As medições foram feitas nas regiões ao longo da seção transversal e longitudinal da amostra fundida. Objetivando comparar as medidas de dureza obtidas do produto de fusão, também foram realizadas medições de dureza em um tampão fornecido pelas INB.

5 RESULTADOS E DISCUSÃO

5.1 Tratamento inicial

Foram encontrados misturados ao material recebido outros materiais, como ligas de alumínio e ligas ferromagnéticas, na forma de cavacos e peças, provavelmente provenientes da usinagem destes materiais nos mesmos centros de usinagem. Na Figura 14, mostra-se, o material recebido e algumas das contaminações que estão misturadas aos cavacos.

Figura 14 – Material na forma como recebido e parte da contaminação de peças e componentes que foram encontrados junto aos cavacos de ligas de zircônio.

Fonte: Autor da dissertação.

5.2 Controle de qualidade do processo

Uma pequena quantidade do material original foi retirada do tambor e prensada em uma matriz com 20 mm de diâmetro, amostras lavadas sem separação magnética e amostras lavadas com separação magnética também foram prensadas em botões de 20 mm de diâmetro. Estas amostras estão ilustradas na Figura 15. Estes botões prensados, em seguida foram fundidos em um forno a arco elétrico de eletrodo não consumível com atmosfera controlada de argônio ultra puro, fabricado pela Materials Research Corporation (MRC).

Figura 15 – Briquetes prensados com diâmetro de 20 mm posicionados no forno, da esquerda para a direita estão as amostras na seguintes condições, material como recebido, lavado sem separação e lavado com separação magnética.

Fonte: Autor da dissertação.

5.2.1 Análise química

As amostras obtidas após a fusão no forno da MRC foram submetidas a uma análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X a fim de qualificar a presença de impurezas, este procedimento é para controle de qualidade dos cavacos. Os resultados obtidos nesta análise são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da análise semiquantitativa por fluorescência de raios X dos materiais nas três condições mencionadas

Elemento	Botão prensado como recebido	Botão prensado lavado e sem separação magnética	Botão prensado lavado e com separação magnética
Teor (% em massa)			
Zr	73,4 ± 0,7	78,2 ± 0,8	90,7 ± 0,9
Sn	0,74 ± 0,08	0,83 ± 0,08	0,49 ± 0,05
Fe	24,6 ± 0,3	19,8 ± 0,2	8,2 ± 0,8
Cr	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,58 ± 0,06
Teor (ppm)			
Ni	567 ± 60	451 ± 50	151 ± 20
Hf	73 ± 7	75 ± 8	32 ± 3
Mn	63 ± 6	64 ± 6	34 ± 3
Si	36 ± 4	39 ± 4	18 ± 2
Al	36 ± 4	27 ± 3	18 ± 2
W	49 ± 5	50 ± 5	15 ± 2
Nb	21 ± 2	23 ± 2	12 ± 1
Ti	20 ± 2	18 ± 2	9 ± 1
V	15 ± 2	19 ± 2	8 ± 1
Pb	14 ± 1	16 ± 2	6 ± 1

Fonte: Autor da dissertação.

Fluorescência de raios X do material original indica a presença de uma liga ferromagnética diferente das ligas de zircônio. A separação magnética indica resultados de não homogeneidade no lote de material recebido, pois há regiões dentro dos tambores onde existem uma concentração de materiais magnéticos tão elevadas quanto 17% massa.

O fato de que o material é uma mistura de diferentes ligas é fundamental para o desenvolvimento do processo de limpeza e mostra que o material é originado de uma sucata secundária (TILTON, 1999), ou seja, na sua coleta geralmente vem misturada com outros materiais que também são usados nos mesmos centros de usinagem.

Observa-se que o material sem a separação de uma contaminação magnética, apresenta teores de elementos da liga bastante próximos, sugerindo que a distribuição dos cavacos magnéticos seja bastante heterogênea dentro

dos tambores. Após a separação magnética, observa-se uma queda acentuada nos teores de ferro, cromo e níquel.

O material recebido é composto provavelmente por uma mistura de cavacos das ligas Zirlo e M5, cujas composições são apresentadas na Tabela 1. As análises químicas das amostras deste material mostram uma pequena quantidade, entre 12 e 23 µg/g, de nióbio. O nióbio é elemento de liga exclusivo da liga M5, sugere-se, então, que os cavacos constituem-se em maior parte de liga Zirlo.

Além disso, é sabido que pode haver mistura de cavacos de aço inoxidável do tipo AISI304 (ASM, 1976), justificando a presença, em quantidades importantes de ferro, cromo e níquel.

Solventes orgânicos e ácidos fortes são apropriados para a remoção desses contaminantes citados, porém, as enormes quantias de solução necessárias para limpar quantidades industriais de cavacos torna a sua utilização, não só muito cara, mas ambientalmente perigosa.

5.3 Estação de limpeza

Descrição da rota para limpeza de cavacos desenvolvida em laboratório:

- a. Dissolução do fluido de usinagem com água, a solução contaminada da mistura fluido de usinagem com água é retirada pela torneira superior evitando o contato com o material;
- b. Separação magnética das impurezas sólidas de ligas ferromagnéticas (ainda carece de separação de eventuais sólidos não magnéticos);
- c. Utilização de um desengraxante industrial alcalino, nesta etapa a solução suja também é retirada pela torneira superior evitando contato com o material.
- d. Enxágue com água, inicialmente por fluxo contínuo de água, depois de alguns testes houveram mudanças nesta etapa e o enxágue foi realizado por fluxo contínuo de água com alta pressão;
- e. Secagem (secagem de pequenas quantidades por ciclo);

Na Figura 16, mostra-se a estação de limpeza desenvolvida em laboratório para remoção das contaminações presentes no material.

Figura 16 – Estação de limpeza desenvolvida para a limpeza de cavacos de ligas de zircônio, da esquerda para direita são apresentados os tambores de, dissolução aquosa, desengraxante industrial e enxágue. As torneiras superiores são para retirada da solução suja e as torneiras inferiores para retirada do restante do líquido (água ou desengraxante).

Fonte: Autor da dissertação.

Na Figura 17 apresenta-se o fluxograma do processo de limpeza desenvolvido em laboratório.

Figura 17 – Fluxograma do processo de limpeza seguido pela rota 3.

Fonte: Autor da dissertação.

O processo de dissolução aquosa das amostras de cavaco, utiliza-se de 4 a 5 litros de água por 1 kg de cavacos, devido ao arranjo experimental. Parte da contaminação que se dilui em água é retirada pela torneira superior do tambor

de dissolução aquosa. O material fica suspenso na região média dos tambores, através de uma peneira desenvolvida para suspender as amostras que serão lavadas. Na Figura 18, é mostrada parte da borda do tambor de dissolução aquosa evidenciando a sujeira que fica na borda do tambor.

Figura 18 – Borda interna do tambor de dissolução aquosa da estação de limpeza desenvolvida em laboratório apresentando as sujeiras que se grudam na parede do tambor.

Fonte: Autor da dissertação.

A dissolução alcalina não consome quantidades expressivas de água, pois a solução desengraxante mais água dissolve o líquido oleoso e pode ser reutilizada nas lavagens seguintes. Após a retirada de parte da contaminação líquida pela torneira superior, as amostras são transferidas para o tambor de enxágue.

O processo de enxágue coloca uma grande diferença entre os processos. Foi quantificado um gasto de 100 litros de água por kg de cavacos no processo de enxágue. Avaliando este resultado, foi proposta uma mudança nesta etapa para minimizar o consumo de água, onde substituiu-se o enxágue por fluxo contínuo, por um enxágue com uma máquina lavadora de alta pressão de água, atingindo cerca de 6,9 MPa de pressão. Com a mudança, remove-se facilmente a solução alcalina das sucatas e reduz o consumo de água,

consumindo cerca de 10 litros de água por 1 kg de cavacos, este resultado ainda pode ser otimizado com a modificação dos tambores e levando em consideração a escala laboratorial estudada.

5.4 Armazenamento

Todas as amostras tratadas na estação de limpeza, são acondicionadas em sacos plásticos lacrados e preenchidos com argônio e recebem numeração individual, para o controle e rastreamento das atividades processadas como é mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Embalagem e armazenamento das amostras processadas na estação de limpeza.

Fonte: Autor da dissertação.

5.5 Preparação de eletrodos

Após a conclusão da limpeza e a separação magnética dos cavacos de ligas de zircônio, o material foi prensado em uma matriz desenvolvida especialmente para obtenção de eletrodos para serem fundidos no forno VAR modificado de laboratório.

Na Figura 20 mostra-se a matriz desenvolvida para a prensagem de cavacos e o eletrodo obtido após o processo de compactação.

Figura 20 – Matriz desenvolvida para obtenção de eletrodos e o produto obtido.

Fonte: Autoria própria.

Na prensagem dos cavacos, em especial o resultado do eletrodo (Figura 21), apresenta aproximadamente 20% da densidade teórica. Esta densidade torna o eletrodo muito sensível às forças transversais e, como consequência, ele é cuidadosamente armazenado, entretanto esta característica não interfere na sua utilização no forno VAR modificado pois, durante a operação de fusão, o eletrodo é submetido somente à carga axial de sua própria massa, Indicando que a produção e fusão do eletrodo para o forno de laboratório VAR é viável e possível. Os eletrodos também foram armazenados em plásticos selados e preenchidos com argônio. (REIS *et al.*, 2016).

Figura 21 – Eletrodos obtidos após processos de prensagens, estes são armazenados em sacos plásticos selados e preenchidos com argônio.

Fonte: Autor da dissertação.

5.5.1 Densidade

A prensagem de um conjunto de eletrodos para avaliar a melhor condição de compactação, resultou em eletrodos com diferentes densidades aparentes. Avaliando estes resultados, propõe-se que a carga a ser utilizada para compactação de eletrodos seja de 20 toneladas, pelas limitações da matriz e pelo fato de não se obter grandes ganhos de densidade elevando expressivamente a carga de compactação. Na Figura 22, são mostrados os resultados relacionando a carga de compactação com a densidade aparente.

Figura 22 – Gráfico da densidade aparente em relação à carga de compactação, para a matriz desenvolvida neste trabalho.

Fonte: Autor da dissertação.

5.6 Forno VAR de laboratório

Para este trabalho o forno VAR foi modificado, sendo então chamado aqui de forno VAR modificado. Devido à baixa densidade do eletrodo confeccionado por cavacos prensados e, se fundido um forno VAR convencional, o lingote obtido seria muito pequeno (a razão altura/diâmetro muito pequena). Essa característica dificultaria a produção de eletrodos para refusão. Então, foram realizadas modificações no forno, a primeira delas foi a fabricação de uma nova lingoteira para se obter um lingote de menor diâmetro. Na figura 23, mostra-se a posição detalhando a montagem eletrodo-lingoteira.

Figura 23 – Detalhe da montagem mostrando o conjunto eletrodo-lingoteira no forno VAR modificado.

Fonte: Autor da dissertação.

Devido a seção do eletrodo obtido ser maior que o diâmetro da lingoteira, foi desenvolvido um dispositivo em formato de funil cônico que auxilia no preenchimento da lingoteira com o material líquido proveniente da fusão. Na Figura 24, mostra-se o desenho esquemático do dispositivo mencionado.

Figura 24 – Desenho esquemático do funil, que em cobre, foi fabricado para auxiliar o preenchimento da lingoteira do forno VAR modificado.

Fonte: Autor da dissertação.

O forno VAR modificado de laboratório utilizado neste trabalho, permite a fusão de eletrodos maciços de 550 mm de comprimento; destes 550 mm, 450 mm são utilizáveis; com diâmetros variando entre 20 mm e 35 mm em lingoteiras de cobre com até 55 mm de diâmetro interno. A Corrente máxima disponível de 450 CCA é fornecida por uma fonte de corrente, com tensão de 68 V em circuito aberto. A pressão no forno foi estabelecida por duas bombas mecânicas de vácuo, atingindo 1.10^{-2} mbar durante a operação de fusão. Realizou-se uma sequência com 10 purgas com gás argônio ultra puro, com o objetivo de diminuir as quantidades de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio presentes na atmosfera do forno. O forno VAR modificado permite a fusão de eletrodos em uma lingoteira de 30 mm de diâmetro interno (MUCSI, 2005). Na Figura 25, mostra-se o forno VAR modificado disponível no Laboratório de Fusão do CECTM

Figura 25 – Imagem atual do forno VAR modificado de laboratório do CECTM e a central de controle.

Fonte: Autoria própria.

5.6.1 Fusão de eletrodos

A fusão do eletrodo de cavacos processado no laboratório, com massa original de 1 kg, gerou dois pedaços de amostra maciço com aspecto metálico evidente (Figura 26), devido ao entupimento do funil. Este resultado está sendo estudado para a consequente otimização do processo.

Figura 26 – Resultado da fusão em forno VAR modificado de laboratório do eletrodo obtido. A linha branca indica o limite de projeto para fixação do eletrodo no forno VAR modificado.

Fonte: Autor da dissertação.

Foram obtidos 914 gramas total de material maciço, sendo 555 gramas a massa dos dois pedaços de material fundido, chegando a um rendimento de 60%. O rendimento de projeto do forno VAR modificado é 80% em massa de eletrodo fundido, modificações estão sendo realizadas para atingir tal rendimento.

5.6.2 Análise química

Na Tabela 3, apresentam-se os resultados dos teores dos principais elementos do resultado da fusão do eletrodo de cavacos pensados. Com o objetivo de comparar os valores, estão inseridos na tabela os teores de especificação das ligas Zircaloy 2, Zircaloy 4, Zirlo® e M5®.

Tabela 3 – Resultados da análise semiquantitativa por fluorescência de raios X do produto de fusão em forno VAR modificado, comparando os teores especificados nas ligas comerciais

Ligas	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb	Hf ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Zr
Fusão forno VAR	$1,2 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,2$	$0,62 \pm 0,06$	-	-	Balanço
Zircaloy-2	1,2-1,7	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	-	<100	Balanço
Zircaloy-4	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	-	-	<100	Balanço
Zirlo	0-0,99	0,11	-	-	0,9-1,13	<40	Balanço
M5	<0,003	0,0273	<0,004	-	0,8-1,2	-	Balanço

- Nihil.

Valores expressam porcentagem em massa.

Fonte: Autor da dissertação.

Analisando a Tabela 3, é possível observar que os teores de Sn, Nb e Hf estão dentro dos valores especificados das ligas de zircônio. No entanto, os teores de Fe, Cr e Ni estão acima da faixa especificada. Para a presença desses valores fora do especificado, é provável que o material recebido deve ter sido contaminado com outros tipos de materiais que eventualmente tenham sido usinados nos mesmos centros de usinagem. Sugere-se ainda que seja um aço inoxidável da família 304L de composição em massa de basicamente: 18 % cromo, 8 % de níquel, baixo teor de carbono até 0,03 % e ferro em balanço. Devido a essa deformação plástica ocorrida no aço durante a usinagem, cavacos com martensita induzida por deformação são materiais ferromagnéticos, portanto atraídos pela barra magnética na etapa de separação magnética da estação de limpeza (LICHTENFELD *et al.* 2006).

A separação magnética mostrou-se parcialmente não eficaz. Este fato ocorre por conta das dificuldades de processar o material. Como está sendo tratado cavacos de usinagem e estes encontram-se emaranhados, para se obter uma separação magnética eficaz do material ferromagnético presente, seria necessário que as amostras fossem cortadas ou até trituradas (formando cavacos de ruptura) para se obter melhores resultados de separação magnética. Porém, isto acarretaria em dificuldades para a compactação e obtenção dos eletrodos, sendo que os melhores resultados para a obtenção de eletrodos são os de cavacos contínuos e mais emaranhados.

5.6.3 Dureza

As medidas de dureza Vickers foram realizadas ao longo da seção transversal e longitudinal das amostras fundidas em forno VAR modificado para avaliar uma possível variação de dureza devido aos elementos que não são especificados na liga, presente nas amostras. Na Tabela 4, apresentam-se os resultados das medições de dureza HV do produto de fusão em comparação com o tampão usinado das INB.

Tabela 4 – Valores de dureza HV na seção transversal e na seção longitudinal das amostras fundidas em forno VAR modificado, comparando com os valores obtidos nas medições de dureza HV realizadas no tampão das INB

DUREZA VICKERS HV5			
Bruto de fusão		Tampão INB	
Seção transversal	Seção longitudinal	Seção transversal	Seção longitudinal
287 ± 16	304 ± 18	158 ± 9	173 ± 11

Fonte: Autor da dissertação.

Com os resultados de dureza, é possível notar um aumento da dureza do produto de fusão em relação ao tampão usinado a partir do Zircaloy 4 importado, sugere-se que isso seja devido ao maior valor no teor de cromo e a elevada presença do ferro (como mostrado na Tabela 3). Conforme estudado, esses elementos (Cr e Fe) formam partículas de segunda fase e acarretam em um aumento de dureza por formarem fases intermetálicas mais duras (JAYAKUMAR *et al.*, 1998).

5.7 Caracterização microestrutural

Foram analisadas as microestruturas das amostras de controle do processo fundidas no forno MRC. Duas diferentes condições foram analisadas: amostras como recebidas e amostras lavadas e com separação magnética. A identificação dos elementos foi realizada por EDS.

Na Figura 27, é mostrada a análise feita na amostra em estado do material como recebido. As análises por EDS serão apresentadas na Figura 28.

Figura 27 – Micrografia obtida por MEV da amostra fundida em forno MRC no estado como material recebido. Ataque químico: 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 28 – Resultados obtidos por EDS dos pontos 1, 2 e 3 da amostra no estado como recebido.

Full scale counts: 1734

como recebido(1)_pt1

Full scale counts: 1056

como recebido(1)_pt2

Full scale counts: 1669

como recebido(1)_pt3

Fonte: Autor da dissertação.

Na Figura 29, é mostrada a análise feita na amostra em estado do material lavado e com separação magnética. As análises por EDS são apresentadas na Figura 30.

Figura 29 – Micrografia obtida por MEV da amostra fundida em forno MRC no estado do material como lavado e com separação magnética. Ataque químico: 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 30 – Resultados obtidos por EDS dos pontos 1, 2 e 3 da amostra no estado lavado e com separação magnética.

Full scale counts: 2647

com separacao(1)_pt1

Full scale counts: 1546

com separacao(1)_pt2

Full scale counts: 1583

com separacao(1)_pt3

Fonte: Autor da dissertação.

Avaliando os resultados obtidos nas análises de EDS das amostras fundidas em forno MRC no estado como, material lavado e com separação magnética. É possível observar a presença do ferro na fase mais escura, possivelmente seja uma fase β -Zr em solução sólida, como mostrado anteriormente o ferro é um estabilizador de fase β . A fase mais clara apresentou teores menores de ferro e não foi observado cromo. Ainda que seja realizado uma separação magnética, ainda não é o suficiente para se obter os teores especificados das ligas de zircônio.

Na Figura 31, mostra-se a micrografia realizada pelo microscópio eletrônico de varredura das amostras de cavacos de ligas de zircônio fundidos em forno MRC pós processo de limpeza desenvolvido em laboratório.

Figura 31 – Micrografia que representa a microestrutura da amostra de cavacos de ligas de zircônio que foram fundidos em forno MRC. Formação dendrítica em aspecto 3D. Amostra sem ataque químico.

Fonte: Autor da dissertação.

Devido ao que pode ter sido um vazio de contração, ou o fenômeno também conhecido como “rechupe”, em uma região da superfície da amostra

observada, foi possível obter uma micrografia em aspecto 3D da formação dendrítica que ocorre no processo de solidificação. Observando com cuidado é possível notar a presença das fases claras e escuras analisadas anteriormente.

É importante mencionar que no forno MRC a taxa de resfriamento e o gradiente térmico são diferentes da taxa de resfriamento e o gradiente térmico do forno VAR modificado. Logo, sugere-se que a formação dendrítica e a solidificação ocorram de maneira diferentes comparando estes dois fornos.

Na Figura 32, mostra-se a micrografia realizada através de microscopia óptica das amostras de cavacos de ligas de zircônio fundidos em forno VAR modificado pós processo de limpeza desenvolvido em laboratório.

Figura 32 – Microscopia óptica da amostra de cavacos fundida em forno VAR modificado, onde se pode observar as microestruturas típicas das ligas de zircônio. Ataque químico: Ataque químico: 2% ácido fluorídrico + 48% ácido nítrico + 50% água oxigenada.

Fonte: Autor da dissertação.

De acordo com a literatura, a microestrutura de tarugos fundidos de Zircaloy é composta por agulhas ou plaquetas. No resfriamento lento, esta fase se forma nos contornos de grãos da fase β , formando uma estrutura Widmanstätten do tipo *basketweave* (DANIELSON e SUTHERLIN, 2004).

Aumentando-se a taxa de resfriamento, ocorre a formação, em aparência e modo de formação, de uma microestrutura em forma de agulhas similar à microestrutura mantensítica típica dos aços. Levando em consideração a taxa de resfriamento e o gradiente térmico do forno VAR modificado, sugere-se que este fato explique a variação das microestruturas nas amostras fundidas.

Na Figura 33, mostra-se microestrutura da seção longitudinal da amostra de lingote obtido no forno VAR modificado, preparada e observada no microscópio eletrônico de varredura utilizando o detector de elétrons retroespalhados, podendo ser observado a microestrutura composta de grãos equiaxiais.

Figura 33 – Micrografia da amostra de lingote obtido no forno VAR modificado, onde é possível observar características de microestrutura composta de grãos equiaxiais. Amostra sem ataque químico.

Fonte: Autor da dissertação.

A micrografia da seção transversal da amostra de lingote obtido em forno VAR modificado, foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura utilizando o detector de elétrons secundários. Observando a estrutura ao microscópio eletrônico do zircônio que se apresenta aparentemente na forma

acicular Widmanstätten (OKAGUCHI *et al.*, 1991), observado na Figura 34 em forma de agulhas.

Figura 34 – Micrografia da amostra de lingote obtido no forno VAR modificado, onde é possível observar características de microestrutura do tipo Widmanstätten. Amostra sem ataque químico.

Fonte: Autor da dissertação.

Esta micrografia evidencia uma possível interface que divide duas microestruturas distintas, sugere-se que isto tenha ocorrido devido a um possível contato de material fundido com o material já solidificado no fundo da lingoreira que é altamente refrigerada. Estudando um pouco mais este resultado foram realizadas análises na intenção de comparar a composição química nessas duas microestruturas e sobre a linha. Estes resultados são mostrados na Figura 35 e na Figura 36.

Figura 35 – Micrografia obtida por MEV mostrando os pontos que foram analisados, microestrutura do lado esquerdo, sobre a linha e microestrutura do lado direito. Amostra sem ataque químico.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 36 – Resultados semiquantitativos obtidos por EDS nos pontos 1, 2 e 3 da Figura 35.

Fonte: Autor da dissertação.

É observada a presença de níquel na interface que apresenta uma microestrutura diferente (a direita da linha) da que é típica das ligas de zircônio (Widmanstätten). Sugere-se que o possível material contaminante juntamente com o resfriamento mais rápido nesta região tenha afetado a microestrutura.

5.8 Análise de gases

Na Tabela 5, mostram-se os valores determinados pela ASTM B351, especificando os limites de hidrogênio, nitrogênio e carbono para a liga de Zircaloy 4 (ASTM B351, 2012).

Tabela 5 – Especificação de valores pela ASTM B351 dos teores de hidrogênio, nitrogênio e carbono para a liga de Zircaloy 4

ASTM B351			
Amostra	H (ppm)	N (ppm)	C (ppm)
Zircaloy 4	Máx. 25	Máx. 80	Máx. 270

Fonte: ASTM B351, 2012.

Os resultados da análise por combustão direta (ELTRA) dos teores de hidrogênio, carbono e enxofre são mostrados na Tabela 6. Estas análises de gases foram realizadas nas amostras com as seguintes condições: lavada e com separação magnética, material proveniente da separação magnética, material fundido em forno VAR modificado e no tampão das INB. Na Tabela 7, apresentam-se os resultados das análises dos teores de hidrogênio e oxigênio por adsorção na região do infravermelho e determinação de nitrogênio por condutividade térmica apenas das amostras fundidas em forno VAR modificado. Estas análises foram realizadas com o objetivo de comparar os valores de hidrogênio, nitrogênio e carbono com os valores especificados pela ASTM B351.

Tabela 6 – Resultados da análise dos teores de H, C e S por combustão direta (ELTRA)

Elementos	Material lavado e com separação magnética	Material proveniente da separação magnética	Produto de fusão forno VAR	Tampão do elemento combustível
H*	100,25	971,43	63,52	-
	44,51	30,32	127,21	17,57
	75,44	83,62	213,98	24,83
	30,11	-	135,16	-
C**	$0,023 \pm 0,004$	$0,054 \pm 0,001$	$0,082 \pm 0,032$	$0,016 \pm 0,003$
S**	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002

- *Nihil*.

* Resultados expressos em ppm com as medidas individuais devido a heterogeneidade das amostras.

** Resultados expressos em % mássica com seus respectivos desvios padrão.

Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 7 – Resultados da análise dos teores de H e O por adsorção na região do infravermelho e determinação de N condutividade térmica

Elemento	Teor (ppm)
H	168 ± 3
N	13 ± 2
O	17 ± 9

Fonte: Autor da dissertação.

Os resultados de nitrogênio e carbono estão dentro dos valores especificados pela ASTM B351 para as ligas de Zircaloy 4. Os resultados de hidrogênio estão fora do especificado, sugere-se que isso ocorra devido a contaminação proveniente do material ferromagnético. Na Tabela 6, mostra-se que existem altos teores de hidrogênio para esta contaminação.

6 CONCLUSÃO

Os cavacos originados das INB apresentaram uma contaminação de liga ferromagnética e liga de alumínio. Sugere-se então que os cavacos são de uma sucata do tipo secundária tornando sua reciclagem difícil e exigindo etapas extra no processo como a utilização de solventes ou ácidos fortes para a retirada deste material. Este problema pode ser ultrapassado pela separação cuidadosa e armazenamento do material durante e após a sua produção, e então, beneficiando o material final após fusão no forno VAR modificado. Fica a sugestão de que os cavacos sejam separados no momento de sua geração, sem que haja a contaminação com outros tipos de materiais.

O estudo em escala laboratorial do processo para a limpeza de cavacos de ligas de zircônio é adequado para a avaliação das variáveis do processo de limpeza tendo em vista a fusão no forno de laboratório VAR modificado

A utilização do jato de água de alta pressão para a lavagem desenvolvida em laboratório seguindo pela rota 3, foi fundamental para a diminuição do consumo de água de 100 litros por kg para 10 litros por kg de material. A escalabilidade do processo e o consumo de água otimizado só pode ser alcançado com o planejamento e um projeto de uma planta dedicada para produção em escalas maiores.

O eletrodo é submetido apenas à carga axial de sua massa no processo de fusão. Esta característica indica que o eletrodo obtido pela matriz desenvolvida neste trabalho é adequado para a fusão no forno VAR modificado.

No processo de preparação do eletrodo observou-se que a separação da liga ferromagnética é de difícil controle, para que se possa obter um material próximo às especificações das ligas de zircônio. A qualidade do produto obtido depende fortemente da qualidade da matéria prima obtida.

Os produtos maciços obtidos pelo processo de fusão poderão ser refundidos, ora por um forno em escala industrial, ora pelo forno ISM (*Induction Skull Melting*) a ser instalado no CECTM – IPEN.

O processo de consolidação dos cavacos de ligas de zircônio através da fusão no forno VAR modificado, em escala de laboratório, permitiria a redução de volume em torno de 40 vezes do estoque de cavacos das INB, diminuindo os

riscos ambientais de acidentes pirofóricos e a necessidade de grandes instalações para seu armazenamento.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASM HANDBOOK, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, **ASM International (American Society for Metals)**, Materials Park, Ohio, USA, 1990.

ASM. Source Book on stainless steels. **American Society for Metals**. USA, 1976.

ASTM. **Metallography of zirconium, hafnium and their alloys**. American Society for Testing and Materials, ASTM r60804. USA, 2002.

ATI Metals. **Zirconium Alloys**. Pittsburgh, PA, USA, 2015.

BENEDICT, M., PIGFORD, T. H., LEVI, H. W. **Zirconium and hafnium**. Nuclear Chemical Engineering. 2ª Ed. Mc Graw Hill, Capítulo 7. NY, USA, 1981.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase transformations, examples from titanium and zirconium alloys**. Elsevier, Oxford, England .2007.

BOHE, A. E.; GAMBOA, J. J. A.; LOPASSO, E. M.; PASQUEVICH, D. M. Zirconium recovery from Zircaloy shavings. **Journal of Nuclear Materials**, v. 31, p. 3469-3474, 1996.

COMBUSTÍVEL NUCLEAR. **Montagem do elemento combustível**. Rio de Janeiro: Indústrias Nucleares do Brasil INB. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/pt-br/Nossas-Atividades/Ciclo-do-combustivel-nuclear/Montagem-do-Elemento-Combust%C3%ADvel>> Acesso em: 17 mar. 2017.

CONSARC. **Vacuum Arc Remelting Furnaces**. Disponível em:<<https://www.consarc.com/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/var.pdf>> Rancocas, NJ, USA, 2012.

COOPER, T. D. **Review of Zirconium-Zircaloy Pyrophoricity**. U.S Department of Energy. Washington, USA, 1984.

DAINESE, I. **INB inova na produção de combustível nuclear. Setor Energético**. São Paulo, 15 Fev. 2016. Disponível em: <<http://www.setorenergetico.com.br/destaques/inb-inova-na-producao-de-combustivel-nuclear/12872/>>. Acesso em: nov. 2016.

DANIELSON, P. E.; SUTHERLIN, R. Metallography and microstructures of zirconium, hafnium and their alloys. ***Metallography and Microstructures*** v. 9, ASM Handbook, ASM International, p. 942-958, 2004.

DAYTON, R.W.; ALLEN, C.M.; EBERTS, W.U. The reclamation of zirconium machining chips to produce arc-melting feed stock. ***United States Atomic Energy Commission***, n. AECD-3499, 1952.

DINI, Jack W. ***Electrodeposition - The materials science of coatings and substrates***. Noyes Publications. NJ, USA 1993.

EL BARADIE, M. A. Cutting Fluids: part I. Characterization, chapter 4. ***Journal of Materials Processing Technology***, Dublin City University, Dublin, Ireland, v. 56, p. 786-797, 1996.

EL BARADIE, M. A. Cutting Fluids: part II. Recycling and clean machining, chapter 4. ***Journal of Materials Processing Technology***, Dublin City University, Dublin, Ireland, v. 56, p. 798-806, 1996.

FARIA, J. Fabricação de lingotes de titânio pelo processo de fusão a arco sob vácuo com eletrodo consumível. ***Metalurgia ABM***, v. 46, n. 392, p. 530, 1990.

FLORES, A. V. ***Recuperación de virutas de Zry-4 oxidadas y evaluacion de sus propiedades (*)***.1996; 171 p; Available from Centro de Informacion CAC, Centro Atomico Constituyentes, Comision Nacional de Energia Atomica (AR). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Nacional General San Martin. República Argentina. Disponível em:< https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:330711111> Acesso em: 13 Mar. 2018.

FUKAI, Y. The Metal-Hydrogen System. In: Gonser, U. (Eds.), ***Springer Series in Materials Science***, v. 21, Berlin, Alemanha, 1993.

HAYES, E. T.; Zirconium alloy system. In: Lustman, B.; Kerze Jr. F. (Eds.), The Metallurgy of Zirconium, ***McGraw-Hill Book Co.***, p. 432-489, NY, USA, 1955.

HOLT, R. A. The beta to alpha phase transformations in Zircaloy. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 35, p. 322-334, 1970.

JAMES, N. J.; RUTHERFORD J.; SHEPPARD G. T. Zircaloy Hazards in Nuclear Fuel Reprocessing. ***Chemical Engineering Progress Symposium Series***. NY, USA, v. 65, n. 97. p. 143 -157, 1986.

JAYAKUMAR, T.; PALANICHAMY, P.; RAJ, B. Detection of hard intermetallics in B-quenched and thermally aged Zircaloy-2 using ultrasonic measurements. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 255, p. 243-249, 1998.

KAUFMANN, A. R.; MAGEL, T. T. Physical metallurgy of zirconium and its alloys. In: Lustman, B.; Kerze Jr. F. (Eds.), ***The Metallurgy of Zirconium, McGraw-Hill Book Co***, p. 59-134, NY, USA, 1955.

KLIP, G.R.; THORNBURG, D.R.; COMSTOCK, R.J. ***Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments***. IWGFPT/34, paper 10. IAEA, Viena, 1990.

LICHTENFELD, J.A.; VAN TYNE, C.J.; MATAYA, M.C. Effect of strain rate on stress-strain behavior of alloy 309 and 304L austenitic stainless steel. ***Metallurgical and Materials Transactions A***. v. 37, p. 147-161, 2006.

LOBO, R. de M. ***Análise microestrutural do Zircaloy-4 submetido a diferentes tratamentos termo-mecânicos***. 2002. 136 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 13 mar. 2018.

LUNDIN, C.E.; COX, R.H. USAEC Report GEAP-4089. 1962.

LUSTMAN, B. e KERZE, F. Jr. The metallurgy of zirconium. ***Mcgraw Hill. National Nuclear Energy Series***. NY, USA, 1955.

MASSIH, A.; ANDERSSON, T.; WITT, P.; DAHLBÄCK, M. Effect of quenching rate on the β -to- α phase transformation structure in zirconium alloy. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 322, n. 2-3, p. 138-151, 2003.

MIQUET, A.; CHARQUET, D.; ALLIBERT, C. H. Solid state phase equilibria of Zircaloy-4 in the temperature range 750-1050 °C. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 105, p. 132-141, 1982.

MUCSI, C.S.; FARIA, R.N.; GALEGO, E.; ROSSI, J.L. Consolidation of compacted zircaloy chips via vacuum arc melting - analysis of the electric arc. In: ***Materials Science Forum*** v. 498/499, p. 258-263, 2005.

MUCSI, C. S. ***Estudo sobre o processo V.A.R. (Vacuum Arc Remelting) escala de laboratório***. 1996. 168 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 10 fev. 2017.

MUCSI, C. S. **Proposição de um processo alternativo à fusão via forno VAR para a consolidação de cavacos prensados de Zircaloy e estudo do sistema dinâmico do arco elétrico**. 2005. 130 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 15 Jun. 2016.

OKAGUCHI, S.; OHTANI, H.; OHMORI, Y. Morphology of Widmanstätten and bainitic ferrites. **Materials Transactions**, v. 32, n. 8, p. 697-704, 1991.

ÖKVIST, O.; KÄLLSTRÖM, K. The effect of zirconium carbide on the beta to alpha transformation structure in Zircaloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 35, p. 316-321, 1970.

OLANDER, D.; MOTTA, A. **Zirconium Alloys. In Light Water Reactor Materials**. p. 1-39, 2009.

ÖSTBERG, G.; ATTERMO, R. Structure transformations in zircaloy-2 during hot working process. **Journal of Nuclear Materials**, v. 5, n. 1, p. 120-127, 1962.

PAWEL, R. E. Oxygen diffusion in beta Zircaloy during steam oxidation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 50, p. 247-258, 1974.

PEREIRA, L. A. T. **Desenvolvimento de processos de reciclagem de cavacos de zircaloy via refusão em forno elétrico a arco e metalurgia do pó**. 2014. 136 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 17 Jun. 2016.

REIS, L.A.M.; MUCSI, C.S. AND ROSSI, J.L. "Study on the production of VAR electrodes from Zircaloy turning lathe chips". In **VII Encontro Científico de Física Aplicada – VIIIECFA**. Vitória, Brasil, 2016.

SATO, I M.; PEREIRA, L. A. T.; SCAPIN, M. A.; COTRIM, M. B.; MUCSI, C. S.; ROSSI, J. L.; MARTINEZ, L. G. **Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry**, v. 294, n. 2, p. 283-288, 2012.

SHELTON, S. M. Zirconium production methods. In: Lustman, B.; Kerze Jr. F. (Eds.), *The Metallurgy of Zirconium*, McGraw-Hill Book Co., p. 59-134, NY, USA, 1955.

TAHA, A.; SOFRONIS, P. A Micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**. p. 803-837, 1999.

TILTON, J. E. The future of recycling. **Resources Policy**. Golden, USA, v. 25, p. 197-204, 1999.

TOFFOLON, C. M.; BRACHET, J. C.; JAGO, G. Studies of second phases particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica an electrolytic anodic dissolution procedure. **Journal of Nuclear Materials**, v. 305, n. 2-3, p. 224-231, 2002.

TROIANO, A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. **ASM Transactions**, p. 54-80, 1960.

VIERGE, G. Zerspanung der Eisen Werkstoffen. Düsseldorf, **Verlag Stahleisen M.B.H.**, 346 p. 1959.

VOORT, G. F. V. Metallography - Principles and Practice. **ASM International**, 1999.

WEIDINGER, H. G. Fabrication of zirconium alloy cladding tubes and other fuel assembly components for water-cooled reactors. **Workshop on Modeling and Quality Control for Advanced and Innovative Fuel Technologies**. International Centre of Theoretical Physics in Trieste. Nürnberg, Alemanha, 2005.

WERNICK, I. K.; THEMELIS, N. J. Recycling metals for the environment. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 23, p. 465-497, 1998.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.