

Br 9126.527

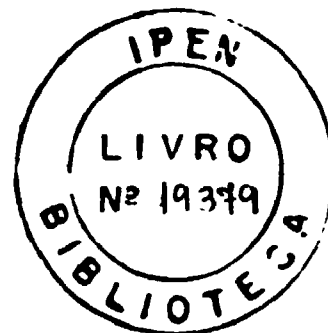
INIS-BR -- 2451

INIS-BR -- 2451 .

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA FUSÃO A ARCO SOB  
ATMOSFERA DE GAS INERTE DA ESPONJA DE ZIRCONIO

OSWALDO JULIO JUNIOR



DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO  
PARTE DOS REQUISITOS PARA  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
TECNOLOGIA NUCLEAR.

ORIENTADOR : DR. ARNALDO HOMOBONO PAES DE ANDRADE

SÃO PAULO  
1990

## ÍNDICE

PAGINA

### CAPITULO I

|                 |   |
|-----------------|---|
| INTRODUÇÃO..... | 1 |
| O ZIRCONIO..... | 1 |

### CAPÍTULO II - FUSAO E CONSOLIDAÇÃO DA ESPONJA

|   |    |
|---|----|
| DE ZIRCONIO.....  | 4  |
| II. PROCEDIMENTOS INDUSTRIAIS DE FUSAO E<br>MODELAÇÃO.....                          | 6  |
| II.1. FUSAO POR INDUÇÃO EM CADINHO DE GRAFITE.....                                  | 6  |
| II.2. FUSAO A ARCO.....   | 9  |
| II.2.1. FORNO DE ELETRODO NAO CONSUMIVEL SOB<br>ATMOSFERA DE GAS INERTE.....        | 10 |
| II.2.1.1. MATERIAIS CONSTITUINTES DA PONTA<br>DO ELETRODO.....                      | 13 |
| II.2.2. FUSAO A ARCO COM ELETRODO CONSUMÍVEL.....                                   | 15 |
| II.2.2.1. DETALHES DE CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DO<br>FORNO DE ELETRODO CONSUMÍVEL..... | 18 |
| II.2.2.1.1. LINGOTEIRA.....   | 18 |
| II.2.2.1.2. ELETRODO.....   | 18 |
| II.2.2.1.3. PRESSAO.....  | 21 |
| II.2.2.1.4. ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGAS.....                                       | 21 |
| II.2.2.1.5. BOBINA DE AGITAÇÃO . . . . .  | 23 |
| II.2.2.1.6. FORNECIMENTO DE ENERGIA . . . . .                                       | 23 |

|   |    |
|---|----|
| II.3. FUSAO A ARCO SOBRE CROSTA PROTETORA<br>(SKULL MELTING).....       | 24 |
| II.4. NOVA TECNOLOGIA.....  | 26 |
| II.4.1. FUSAO POR ESCORIA ELETROCONDUTORA<br>(ELETROSLAG MELTING) ..... | 27 |
| II.4.2. FUSAO PELO PROCESSO VADER .....                                 | 28 |
| II.4.3. FUSAO POR FEIXE ELETRONICO<br>(ELECTRON BEAM) .....             | 31 |
| II.4.4. FUSAO POR ARCO DE PLASMA<br>(PLASMA ARC MELTING) .....          | 32 |

### CAPITULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

|  |    |
|--|----|
| III.1.1. ESPONJA DE ZIRCONIO .....             | 34 |
| III.1.2. GASES .....                           | 37 |
| III.2. EQUIPAMENTOS .....                      | 38 |
| III.2.1. MOAGEM DA ESPONJA .....               | 38 |
| III.2.2. LIMPEZA DA ESPONJA .....              | 38 |
| III.2.3. FUSAO DA ESPONJA .....                | 38 |
| III.3. PARTE EXPERIMENTAL .....                | 41 |
| III.3.1. PREPARO DA ESPONJA PARA A FUSAO ..... | 44 |
| III.3.1.1. MOAGEM DA ESPONJA .....             | 45 |
| III.3.1.2. LIMPEZA DA ESPONJA .....            | 46 |
| III.3.2. CARREGAMENTO E PREPARO DO FORNO ..... | 48 |
| III.3.3. FUSAO .....                           | 49 |
| III.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....         | 52 |
| III.4.1. DUREZA.....                           | 52 |
| III.4.2. ANÁLISE QUÍMICA .....                 | 53 |
| III.4.3. METALOGRAFIA .....                    | 54 |

**CAPITULO IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO  
DOS RESULTADOS**

|   |    |
|---|----|
| IV.1.LIMPEZA DA ESPONJA.....                                    | 55 |
| IV.2.DETERMINAÇÃO DOS PRINCIPAIS<br>PARAMETROS DE FUSAO.....    | 57 |
| IV.2.1.DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE CORRENTE.....                   | 58 |
| IV.2.2.DETERMINAÇÃO DA PRESSAO DE<br>GAS INERTE PARA FUSAO..... | 59 |
| IV.2.3.OPERAÇÕES DE FUSAO.....                                  | 61 |
| IV.24.ESTRUTURA METALOGRAFICA NO ESTADO<br>BRUTO DE FUSAO.....  | 71 |
| <br>CAPITULO V - FABRICAÇÃO DE LIGAS .....                      | 75 |
| V.1. METALOGRAFIA DA LIGA ZR-2,5%Sn.....                        | 78 |
| <br>CAPITULO VI - CONCLUSÕES.....                               | 81 |
| <br>BIBLIOGRAFIA .....  | 83 |

FLUXOGRAMA

PAGINA

FLUXOGRAMA 1 - PROCESSO "KROLL"..... 1

FIGURAS

PAGINA

FIGURA 1 -ESQUEMA DE UM FORNO MIT PARA FUSAO DE Zr (7 A 15Kg) A VACUO.....7

FIGURA 2 - FORNO DE FUSAO A INDUCAO SOB VÁCUO DE 100KW COM VAZAMENTO BASCULANTE DA NATIONAL LEAD CO. ....8

FIGURA 3 - FORNO DE FUSAO A ARCO COM ELETRODO DE W PARA A FUSAO DE Zr (U.S.BUREAU OF MINES).....12

FIGURA 4 - ESQUEMA DO FORNO DE FUSAO A ARCO COM ELETRODO CONSUMIVEL A VACUO.....16

FIGURA 5 - ESQUEMA DE UM FORNO DE FUSAO DO TIPO "SKULL MELTING" COM VAZAMENTO BASCULANTE, FECHADO INTEIRAMENTE EM CAMARA DE VACUO. O AQUECIMENTO E POR ARCO ELÉTRICO.....25

FIGURA 6 - ESQUEMA DE FORNO DE FUSAO TIPO VADER.....29

FIGURA 7 - ESQUEMA DE CARACTERISTICA DE TRANSFERENCIA DE CALOR E ESTRUTURA DE LINGOTES.....30

FIGURA 8 - DESENHO ESQUEMATICO DE UMA DISTRIBUIÇÃO TIPICA DO Mg E PRODUTOS DE REDUÇÃO NO CÁDINHO.....35

FIGURA 9 - ESPONJA NO ESTADO COMO RECEBIDO.....37

|            |  |    |
|------------|--|----|
| FIGURA 10  | - VISTA FRONTAL DO FORNO MRC.....  | 39 |
| FIGURA 11  | - INTERIOR DO FORNO MRC.....   | 39 |
| FIGURA 12a | - DIAGRAMA PARCIAL DE EQUILIBRIO Zr-O.....   | 43 |
| FIGURA 12b | - DIAGRAMA PARCIAL DE EQUILIBRIO Zr-N.....   | 43 |
| FIGURA 13  | - PROPRIEDADES MECANICAS DO TI EM FUNCAO DO OXIGENIO EQUIVALENTE.....                  | 68 |
| FIGURA 14  | - DIAGRAMAS BINARIOS Zr-ELEMENTOS DE LIGAS.....  | 72 |
| FIGURA 15a | - Zr BRUTO DE FUSAO COM RESFRIAMENTO LENTO, ESTRUTURA SEMELHANTE A BAINITA.....        | 73 |
| FIGURA 15b | - Zr BRUTO DE FUSAO COM RESFRIAMENTO RAPIDO, ESTRUTURA SEMELHANTE A MARTENSITA.....    | 73 |
| FIGURA 16  | - EFEITO DOS VARIOS ELEMENTOS DE LIGA SOBRE A DUREZA DO Zr A TEMPERATURA AMBIENTE..... | 78 |
| FIGURA 17  | - Zr-2,73%Sn, LUZ POLARIZADA, AUMENTO 250x.....  | 79 |
| FIGURA 18  | - Zr-2,47%Sn, LUZ POLARIZADA, AUMENTO 250x.....  | 80 |
| FIGURA 19  | - Zr NAO LIGADO, LUZ POLARIZADA, AUMENTO 250x.....                                     | 80 |

TABELAS

|          |  |   |
|----------|--|---|
| TABELA 1 | - GANHO DE PESO DO Zr APOS AQUECIMENTO AO AR.....                            | 2 |
| TABELA 2 | - PONTO DE FUSAO DO Zr MOSTRANDO A INFLUENCIA DO Hf.....                     | 3 |
| TABELA 3 | - EFEITOS DO Zr SOBRE OS MATERIAIS REFRASTRARIOS UTILIZADOS NA FUNDICAO..... | 5 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| TABELA 4  | - TIPOS DE ESPONJA DE Zr E FAIXA PORCENTUAL CONFORME POSIÇÃO NO CADINHO DE REDUÇÃO.....                   | 34 |
| TABELA 5  | - ANÁLISE QUÍMICA DA ESPONJA DE Zr.....   | 36 |
| TABELA 6  | - ESPECIFICAÇÕES DO ARGÔNIO SEGUNDO A WHITE MARTINS.....  | 37 |
| TABELA 7  | - CAPACIDADE DOS RECIPIENTES DO FORNO MRC.....  | 40 |
| TABELA 8  | - ESPECIFICAÇÕES DA DUREZA BRINNEL PARA LINGOTES FUNDIDOS DE Zr.....                                      | 41 |
| TABELA 9  | - ESPECIFICAÇÕES QUÍMICA PARA LINGOTES FUNDIDOS DE Zr.....  | 42 |
| TABELA 10 | - ANÁLISE DO ARGÔNIO U REALIZADA NO IPEN.....   | 50 |
| TABELA 11 | - TEOR DE Mg APRESENTADO PELA ESPONJA COMO RECEBIDO E APOS OS DIFERENTES METODOS DE LIMPEZA ADOTADOS..... | 55 |
| TABELA 12 | - EFEITO DA LIMPEZA DA ESPONJA SOBRE A DUREZA APOS FUSÃO SOB ATMOSFERA DE Ar TIPO S .....                 | 56 |
| TABELA 13 | - FAIXA DE CORRENTE PARA A FUSÃO DE 30g DE Zr DIFERENTEMENTE TRATADO.....                                 | 59 |
| TABELA 14 | - EFEITO DA ATMOSFERA UTILIZADA SOBRE A DUREZA .....  | 61 |
| TABELA 15 | - EFEITO DO "ABSORVEDOR" SOBRE A DUREZA.....  | 62 |
| TABELA 16 | - AUMENTO NO PESO DO Zr AQUECIDO NA PRESENÇA DE OXIGÊNIO.....   | 63 |
| TABELA 17 | - EFEITO DA DENSIDADE DA ESPONJA SOBRE A DUREZA.....  | 64 |
| TABELA 18 | - EFEITO DA REFUSÃO SOBRE A DUREZA DO ZIRCONIO.....   | 65 |
| TABELA 19 | - TEOR DE IMPUREZAS METÁLICAS DETECTADAS EM Zr FUNDIDO NO FORNO A ARCO DE ELETRODO NÃO CONSUMÍVEL.....    | 66 |

|   |    |
|---|----|
| TABELA 20 - TEORES DE GASES E CARBONO PARA<br>A AMOSTRA DE MENOR DUREZA (189HB).....                  | 66 |
| TABELA 21 - BALANÇO DE CARGA PARA A ELABO-<br>RAÇÃO DA LIGA Zr-2,5%Sn.....                            | 75 |
| TABELA 22 - TEOR E PERDA DE Sn E RESULTA-<br>DO DE DUREZA APRESENTADOS PELA<br>LIGA APOS A FUSAO..... | 76 |



# CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA FUSÃO A ARCO SOB ATMOSFERA DE GAS INERTE DA ESPONJA DE ZIRCONIO

Oswaldo Julio Junior

## RESUMO

O zircônio metálico é um material de grande interesse para a indústria nuclear, por apresentar baixa secção de choque de absorção de neutrons térmicos e elevadas resistências mecânica e à corrosão, sendo também, devido a esta última propriedade, empregado na indústria química.

Neste estudo, faz-se uma revisão bibliográfica crítica dos processos industrialmente adotados para a fusão e consolidação da esponja de zircônio e estabelece-se um procedimento de fusão do zircônio em escala de laboratório. Para isto, utilizou-se um forno a arco de eletrodo não consumível sob atmosfera de gas inerte; mostra-se o efeito das principais variáveis envolvidas neste processo, tais como, atmosfera, corrente de fusão e o uso de absorvedor de gases. Estudou-se também a influência das características da esponja sobre a qualidade do botao de zircônio no estado bruto de fusão.

O presente estudo constitui a parte preliminar que deverá fornecer subsídios para uma posterior investigação cujo objetivo será o lingotamento do zircônio nuclearmente puro e das ligas comercialmente conhecidas como zircaloy.

**A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ARC MELTING IN  
INERT GAS ATMOSPHERES OF ZIRCONIUM SPONGE**

**Oswaldo Julio Junior**

**ABSTRACT**

Metallic zirconium is a material of great interest in the nuclear industrie due to its low thermal neutron cross section, high strength and corrosion resistance. The latter permits its use in the chemical industrie.

In this study, a critical bibliographic revision of the industrial processes used for the melting and consolidation of zirconium sponge has been carried out. A procedure for the melting of zirconium on a laboratory scale, has been established. An nonconsumable-electrode arc furnace have been used. The effect of process variables like atmosphere, melting current and getter, have been showd. The influence of sponge characteristics on the qualities of cast zirconium buttons have been studied.

The present study is a contribution towards future investigations to obtain high purity cast zirconium and its alloys commercially known as Zircaloys.

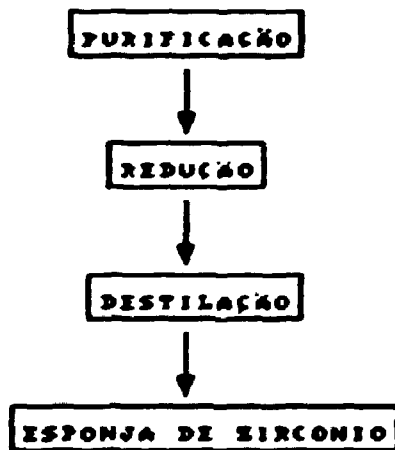
## CAPITULO I - INTRODUÇÃO

### I.1. O zircônio

Descoberto em 1789 por M.H.Klaproth, o zircônio só foi isolado 35 anos mais tarde por J.J.Berzelius que obteve o metal no estado impuro e muito frágil.

Somente em 1924, A.E.Van Arkel e J.H.de Boer estudaram e implantaram um processo ainda hoje atual, baseado na instabilidade à alta temperatura do iodeto de zircônio e que permitiu a obtenção de um metal com elevado grau de pureza, cujas principais características eram a sua boa utilidade e sua resistência à corrosão.

Na metade do século XX, W.J.Kroll reduziu o tetracloreto de zircônio pelo magnésio, dando origem ao processo Kroll (fluxograma 1) e obtendo um material que foi chamado de "esponja de zircônio" devido à sua aparência característica. Este acontecimento marcou o início da industrialização do zircônio<sup>(1)</sup>.



Fluxograma 1 - Fluxograma do Processo Kroll

Contudo, a obtenção do zircônio de alta pureza não é fácil. As principais dificuldades estão relacionadas com a resistência oferecida pelo óxido à redução, a tendência que o metal apresenta de se oxidar facilmente quando aquecido ao ar (tabela 1), o elevado ponto de fusão do metal (tabela 2) e a facilidade com a qual o metal reage com outras substâncias provenientes do processo de redução e fusão(2).

| Temperatura de aquecimento (°C) | Ganho de peso (mg/dm <sup>2</sup> ) |                  |                  |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|
|                                 | 1 hora                              | 4 horas          | 24 horas         |
| 425                             | 7.6                                 | 11.4             | 36               |
| 500                             | 36                                  | 63               | 159 <sup>1</sup> |
| 600                             | 95                                  | 179              | 3740             |
| 700                             | 169                                 | 286 <sup>1</sup> | 515              |
| 800                             | 326                                 | 565              | 5930             |
| 900                             | 6500                                | — <sup>2</sup>   | — <sup>2</sup>   |
| Ar seco                         |                                     |                  |                  |
| 500                             | 35                                  | —                | —                |
| 600                             | 63                                  | —                | —                |
| 700                             | 160 <sup>1</sup>                    | —                | —                |
| 800                             | 287                                 | —                | —                |
| 900                             | 2170                                | —                | —                |

(1) indica a melhor temperatura para aquecer o Zr ao ar

(2) indeterminado devido a espessa camada de escória

Tabela 1 - Ganho de peso do zirconio após aquecimento ao ar

Inicialmente o metal pode ser obtido por diversos processos de redução classificados por P. Lehr et al e que é a seguinte(3);

- a. Redução do tetracloreto por Na, Ca, Mg ou Al ;
- b. Redução do tetrafluoreto por Ca ou Mg ;
- c. Redução de fluoretos duplos alcalinos por Na ou Al ;
- d. Redução do óxido por metais alcalinos ou alcalinos terrosos ;

- e. Redução do óxido por carbono ou carbeto ;
- f. Processos eletrolíticos ;

O produto obtido nestes processos, quando em escala industrial, é geralmente impuro porque o metal reage rapidamente com o agente redutor e com o hidrogênio, carbono, oxigênio e mesmo com o nitrogênio. Como consequência, pode-se dizer que os primeiros trabalhos realizados referiam-se não ao metal zircônio, mas mais precisamente ao metal zircônio contaminado com impurezas na faixa de 5 a 10%<sup>(4)</sup>. Estas impurezas eram representadas pelos carbeto, nitreto, hidreto ou óxido que fragilizavam o material, impossibilitando a sua conformação mecânica.

| Característica da amostra de Zr | Ponto de fusão (°C) |
|---------------------------------|---------------------|
| com adição de Hafnio            | 1830 ± 40           |
| sem adição de Hafnio            | 1845                |

**Tabela 2 - Ponto de fusão do zircônio mostrando a influência do Hafnio**

## CAPITULO II - Fusão e consolidação da esponja de zircônio

O zircônio obtido através do processo Kroll se encontra na forma de esponja porosa, tornado necessário, para a posterior conformação mecânica e utilização definitiva, preparar um material consolidado na forma de lingotes com dimensões adequadas, previamente determinadas.

A fusão da esponja para consolidá-la na forma de lingotes também promoverá um refino parcial necessário do zircônio pois vários são os agentes que contribuem para carregar impurezas para a esponja<sup>(5)</sup>. O próprio processo de purificação permite o contato do material com as paredes do cadinho; essa interação aumentará os teores de Fe, Cr, e Ni, limitando a utilização do zircônio metálico. Os gases da atmosfera utilizada, que apresentam-se impuros, e ainda o armazenamento ineficiente da esponja em local não adequado, com umidade por exemplo, são também fontes de contaminação e especial atenção deve ser dada a eles, pois dificultarão o processo de fusão, darão origem a lingotes com defeitos superficiais e internos que serão evidenciados na conformação mecânica, usinagem e soldagem pois com certeza, produtos defeituosos serão obtidos.

A fusão do zircônio metálico é processada de maneira semelhante à do titânio, urânio e de outros metais refratários que necessitam de uma tecnologia especial devido ao seu elevado ponto de fusão e de sua alta reatividade química, manifestada de diversas formas<sup>(6)</sup>:

a. frente aos gases que constituem a atmosfera que envolve a carga antes e durante a solidificação e o resfriamento. O nitrogênio, oxigênio, compostos oxigenados e hidrogenados de carbono, hidrogênio e vapor de água são facilmente absorvidos; os hidretos, os carbetos e os nitretos, afetam as propriedades específicas do metal. Os teores de N, H, e O podem ser controlados utilizando-se gases inertes de maneira

adequada ou então o vácuo.

- b. em relação aos materiais refratários utilizados para conter a carga de fusão ou o molde de vazamento (tabela 3).

| Refratário | Efeito do Zr aquecido a 1850°C   |
|------------|--|
| $SrO_2$    | reduzido   |
| $Al_2O_3$  | reduzido   |
| $MgO$      | reduzido   |
| $BeO$      | reduzido   |
| $ZrO_2$    | dissolvido   |
| $ThO_2$    | pouco reduzido, mas barrará radiações e fissão sob neutrons de Th retido pelo zirconio                                 |
| Grafite    | sua utilização é possível, mas o C será fortemente dissolvido pelo Zr fundido e a contaminação pode ser de 0,08 a 0,3% |

**Tabela 3 - Efeitos do Zr sobre os materiais refratários utilizados na fundição**

Considerando-se estes pontos, diversas técnicas de fusão utilizadas para materiais convencionais ou não, foram adaptadas e aplicadas à produção do zircônio metálico, seja em escala de laboratório ou industrial. Estas técnicas levam sempre em consideração a utilização posterior do metal, a tolerância em relação à composição química, a natureza da carga ou seja, zircônio puro ou ligado e, finalmente o formato final do produto fundido, se na forma de peças fundidas de desenho complexo ou como lingotes para a posterior conformação mecânica.

Os procedimentos de fusão e moldagem do zircônio e suas ligas, mais utilizados rotineiramente na indústria são os

seguintes:

- a. Fusão por indução em cadinho de grafite, a vácuo ou com gás inerte
- b. Fusão a arco com eletrodo não consumível em atmosfera de gás inerte
- c. Fusão a arco com eletrodo consumível a vácuo
- d. Fusão a arco com eletrodo consumível sob atmosfera de gás inerte

É importante evidenciar que entre todos os procedimentos utilizados para a fusão do zircônio, o processo de fusão a vácuo com eletrodo consumível é o que apresenta o melhor desempenho na indústria, permitindo obter lingotes com diâmetros superiores a 300mm, com pesos superiores a 1 tonelada, com homogeneidade química adequada e num tempo muito curto, inferior a 6 minutos.

## II. Procedimentos industriais de fusão e modelação

### II.1. Fusão por indução em cadinho de grafite

O zircônio pode ser fundido satisfatoriamente em cadinhos de grafite<sup>(7)</sup> a vácuo ou em atmosfera de gás inerte, se necessário. Lingotes assim produzidos são contaminados com carbono a cerca de 0.2%, teor esse que não é objeção para diversas aplicações; contudo, para outras, torna-se necessário desenvolver métodos de fusão que previnam esta contaminação que é o ponto mais desfavorável deste processo, limitando extremamente a temperatura e o tempo de sobreaquecimento do metal líquido (geralmente 100°C acima do ponto de fusão) e o tempo de permanência do banho metálico no cadinho.

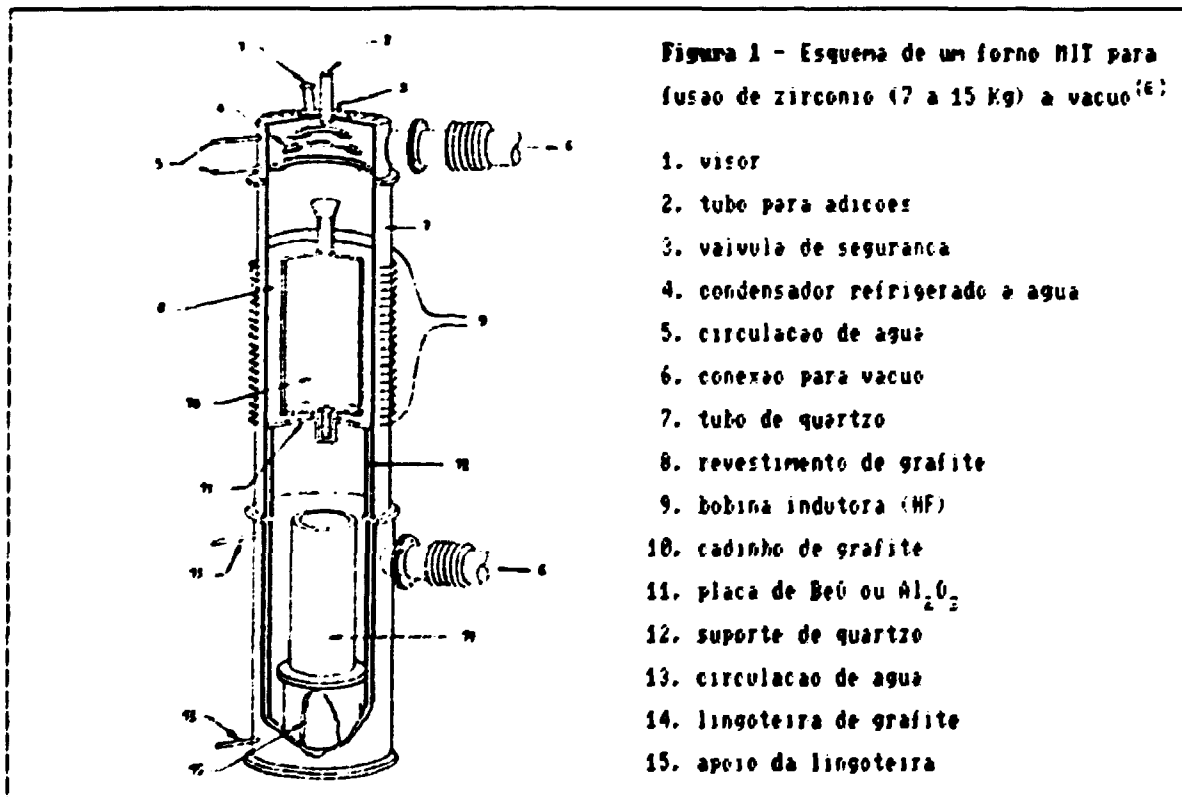
Os cadinhos devem ser desgaseificados a 1800°C com



finalidade de evitar a contaminação do banho metálico pelo hidrogênio e oxigênio infiltrados na grafite. Estes cadinhos devem ser usinados a partir de eletrodos de grafite muito compactos e de alta densidade; caso contrário, o zircônio líquido penetrará pelos poros podendo até atravessá-los.

O metal da carga no cadinho é aquecido pela bobina e desgaseificado a aproximadamente 1000°C sendo em seguida fundido rapidamente e vazado em uma lingoteira de cobre refrigerada a água ou de grafite.

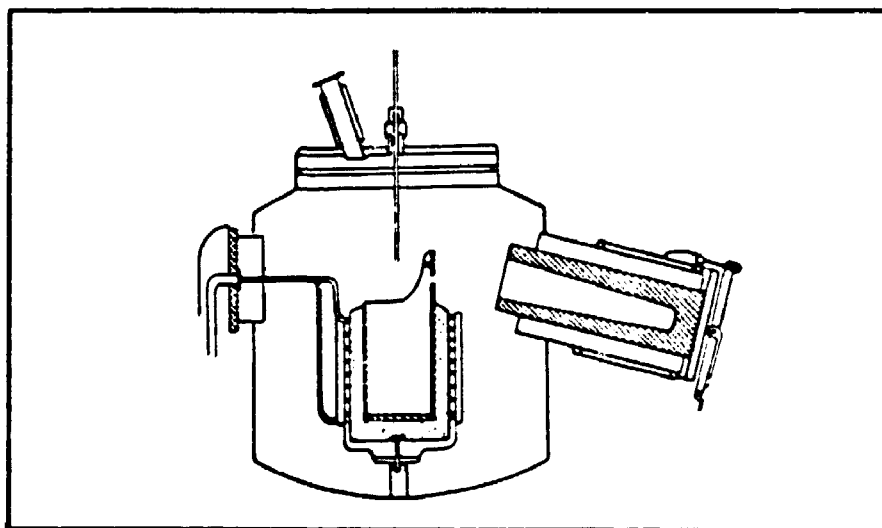
A fusão por indução é efetuada em um equipamento constituído de uma ou duas câmaras hermeticamente fechadas em cujo interior é posicionada uma bobina envolvendo o cadinho; na parte inferior posiciona-se a lingoteira de cobre refrigerada a água ou de grafite (Figura 1).



O metal é fundido de maneira que a parte inferior do cadinho se posicione numa zona mais fria, cerca de 100°C abaixo da temperatura da parte superior. A carga é fundida e só depois o material que obstrui o orifício de vazamento será fundido ocorrendo então o vazamento do banho líquido para a lingoteira. Como ilustração do processo, vale mencionar que este procedimento foi anteriormente adotado no Departamento de Metalurgia do IPEN, para a fusão e vazamento de urânio metálico no forno Stokes de indução a vácuo.

A fusão do zircônio por indução pode ser efetuada em equipamentos semelhantes ao ilustrado anteriormente, onde o vazamento se dá pela parte inferior do cadinho de grafite ou então processada em um forno a vácuo que permita o vazamento por basculação, estando neste caso, o indutor posicionado no interior do recinto que envolve o cadinho e a lingoteira (Figura 2).

O zircônio lingotado por basculação poderá ter diferenças na composição química ao longo do lingote, uma vez que este tipo de procedimento carregará para a lingoteira as impurezas de alto ponto de fusão que sobrenadam o banho metálico.



**Figura 2 - Forno de fusão a indução sob vácuo de 100 KH com vazamento basculante da National Lead Co (6)**

## 11.2. Fusão a arco

A fusão do zircônio a arco, utilizando moldes de cobre refrigerados a água pode ser efetuada por três métodos mais comumente utilizados na indústria e que são os seguintes :<sup>(8)</sup>

1. Fusão com eletrodo não consumível em atmosfera de gás inerte
2. Fusão com eletrodo consumível em atmosfera de gás inerte
3. Fusão com eletrodo consumível sob vácuo

Nesta seção é feita uma revisão breve sobre fusão a arco analisando as variantes possíveis no que concerne a atmosfera do recinto de fusão, material e características físicas dos eletrodos e particularidades do processo de fusão.

- 1- Fusão com eletrodo não consumível em atmosfera de gás inerte.
- 2- Fusão com eletrodo consumível sob vácuo

O procedimento designado por eletrodo não consumível provém do antigo processo implantado por Von Bolton em 1902 e aperfeiçoado por Kroll em 1949 que substituiu o óxido refratário anteriormente utilizado por um eletrodo de tungstênio e construindo um equipamento inteiramente metálico e estanque utilizado em escala industrial para a obtenção de titânio metálico, obtendo lingotes com diâmetro de 600mm e um peso de 2 toneladas. Em tamanho, estes lingotes equivalem aos de aço com 4,5 toneladas de peso.

O procedimento chamado de fusão com eletrodo consumível é aquele processo no qual o eletrodo é constituído pela própria carga de fusão, compactada previamente na forma de compactados cilíndricos que são soldados até obter-se o tamanho adequado de eletrodo. Este procedimento permite obter lingotes com diâmetros elevados e peso semelhante ao procedimento anterior.

### 11.2.1. Forno de eletrodo não consumível sob atmosfera de gás inerte

A fusão se realiza sob a ação de um arco aberto entre o eletrodo e uma porção de zircônio anteriormente fundido que é posicionado no fundo da lingoteira de cobre refrigerada a água. Este material de partida é fundido rapidamente e no banho metálico originado se adiciona pedaços de zircônio previamente britado em tamanhos adequados. Este procedimento é uma combinação da soldagem a arco em grande escala com um processo de solidificação contínua. Ao invés de se alimentar o banho líquido de um lingote em curso de solidificação com metal líquido, se alimenta com uma carga sólida que será fundida pelo arco<sup>(6)</sup>.

As características básicas do forno a arco de eletrodo não consumível contribuem positivamente para evitar os riscos de contaminação do zircônio. As principais características deste equipamento e seu efeito sobre o metal de zircônio fundido são em número de três :

1. Eletrodo refrigerado a água. A circulação de água através do eletrodo faz com que sua ponta se mantenha sempre à temperatura baixa minimizando a contaminação do banho metálico por material proveniente do eletrodo<sup>(9)</sup>. O eletrodo também é confeccionado com material que possui alta resistência ao calor, geralmente tungstênio com tório, e aos produtos que se desprendem da carga durante a fusão, neste caso o cloreto de magnésio e o magnésio, que são extremamente danosos, e que podem inviabilizar a utilização deste tipo de equipamento para a fusão do zircônio. Contudo, para a fusão de "crystal-bar" o eletrodo de tungstênio pode ser utilizado sem problemas<sup>(6)</sup>.
2. Uso de atmosfera de gás inerte com alta pureza. O hélio, o argônio ou combinações dos dois (geralmente 80% e 20%

respectivamente) são utilizados satisfatoriamente, protegendo e evitando a contaminação do metal por impurezas da atmosfera e principalmente mantendo o arco estável<sup>(B)</sup>. Esta mistura permite uma tensão de arco mais alta e fornece uma maior potência elétrica para uma dada corrente.

3. Cadinho de cobre refrigerado a água. O metal fundido no interior deste cadinho é obtido sem contaminação por material proveniente do mesmo<sup>(6,8)</sup>. Este fato representa uma grande vantagem em relação à utilização de cadinhos feitos de grafite ou com refratários que são atacados pelo zircônio e acabam por introduzir impurezas no metal que alteram as propriedades físicas e químicas do lingote de zircônio obtido.

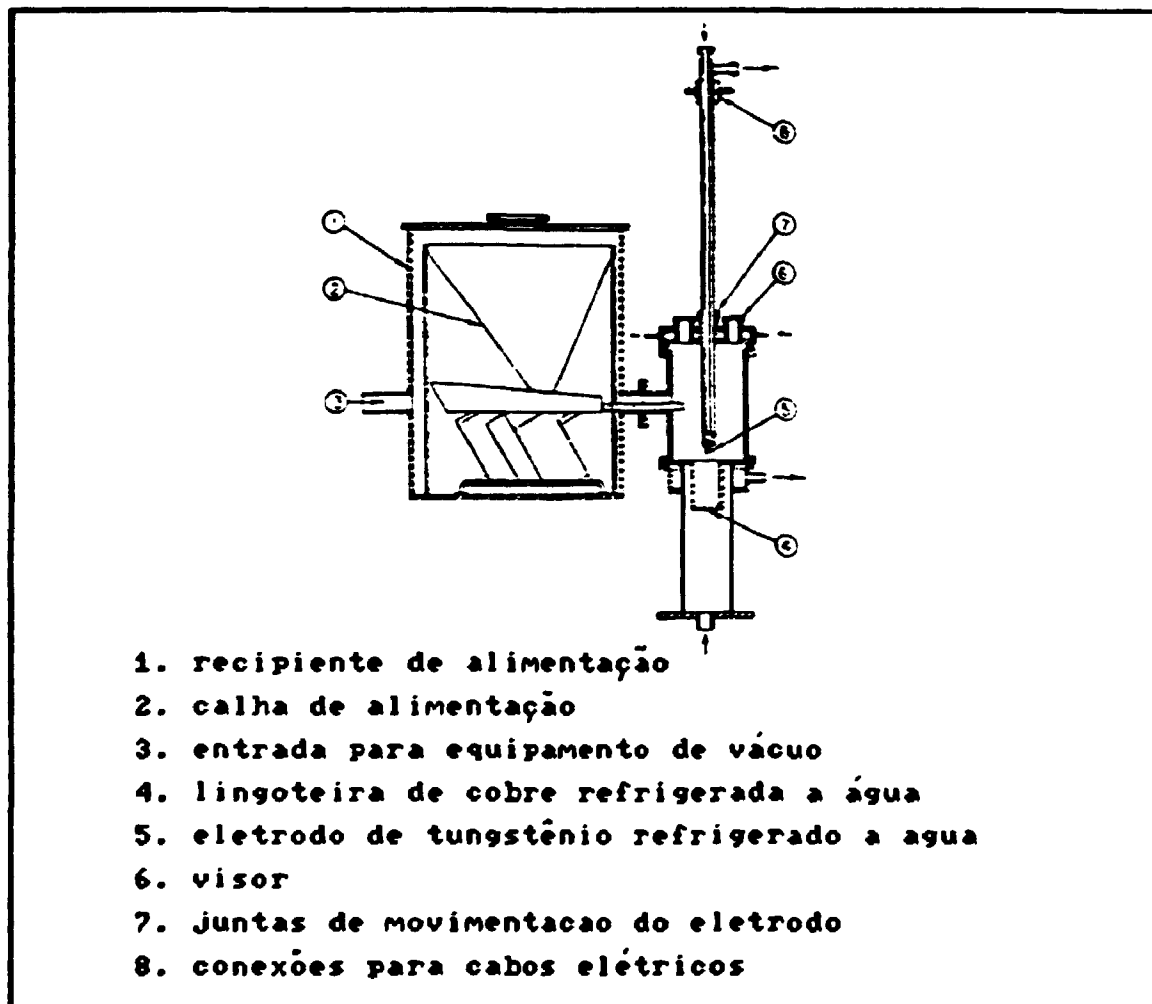
Um exemplo de equipamento para a fusão a arco com eletrodo não consumível está ilustrado na Figura 3.<sup>(E)</sup> A carga de fusão é constituída por zircônio em pedaços de 6 a 10 mm de comprimento colocados na caixa de alimentação. Esta caixa é dotada de um vibrador regulável cuja finalidade é levar estes pedaços até a região do arco onde serão fundidos.

A operação é iniciada evacuando-se o forno até que o mesmo atinja uma pressão de  $2,5 \times 10^{-2}$  mm Hg seguida de uma purgação com hélio. Novamente o forno é evacuado atingindo-se então uma pressão de  $5,0 \times 10^{-3}$  mm Hg considerada ideal para que a mistura gasosa para a fusão seja injetada no interior do forno até que a pressão se iguale à atmosférica. A mistura gasosa é composta por 80% de hélio e 20% de argônio e a pressão após sua injeção é mantida estática até o final da operação de fusão. Esta mistura, à pressão atmosférica mantém o arco também estável.

A altura do eletrodo é regulável para que o mesmo seja aproximado do "starter" dando início ao arco, que por sua vez é regulado pela distância entre o eletrodo e o banho fundido e pelo campo magnético aplicado sobre a carga a ser fundida que o impede de tocar o cadinho de cobre, evitando ainda a tendência que o

arco apresenta de desviar-se em direção ao vapor quente metálico o que faz com que a carga adicionada não seja rapidamente fundida<sup>(9)</sup>.

**Figura 3 -Forno de fusão a arco com eletrodo de tungstênio para a fusão de zircônio (U.S. Bureau of Mines, Albany)**



O processo de fusão a arco, como dito anteriormente, se assemelha a uma soldagem contínua. O banho metálico fundido tem uma profundidade que varia de 6,5 a 13 mm em um cadinho com 100mm de profundidade. A profundidade deste banho mantém-se constante e quando os pedaços moídos de metal frio são adicionados e em seguida fundidos, a parte imediatamente inferior do banho se

esfria. Dessa forma a maior parte do lingote, durante a fusão é sólida.

Durante a fusão, à medida que o lingote aumenta de comprimento, o eletrodo é erguido automaticamente pelo sistema de movimentação da lança, desde que o controlador de tensão elétrica do arco mantenha a voltagem elétrica num valor constante e conseqüentemente o comprimento do arco num valor pré-determinado (10). Terminada a fusão necessita-se de um acréscimo de 5 a 10 minutos para o completo resfriamento do lingote.

A fabricação de ligas exige cuidados especiais devido às dificuldades existentes de obter-se a homogeneidade química desejada ao longo do lingote, o que geralmente exige uma refusão do lingote ligado. Esta refusão normalmente é feita em fornos de eletrodo consumível.

Deve-se deixar claro finalmente que a fusão de esponja de Ti e de Zr em fornos a arco com gás inerte e eletrodo não consumível é limitada a esponjas com baixo teor de cloreto de magnésio porque a sua presença causa um fenômeno conhecido por "salpicamento" ( spattering ) do banho fundido sobre a ponta do eletrodo(11) . As gotas salpicadas sobre o eletrodo são contaminadas pelo tungstênio e precipitam-se novamente para o interior do banho na forma de inclusões com elevado ponto de fusão e muito duras, entretanto sua porcentagem no lingote é muito baixa, porém quando estas partículas estão concentradas em determinados pontos do lingote causarão falhas no mesmo(7).

#### II.2.1.1 Materiais constituintes da ponta do eletrodo

A principal característica de um material utilizado para a ponta do eletrodo é o seu elevado ponto de fusão, baixa pressão de vapor à temperatura de operação, alta condutividade térmica necessária para prevenir superaquecimento, alta condutividade

elétrica para conduzir a corrente necessária para a fusão e boa resistência mecânica à corrente de arco. Atualmente o único material conhecido que reúne estas características é o tungstênio puro e o tungstênio ligado com tória.

Diversos materiais foram estudados e desenvolvidos visando a sua utilização como eletrodo não consumível.

A grafite foi muito utilizada como ponta de eletrodos, mas a absorção de carbono pelo lingote é muito grande limitando a sua utilização nos casos em que se deseja obter um lingote muito puro. Entretanto é possível revestir a ponta do eletrodo de grafite com o mesmo metal a ser fundido, isto é, ao fundir Ti, devemos revestir a grafite com esse mesmo material. Por outro lado o revestimento de Ti não poderá ser utilizado com correntes acima de 1000 Amperes, mas o tungstênio facilmente suportará esta elevada corrente. A grafite revestida de Zr provavelmente terá a mesma limitação apresentada quando revestida por Ti<sup>(9)</sup>.

O tungstênio e o tungstênio ligado por ThO<sub>2</sub> em teores variáveis de 1 a 2% são utilizados satisfatoriamente na fusão do zircônio. Tais eletrodos não apresentam diferenças entre si quando operando à corrente de 1100 Amperes a 50 V. Entretanto, alguns operadores de fornos a arco com eletrodos não consumíveis afirmam que há menos perdas nos eletrodos de tungstênio quando os mesmos são ligados com tória; mas esta não é uma opinião geral. As pontas dos eletrodos não consumíveis possuem um diâmetro situado na faixa de 8 a 19 mm e 19 a 44,5 mm de comprimento e são geralmente presas num suporte refrigerado a água e, comumente conhecido por embolo do eletrodo, através de parafusos.



## II.2.2.Fusão a arco com eletrodo consumível

A primeira aplicação do forno de fusão a arco com eletrodo consumível ocorreu em 1937 quando se produziram lingotes de aço ligado de alta qualidade. Com o crescente interesse pela utilização do titânio e do zircônio, a partir da metade do século XX, decidiu-se por utilizar este procedimento de fusão para a obtenção de lingotes destes dois metais que, quando fundidos em fornos de indução ou a arco com eletrodo não consumível eram contaminados pelo carbono proveniente do cadinho e lingoteira e pelo tungstênio do eletrodo.

Na fusão com eletrodo consumível o metal pode ser fundido sob atmosfera de gases inertes ou mais recentemente, sob pressão reduzida, com arco de corrente contínua formado entre o eletrodo e o banho de metal líquido, utilizando cadinho de cobre resfriado a água.

O forno de fusão a arco com eletrodo consumível depende dos seguintes pontos para o seu bom funcionamento e otimização da operação<sup>(9)</sup>:

- a. dos eletrodos que devem ser fornecidos à lingoteira continuamente sem interrupção do arco até que um lingote de dimensões pré-estabelecidas seja obtido ;
- b. de um molde ou lingoteira refrigerada a água, e
- c. de um mecanismo para a alimentação uniforme de elementos de liga, quando necessário, à uma taxa constante para obter um lingote com a composição química desejada .

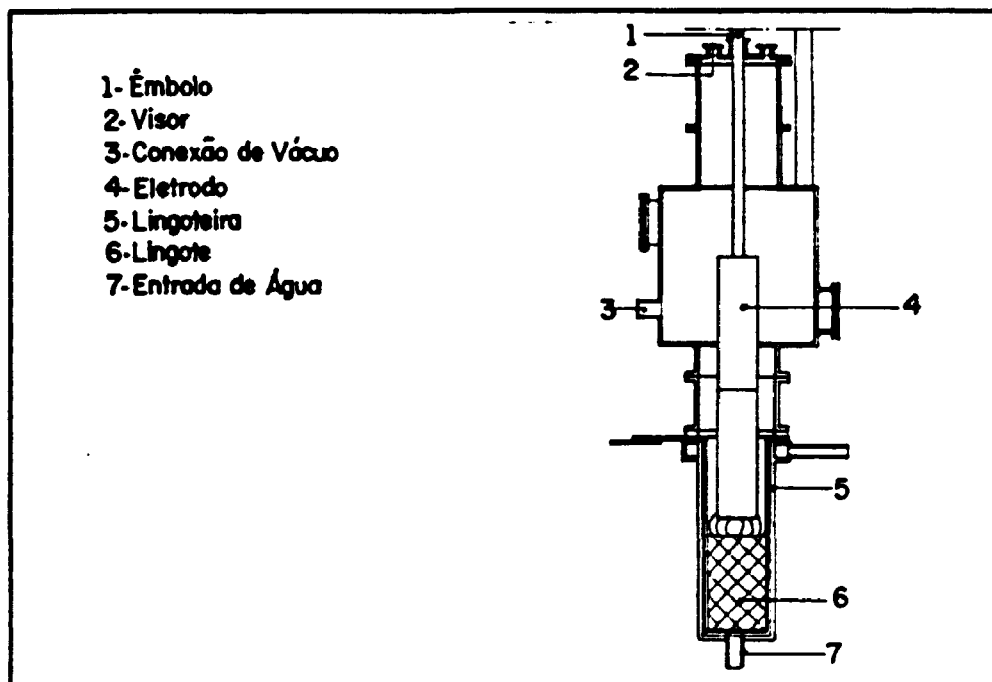
Os principais detalhes envolvidos na construção e nas técnicas de operação deste procedimento de fusão serão estudados a seguir sob estes três principais aspectos.

Existem inúmeras variações de fornos desenvolvidos ao longo dos anos e fartamente descritos na literatura (6,7,8,9,10,12), apresentando entre si diferenças quanto às dimensões do

equipamento, eletrodo, lingoteira, atmosfera utilizada (gás inerte ou vácuo), controles do arco, acessórios para adição de ligas e estabilização do arco e diferenças na forma de alimentação do eletrodo ao arco.

Esquemáticamente o forno de fusão a arco com eletrodo consumível está representado na figura 4. <sup>(12)</sup> Industrialmente este

**Figura 4 - Esquema de forno de fusão a arco com eletrodo consumível a vácuo**



equipamento de fusão é designado pela sigla VAR, proveniente de Vacuum Arc Remelting e consiste de uma câmara de vácuo na qual está inserido um cadinho de cobre refrigerado a água e que é ligado a um dos polos da fonte de corrente contínua. Um êmbolo passa pela parte superior da câmara através de um ou de vários selos de isolamento para o vácuo; este êmbolo está ligado ao outro polo da fonte. A parte inferior deste êmbolo, situada permanentemente no interior da câmara de vácuo, possui o grampo fixador do eletrodo, que prende um dispositivo no qual o eletrodo

é soldado in situ, permitindo assim a maior utilização do material do eletrodo e também o seu perfeito alinhamento. O eletrodo é o anodo (-) e o lingote o catodo (+) do sistema.

O sistema é evacuado após o carregamento do eletrodo e de uma carga inicial de partida, até uma pressão da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  mm Hg, então um arco elétrico é estabelecido entre o eletrodo e a carga inicial posicionada no fundo do cadinho. Tão logo que uma certa quantidade de metal esteja fundida, a corrente elétrica é gradualmente aumentada, até que a corrente de operação seja atingida; o eletrodo é gradualmente consumido, formando um lingote no cadinho. Após a fusão de todo o comprimento útil do eletrodo, a corrente elétrica é gradualmente reduzida ou em vários estágios com a finalidade de produzir um efeito de aquecimento de topo; com este procedimento de operação, as cavidades de contração serão minimizadas<sup>(13)</sup>.

Completada a etapa de fusão, o lingote é deixado resfriando dentro do forno e somente após o mesmo estar bem frio é que o forno é aberto e o lingote removido ou então um novo eletrodo é soldado (preso) ao êmbolo com o objetivo de promover uma fusão sobre o primeiro lingote, aumentando assim o tamanho do lingote de primeira fusão.

Os lingotes de primeira fusão devem sofrer o corte das suas extremidades, topo e base, aplainando-as a seguir para a soldagem que é feita dentro do próprio VAR imediatamente anterior à refusão.

A refusão tem por finalidade assegurar um grau aceitável de homogeneidade química no lingote.

### **II.2.2.1. Detalhes de construção e operação do forno de eletrodo consumível**

#### **II.2.2.1.1. Lingoteira**

Devido à alta reatividade do zircônio fundido com os materiais convencionais utilizados na confecção de cadinhos e lingoteiras, torna-se necessário não somente selecionar um material adequado para contê-lo no estado líquido como também utilizar procedimentos de fusão apropriados ao zircônio.

Vários materiais refratários já foram utilizados e testados ao longo dos anos, apresentando resultados variáveis<sup>(14)</sup>.

A lingoteira utilizada no processo de fusão a arco com eletrodo consumível é construída com tubos de cobre com dimensões adequadas à câmara de refrigeração do forno.

A elevada condutividade térmica do cobre faz com que o zircônio líquido, em contato com a lingoteira, esfrie-se muito rápido, impedindo-o de se ligar ao cobre; como consequência dessa rápida dissipação de calor, cria-se uma interface metálica sólida e fina que se destaca da parede da lingoteira, havendo então entre ambos um "gap" ou espaço anular; forma-se então um cadinho interno à lingoteira que servirá para conter o zircônio líquido, contribuindo ainda para proteger o cobre de algum efeito danoso causado pelo zircônio<sup>(15,16)</sup>.

#### **II.2.2.1.2. O eletrodo**

A carga de fusão no procedimento de fusão a arco com eletrodo consumível é composta por um eletrodo com comprimento e diâmetro compatível com a lingoteira e o equipamento disponível para a fusão; além disso, suas características superficiais,

físicas e químicas devem ser as mais adequadas possíveis à fusão, uma vez que a qualidade do lingote está intimamente ligada à qualidade do eletrodo. Pode-se dizer então que a primeira etapa da fabricação do eletrodo consiste da seleção e preparo dos materiais que serão utilizados para formá-lo. Estes materiais podem estar na forma de esponjas em pedaços, cavacos de usinagem, sucatas ou barras quando se tratar de refusão.

Três etapas são necessárias à fabricação do eletrodo :

- a. preparo da matéria prima
- b. compactação
- c. soldagem

#### a. Preparo da matéria prima

O preparo da esponja de zircônio deve ser iniciado tão logo ela seja removida do vaso de reação, levando-a para um britador onde deverá ser moída em pedaços de tamanho compatível com a matriz de compactação disponível.

Os pedaços moídos se não forem levados em seguida para a compactação, deverão ser acondicionados em ambiente seco, livre de umidade. O acondicionamento adequado se torna necessário devido à presença de cloretos na esponja que não foram removidos pela operação de destilação. Estes cloretos são higroscópicos e se hidratam rapidamente (17,18).

#### b. Compactação da esponja

Após a limpeza da esponja ela deve ser classificada em lotes de acordo com sua composição química e tamanho granulométrico. Dependendo da composição química desejada no lingote, mistura-se

elementos de liga a estes lotes; pode-se também adicionar a estes lotes, material proveniente da usinagem após limpeza.

A mistura obtida é então carregada em moldes ou matrizes e compactada em prensa convencional semelhante às utilizadas em metalurgia do pó.

A pressão de compactação é definida empiricamente testando-se várias composições granulométricas e selecionando-se qual é a que permite obter o compactado desejado (19). Porém existe uma relação matemática entre tamanho, densidade e pressão de compactação já documentada (20).

### c. Soldagem dos eletrodos

A soldagem dos compactados para formar o eletrodo pode ser feita por vários métodos, tais como feixe eletrônico, TIG, MIG ou pelo aquecimento resistivo (19) utilizando-se uma atmosfera protetora de gás inerte, contudo, quando se deseja uma qualidade elevada do lingote, esta soldagem poderá ser efetuada sob vácuo assegurando dessa maneira a isenção de qualquer contaminação da solda (16).

Os lingotes de primeira fusão podem ser unidos e originar um eletrodo com maior comprimento e maior diâmetro com a finalidade de obter um lingote de segunda fusão com dimensões maiores que o anterior.

A preparação do eletrodo para a primeira fusão, englobando as etapas de compactação e principalmente a soldagem tanto do eletrodo de primeira fusão como também os das fusões seguintes é a principal e maior limitação da fusão a arco com eletrodo consumível.

### II.2.2.1.3. Pressão

Uma das principais vantagens da fusão a arco com eletrodo consumível é que ela pode ser realizada sob vácuo, sem a utilização de qualquer quantidade de gás inerte. Lingotes obtidos por este procedimento de fusão não apresentarão bolhas internas provenientes da retenção de gases inertes (Ar e He) durante a solidificação do metal e, portanto, a contaminação gasosa do metal é mantida ao seu nível mais baixo possível permitindo obter-se valores de dureza mais baixos. Por exemplo, fundindo esponja de titânio Kroll do melhor grau obteve-se níveis de dureza Brinell entre 95 e 105, com somente 0,0018% de H<sup>(12)</sup>, enquanto que com o mesmo material mas operando sob argônio os valores obtidos foram de 110 a 120 de dureza Brinell e uma contaminação de 0,01% em peso de hidrogênio<sup>(21,8)</sup>. Na fusão a vácuo a dureza do produto depende somente da qualidade da esponja utilizada.

Estabelecer uma pressão ideal para a fusão, generalizada para todos os fornos é impossível, mas a prática mostra que o vácuo ideal na câmara do forno deve ser da ordem de  $10^{-2}$  mm Hg<sup>(21,22,23)</sup>. Pode-se afirmar apenas que a pressão adotada nunca poderá ser menor que a pressão de vapor do metal fundido, no caso do titânio fundido a pressão nunca poderá ser menor que a sua pressão de vapor que é 3,5 u<sup>(24)</sup> e no caso do zircônio a pressão mínima será de 1,5u aproximadamente.

### II.2.2.1.4. Adição de elementos de ligas

A adição de elementos de ligas aos lingotes de titânio e zircônio apresenta um sério problema que é assegurar um mínimo de segregação e de perdas na fusão<sup>(25)</sup>.

Para a produção das ligas Zircaloy, as principais à base de zircônio, pode-se empregar três métodos de adição :

**a. Compactação**

Um arame de estanho é incorporado à esponja antes da compactação. Devido ao baixo ponto de fusão do estanho, adota-se grandes quantidades deste material para compensar a perda que ocorre. Esta técnica é mais adequada para materiais com alto ponto de fusão.

**b. Arame de estanho**

O arame é adicionado ao banho à uma velocidade proporcional à velocidade de alimentação do eletrodo. O lingote obtido por este método apresenta regiões com alta concentração de estanho devido a grandes pedaços de estanho ou de compostos Zr-Sn que descem para o interior do banho e se solidificam antes de se misturarem completamente ao zircônio. Esta técnica deve ser utilizada em conjunto com a agitação magnética ou então efetuando-se a refusão do lingote.

**c. Pastilhas**

As pastilhas são adicionadas em uma cadência regulada de acordo com a velocidade de fusão do lingote. Este método permite alcançar a melhor homogeneidade do lingote e se for adotado em conjunto com a agitação magnética e a dupla fusão, os lingotes estarão dentro das mais rígidas especificações.



### **II.2.2.1.5. Bobina de agitação**

Para homogeneizar o banho de metal fundido e também prevenir a formação de grandes grãos colunares, alguns fornos são equipados com uma bobina solenóide<sup>(26)</sup>, posicionada ao redor da lingoteira. Através da bobina flui corrente contínua que cria um campo magnético paralelo ao eixo da lingoteira.

Normalmente chamadas de "bobina de agitação" (26,27,28), a sua principal função é a de promover um controle do arco, através do campo magnético por elas gerado.

As bobinas de agitação ou de controle magnético podem ser de dois tipos<sup>(27)</sup>:

1. Permanentemente fixas; são montadas ao redor da câmara de água que contém a lingoteira, estendendo-se em toda a sua altura
2. Curta com movimentação vertical; são desenhadas para atuar somente na zona do arco elétrico e na parte superior do banho metálico. Este tipo de bobina é erguido continuamente, acompanhando o crescimento na altura do lingote.

### **II.2.2.1.6. Fornecimento de energia**

A energia necessária para a fusão a arco com eletrodo consumível ou eletrodo não consumível pode ser fornecida por geradores ou retificadores de solda. Normalmente para o processo de fusão a arco com eletrodo consumível utiliza-se para a fusão do zircônio e titânio uma fonte de corrente contínua de polaridade direta (eletrodo negativo).

Para facilitar a abertura do arco, pode-se utilizar faiscadores de alta frequência semelhantes aos utilizados em processos de soldagem para abrir o arco, permitindo obtê-lo sem a

necessidade de fazer tocar o eletrodo no fundo da lingoteira, o que pode causar-lhe algumas marcas ou então grudá-los um ao outro.

### 11.3. Fusão a arco sobre crosta protetora (Skull Melting)

A última categoria de fornos convencionais, que são utilizados para fundir o zircônio, corresponde aos equipamentos empregados no procedimento designado por "skull melting" e que utilizam o princípio da auto-proteção.

Esta técnica permite a fusão do metal sobre uma camada espessa, solidificada, do mesmo material e que impede a contaminação desse banho. Esta camada é mantida controlando-se a potência fornecida ao banho e as perdas térmicas que ocorrem através desta camada. A formação da camada protetora e a sua estabilidade são favorecidas pela baixa condutividade térmica do zircônio<sup>(4)</sup>.

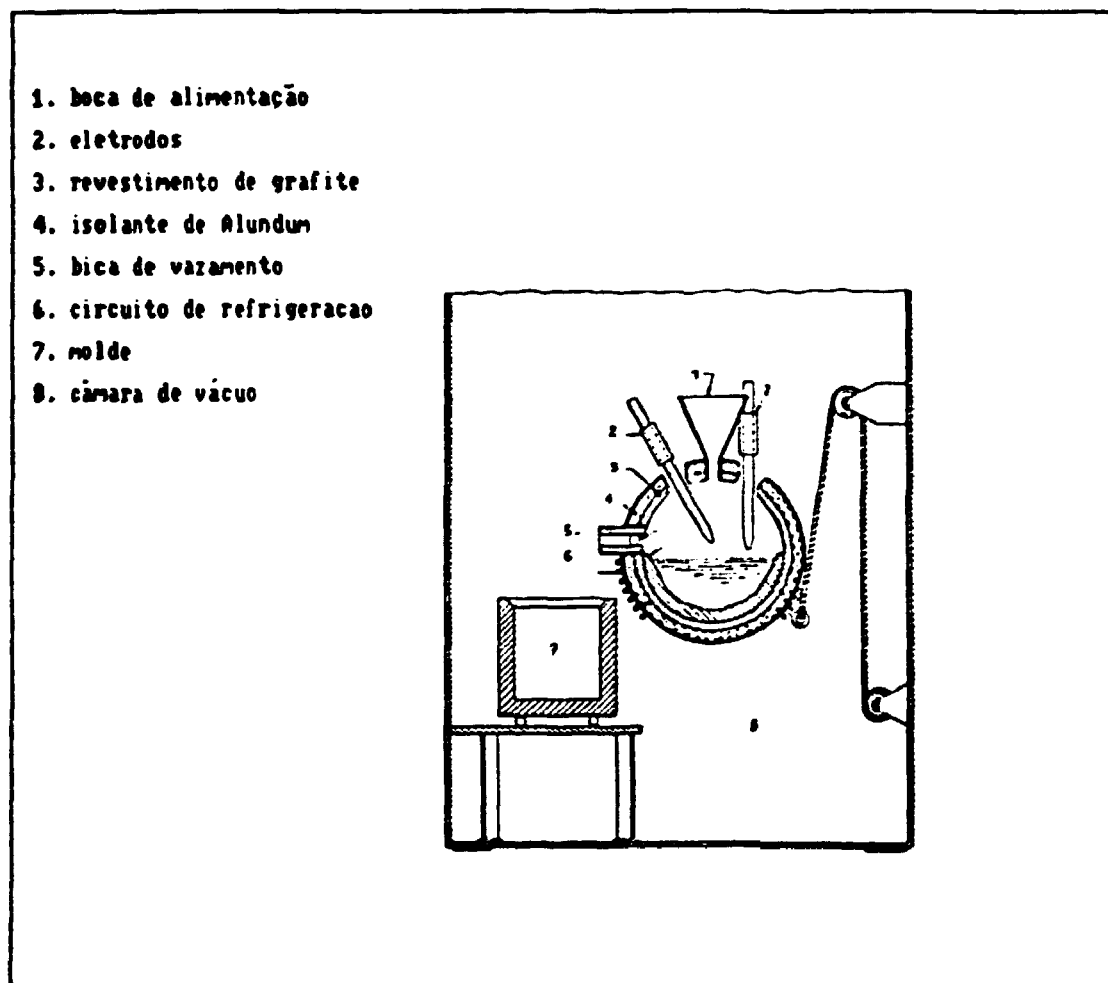
Em princípio, todos os fornos a arco sob vácuo, dotados de cadinho / lingoteira refrigerada a água podem ser considerados como fornos do tipo "skull melting", pois como vimos anteriormente, o metal em contato com as paredes frias do molde se solidifica rapidamente, formando uma capa fina entre o molde e o banho metálico; mas não se pode considerar os fornos do tipo "skull melting" como sendo fornos com cadinho / lingoteira fria, pois o recipiente que contém a carga líquida neste processo pode ser mantido a altas temperaturas durante o desenvolvimento da fusão e ser de cobre ou ferro revestido por refratários cerâmicos ou de grafite.

Os fornos do tipo "skull melting" (figura 5)<sup>(6)</sup> operam sob vácuo em cuja câmara se encontra também a lingoteira ou molde, com eletrodos consumíveis, não consumíveis ou então utilizando uma combinação entre estes dois tipos de eletrodos. Normalmente a combinação adotada é utilizar um ou dois eletrodos não

consumíveis em conjunto com um eletrodo consumível (21) .  
Empregando-se eletrodos não consumíveis a pressão deverá ser superior a 10 mm Hg.

Estes fornos permitem a fusão de pedaços de qualquer tamanho e o vazamento, feito em lingoteiras ou em moldes com formas

Figura 5 - Esquema de um forno de fusão do tipo "skull melting" com vazamento basculante, fechado inteiramente em câmara de vácuo. O aquecimento é por arco elétrico.



complexas é feito pelo fundo ou por basculamento, já que 80% da carga é mantido no estado líquido pelo efeito do intenso arco elétrico (29).

As desvantagens que o processo "skull melting" traz são

relativas ao seu alto custo e também devidas à fabricação de lingotes onde existe uma acentuada formação de rechupes implicando num grande descarte após sua estripagem, existindo ainda um grau mais elevado de segregação. Uma vez formada a camada de proteção, com determinada composição química, não será conveniente utilizar uma carga de fusão cuja composição química não seja semelhante ou então próxima à desta camada, pois o resultado de análise química do lingote poderá ser diferente do esperado.

#### II.4. Nova Tecnologia

No ano de 1980, produziram-se nos Estados Unidos da América, 42.000 toneladas de lingotes de titânio; 27.000 toneladas destes lingotes foram transformados em produtos laminados ou forjados, 5% foram utilizados na fabricação de tubos e 1% foi destinado à indústria de fundição<sup>(30)</sup>.

Grandes esforços foram feitos para reduzir a perda que a transformação em produtos semi-acabados desta grande quantidade de lingotes acarretava. Deu-se ênfase à recuperação do refugo, constituído de aparas ou cavacos do processo de usinagem e também de extremidades de tarugos e barras descartadas pela conformação mecânica, o que levou ao desenvolvimento e aperfeiçoamento da tecnologia de fusão.

O refugo de grande volume não apresentava grande problema na recuperação devido às suas características físicas permitirem a sua classificação, limpeza e incorporação em um eletrodo consumível. As aparas de torno, entretanto, tornam o processo de reciclagem muito mais difícil devido a apresentarem partículas refratárias ou pedaços minúsculos das ferramentas de corte e usinagem<sup>(31)</sup>. Durante a fusão destas aparas de usinagem, as partículas refratárias não eram removidas e permaneciam no banho

metálico incorporando-se ao lingote; outro problema era relativo à oxidação superficial que boa parte das aparas apresentam, formando um óxido de elevado ponto de fusão que permanece sólido no banho metálico exigindo para a sua fusão o emprego de altas correntes. Para resolver estes e outros problemas relacionados com a fusão, vários equipamentos foram desenvolvidos para a recuperação de refugos de titânio.

Como os processos convencionais utilizados para obter produtos satisfatórios de titânio podem ser adotados também para produzir produtos de zircônio da mais alta qualidade, apresenta-se a seguir algumas destas novas técnicas de fusão com desenvolvimento ainda recente.

#### 11.4.1. Fusão por escória eletrocondutora (electroslag melting)

A técnica de fusão em "electroslag" tem sido utilizada com grande sucesso para produzir lingotes com elevada qualidade de aços especiais e superligas já há muitos anos. O processo é considerado como uma alternativa, em alguns casos, para fundir metais reativos e refratários possíveis de serem fundidos pelas técnicas de fusão por indução ou por eletrodo consumível.

A fusão por "electroslag" é processada no interior de um cadinho de cobre refrigerado a água e um fluxo protetor adequado envolve a parte inferior do eletrodo a ser fundido e a parte superior do banho metálico. O eletrodo é fundido a resistência no interior do fluxo, onde é possível promover-se algum refino. Utiliza-se corrente alternada ou contínua para o aquecimento do eletrodo cuja fabricação é semelhante à fabricação do eletrodo para o procedimento de fusão com eletrodo consumível. Diversas formas de lingotes podem ser obtidas continuamente, inclusive seções redondas, retangulares e ocas.

O processo foi aplicado na fusão de zircônio<sup>(32)</sup> e titânio<sup>(27)</sup> pelo U.S. Bureau of Mines. O fluxo era composto por

$\text{CaF}_2$  ou  $\text{LaF}_3$  carregado no cadinho e ao redor do eletrodo antes do fechamento e evacuação do forno. A fusão inicia-se com o fornecimento lento da corrente necessária para fundir o fluxo e aumentando-a a seguir até o valor necessário para promover a fusão do eletrodo. Emprega-se hélio para preencher o forno com 1/3 atm ou então para varrê-lo à esta mesma pressão.

Comparando-se os lingotes obtidos pela fusão em "electroslag" e os obtidos em forno a arco sob vácuo observou-se que os primeiros apresentavam um nível de pureza inferior aos obtidos pelo segundo método. Esta diferença era devida à absorção de fluxo  $\text{CaF}_2$  pelo banho metálico, impossibilidade de remover com eficiência as impurezas voláteis como o hidrogênio e o magnésio através do fluxo. Estas características apresentadas pela análise química do lingote aliada à necessidade de prover o forno de uma atmosfera inerte tornam o processo "electroslag" oneroso para a fusão do zircônio e titânio, desencorajando o seu uso para estes metais e suas ligas. Entretanto, na União Soviética adota-se a fusão em "electroslag" para fabricar lingotes de titânio que são laminados imediatamente após a solidificação<sup>(32)</sup>.

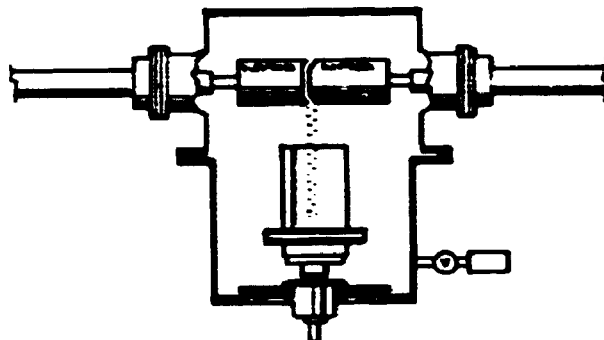
#### II.4.2. Fusão pelo processo VADER

O processo VADER (Vacuum Arc Electrode Remelting) foi desenvolvido e patenteado pela Special Metals Corporation<sup>(33)</sup>. Um esquema do processo está mostrado na figura 6<sup>(34)</sup>.

No processo VADER, dois eletrodos consumíveis são aproximados horizontalmente um do outro, abrindo-se então um arco elétrico entre ambos. Este arco elétrico promoverá a fusão das extremidades dos eletrodos na região externa ao arco de maneira contínua e uniforme. O metal fundido goteja para o interior de um molde estático ou rotativo localizado abaixo dos eletrodos. O metal goteja a partir das faces dos eletrodos tão

logo estas se tornem suficientemente liquidas para formarem gotas e então caírem. Este é um processo de fusão auto-controlado, pois a composição do material do eletrodo e a força da gravidade fazem com que o metal líquido escorra das faces do eletrodos sempre à mesma temperatura.

Figura 6 - Esquema de fusão de forno de fusão VADER

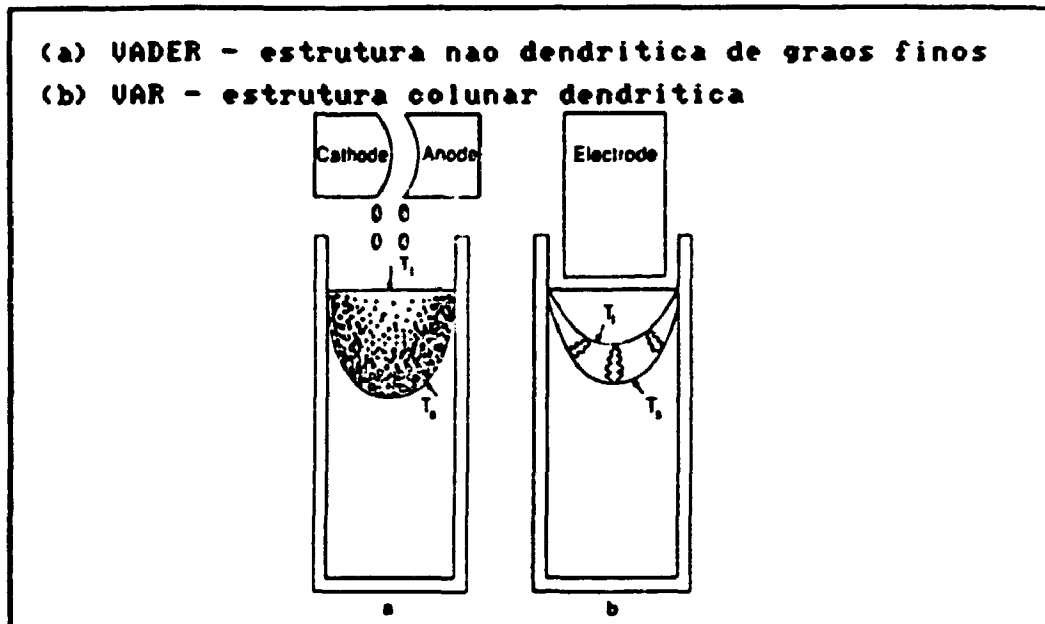


Medidas de temperatura destas gotas ao caírem, mostraram que as mesmas estavam à uma temperatura levemente inferior à da temperatura de liquidus da liga.

O processo VADER ainda não se encontra suficientemente desenvolvido para ser utilizado em escala industrial mas comparando-o com o processo VAR convencional, ele apresenta as seguintes vantagens<sup>(34)</sup>:

1. O líquido é muito viscoso por conter consideráveis quantidades de núcleos sólidos que favorecem a obtenção de grãos finos, enquanto que os lingotes obtidos por VAR possuem estrutura colunar dendrítica (figura 7)<sup>(36)</sup>.

**Figura 7 - Esquema de características de transferência de calor e estrutura de lingotes**



2. O arco elétrico é localizado acima do material fundido no cadinho, portanto, os efeitos eletromagnéticos são minimizados.
3. Ao contrário do que ocorre no VAR, não há materiais condensados na parede do molde e que podem causar defeitos superficiais ou internos no lingote se forem absorvidos pelo banho metálico.
4. O processo VADER permite uma economia de energia de cerca de 50% da energia utilizada no processo VAR<sup>(35)</sup>.
5. O tamanho de grão obtido no processo VADER, segundo ASTM, é de 4 a 8 e são equiaxiais por natureza. O processo é considerado de muita utilidade na fusão de materiais altamente ligados que são processados como pós prensados a quente isostaticamente ou



então extrudados.

6. Os lingotes são sensíveis à inspeção ultrasônica por possuírem uma estrutura uniforme de grãos finos<sup>(37)</sup>.

#### II.4.3. Fusão por feixe eletrônico (Electron-Beam)

O forno Electron-Beam consiste basicamente de um ou mais catodos quentes de tungstênio, os quais emitem um feixe de elétrons que constitui a fonte de energia necessária à fusão do metal. O calor necessário à fusão do metal é resultado da conversão da energia cinética dos elétrons fortemente acelerados (10.000 a 50.000 V) que colidem com o material<sup>(38)</sup>.

O metal a ser fundido pode estar na forma de um eletrodo consumível ou na forma granular. O metal introduzido no recinto de fusão é desgaseificado; os contaminantes de alta e baixa densidade são retirados na escória semi-sólida que sobrenada o banho e que se forma na soleira de fusão, porém o refino é promovido principalmente pela evaporação dos elementos de alta pressão de vapor. O metal líquido é vazado continuamente num molde de cobre refrigerado a água. O feixe eletrônico varre a área de fusão sobre a soleira e o metal já vazado na lingoteira com a finalidade de promover uma boa fusão e obter um lingote isento de defeitos.

Este processo é o mais exigente em termos de vácuo, exigindo que a operação seja efetuada à pressões da ordem de  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg<sup>(39)</sup>, conseguida com o uso de bombas turbo-moleculares.

A tecnologia de fusão por feixe eletrônico é largamente empregada na produção de lingotes de tântalo e nióbio com pesos que vão desde 100 a 2.500 Kg utilizando potência do feixe eletrônico de 300, 800 e 1600 KW<sup>(40)</sup>. Uma das vantagens do

processo de fusão por feixe eletrônico é a possibilidade de reciclar e refinar grandes quantidades de aparas de titânio e zircônio<sup>(41,42)</sup>, sendo que apenas uma fusão será necessária para obter um lingote não-ligado com os requisitos exigidos.

As principais desvantagens do processo de fusão por feixe eletrônico relacionam-se ao alto investimento necessário à implantação (aquisição, instalação) do equipamento e na perda por volatilização de um grande número de elementos de ligas sob as baixas pressões necessárias ao processo<sup>(43)</sup> e também à dificuldade de fundir, às baixas pressões necessárias, esponja de zircônio e titânio que normalmente contém grandes quantidades de gases<sup>(27)</sup>.

#### II.4.4. Fusão por arco de plasma (Plasma arc melting )

Os equipamentos de fusão por arco de plasma permitem a sua utilização a elevados níveis de energia e são construídos com diversos arranjos internos, dotando-se a câmara de fusão de uma ou mais tochas, soleira de fusão e, lingoteira e cadinho refrigerados a água.

O arco de plasma é mais estável do que o arco sob vácuo e o seu uso é permitido numa ampla faixa de pressão. Estas características tornam o arco de plasma possível de ser utilizado na fusão de granulados e aparas de titânio e zircônio em soleiras.

A fusão por arco de plasma em soleira é adotada e muito útil para remover inclusões não metálicas presentes em ligas de titânio<sup>(40)</sup>. As inclusões de baixa densidade flutuam sobre a superfície do banho na soleira e são dissociadas pelo feixe de plasma ou então são retidas por uma barreira mecânica; as inclusões de alta densidade são depositadas no fundo da soleira e são incorporadas pela crosta (skull).

Vários fornos de fusão a arco de plasma foram desenhados para refundir lingotes mas apresentaram-se economicamente inviáveis quando comparados com os equipamentos convencionais de fusão a arco<sup>(44)</sup>.

Os lingotes obtidos possuem boas características superficiais, pouca porosidade devido à contração de solidificação e pequena ou nenhuma segregação; estas características do lingote são devidas ao fato da fusão, homogeneização e purificação serem separados do processo de solidificação que ocorre no molde / lingoteira removível ; a estrutura de solidificação do lingote pode ser otimizada controlando-se a taxa de fusão e o insumo de energia da tocha de plasma que incide sobre o molde<sup>(45)</sup>.

A perda de elementos de liga por evaporação é muito baixa devido ao processo permitir a adoção de uma ampla faixa de pressão ; a remoção do hidrogênio e dos cloretos presentes na esponja de titânio pode ser alcançada operando à pressões convenientes.

Muitos fornos empregam unidades de corrente contínua, mas para altos níveis de potência, as unidades de corrente alternada<sup>(46,47)</sup> são mais adequadas.

O processo de fusão por feixe eletrônico e o por arco de plasma possuem muitos pontos em comum, sendo que o primeiro possui equipamentos mais desenvolvidos e requerem baixas pressões de operação e voltagens mais altas.

## CAPITULO III - MATERIAIS E METODOS

### III.1 - Matérias Primas

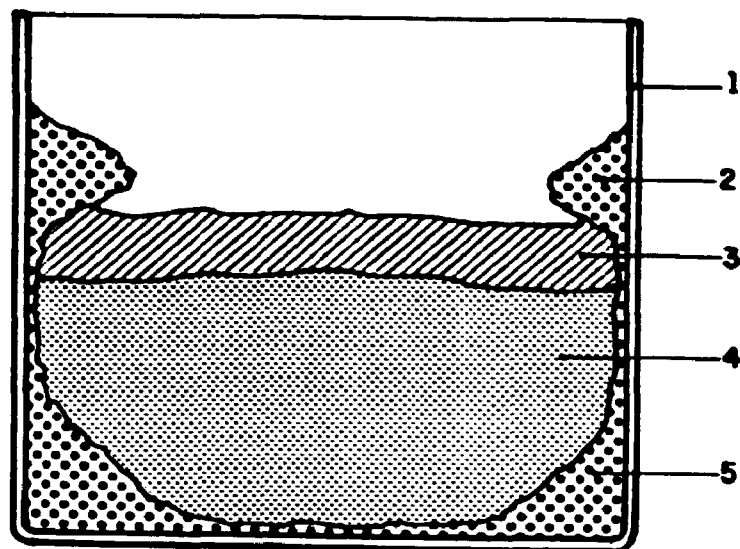
#### III.1.1 - Esponja de Zircônio

A esponja de zircônio utilizada neste trabalho é de procedência nacional, obtida no Departamento de Metalurgia do IPEN. Este material foi produzido pelo processo Kroll, baseado na redução do tetracloreto de zircônio pelo magnésio; apresenta-se como uma esponja muito porosa, com variações de densidade conforme a posição que suas parcelas ocupam no cadinho de redução como mostrado na tabela 4 e na Figura 8, escória retida em sua superfície e conforme os teores apresentados na Tabela 5 sendo que estas impurezas possuem concentração também variável ao longo da esponja.

| Tipos de esponja de zirconio | Posicao no cadinho de reducao | Faixa percentual (%) |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| alta densidade               | parte inferior                | 10 - 20              |
| alta densidade               | parte lateral                 | 60 - 70              |
| baixa densidade              | parte lateral                 | 15 - 25              |

**Tabela 4 - Tipos de esponja de zirconio e faixa percentual conforme posicao no cadinho**

**Figura 8 - Desenho esquemático apresentando uma distribuição típica do Mg e produtos da redução no cadinho**



- 1-Cadinho de Redução
- 2-Zircônio Esponja de baixa densidade
- 3-Magnésio
- 4-Cloreto de Magnésio
- 5-Zircônio Esponja de alta densidade

As medidas apresentadas na Tabela 5 foram tomadas utilizando-se técnicas de fluorescência de raios-X, espectrografia ótica e Evolograph.

Apresenta-se na Figura 9, uma fotografia da esponja de zircônio no estado como recebido; pode-se observar a heterogeneidade do aspecto físico da amostra que apresenta regiões densas e outras muito porosas.

| Elemento | Esponja (ppm)     |                  |                     |                 |
|----------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|
|          | parte porosa (20) | parte densa (70) | parte do fundo (10) | media ponderada |
| B        | 10                | 10               | 10                  | 10              |
| P        | < 40              | < 40             | 40                  | < 40            |
| Fe       | < 20              | 190              | 1380                | 275             |
| Cr       | 90                | 180              | 440                 | 188             |
| Ni       | 200               | 240              | 490                 | 257             |
| Zn       | < 20              | < 20             | < 20                | < 20            |
| Si       | < 50              | < 150            | 1100                | 215             |
| Al       | < 200             | < 200            | < 200               | < 200           |
| Mn       | < 50              | 140              | 240                 | 132             |
| Hg       | 500               | 1100             | 400                 | 910             |
| Pb       | < 50              | < 50             | < 50                | < 50            |
| Sn       | < 50              | < 50             | < 50                | < 50            |
| Bi       | < 2,5             | < 2,5            | < 2,5               | < 2,5           |
| Cu       | < 10              | < 10             | < 10                | < 10            |
| Na       | 30                | < 30             | 30                  | < 30            |
| O        | 98                | 169              | 130                 | 151             |
| N        | 476               | 507              | 256                 | 475             |
| H        | 118               | 85               | 105                 | 93              |
| Hf       | 30000             | 28000            | 30000               | 28000           |
| C        | 150               | 150              | 150                 | 150             |
| S        | ?                 | ?                | ?                   | ?               |

**Tabela 5 - Análise química da esponja de zircônio**

## Figura 09 - Esponja no estado como recebido

### III.1.2 Gases

As experiências foram desenvolvidas utilizando-se argônio, fabricado pela White Martins, de dois tipos: S (standart) e U (ultra puro) e cujas especificações, segundo o fabricante estão mostradas na Tabela 6.

|                                 | Argonio U | Argonio S     |
|---------------------------------|-----------|---------------|
| Pureza                          | 99,999%   | 99,995%       |
| Umidade maxima                  | 3 ppm     | 5 ppm         |
| Oxigenio maximo                 | 1 ppm     | 5 ppm         |
| Total maximo de hidrocarbonetos | 1 ppm     | nao fornecido |

Tabela 6- Especificacoes do Argonio segundo a White Martins

## **III.2 - Equipamentos**

### **III.2.1 - Moagem da Esponja**

A moagem da esponja foi efetuada em um britador de mandíbulas marca Renard, modelo BMA.85x120, com dimensões da boca de 85x120 mm e mandíbulas reguláveis confeccionada em aço Hadfield.

### **III.2.2 - Limpeza da esponja**

Para esta etapa, dois equipamentos foram utilizados: um pequeno ultra-som de laboratório fabricado pela Thornton Equipamentos e Química S.A., e um forno à vácuo, de laboratório, de 20KVA, fabricado por Wild-Barfield Electric Furnaces Limited. Esta unidade permite a operação sob vácuo de  $10^{-4}$  mmHg, pressão esta conseguida por um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica Leybold e uma bomba de difusão Wild-Barfield, com velocidade de bombeamento de 126 m<sup>3</sup>/h. O elemento resistivo é de tungstênio, circundado externamente por uma blindagem térmica de molibdênio. O recinto do forno, onde está contida a resistência, é construído em cobre, refrigerado a água que circula em serpentinas do mesmo material. O recipiente de contenção utilizado é confeccionado em ZrO<sub>2</sub>.

### **III.2.3 - Fusão da Esponja**

O equipamento disponível para a fusão a arco da esponja de zircônio é um forno de fusão a arco com eletrodo não consumível sob atmosfera de gás inerte, fabricado pela Materials Research Corporation, série V-II e que está ilustrado nas figuras 10 e 11.



Figura 10 - Vista frontal do forno MRC

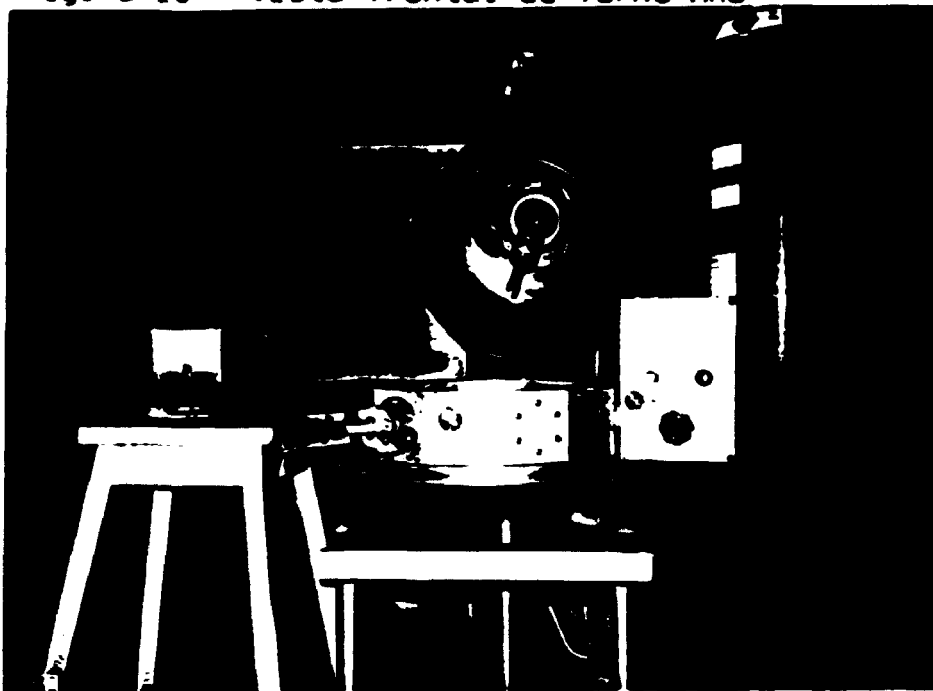
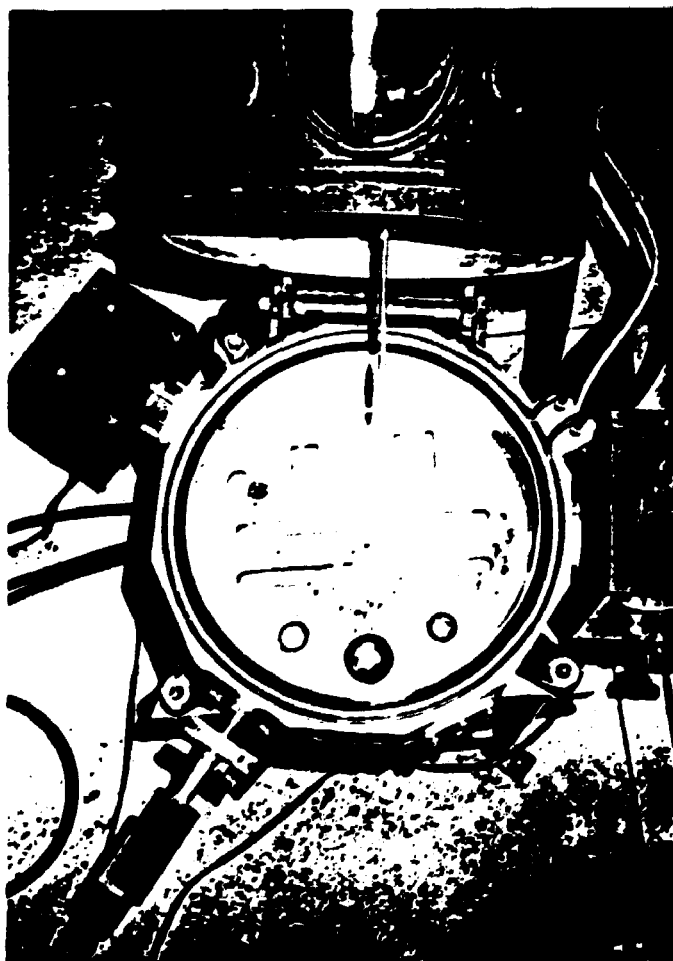


Figura 11 - Interior do forno MRC



O forno é constituído de uma câmara de vácuo em cujo interior existe uma soleira de cobre refrigerada a água na qual estão dispostos horizontalmente vários recipientes para conter o metal líquido separadamente. Estes recipientes permitem a fusão de pequenos botões e lingotes; são em número de sete e possuem as seguintes capacidades, de acordo com a tabela 7.

| Formatos     | Capacidade (cm <sup>3</sup> ) |
|--------------|-------------------------------|
| Retangulares | 20<br>25                      |
| Quadrados    | 4<br>5                        |
| Circulares   | 4<br>5                        |

Tabela 7-Capacidade dos recipientes do forno MRC

A soleira é suportada por um envólucro de alumínio onde estão localizadas entradas para vácuo e gases inertes, acessórios para o posicionamento de medidores de pressão e uma lâmpada para a visualização da soleira e do "starter" para a abertura do arco.

A câmara de vácuo, fabricada em aço inoxidável, é dotada de serpentina de refrigeração confeccionada com esse mesmo material. O topo desta câmara comporta um êmbolo de cobre refrigerado a água montado num dispositivo esférico que permite movimentação vertical, horizontal e também circular; na extremidade inferior deste êmbolo, permanentemente no interior da câmara de vácuo, está preso o eletrodo de tungstênio - 2% ThO<sub>2</sub> com diâmetro de 7,0 mm e comprimento de 150,0 mm. Este eletrodo apresenta desgaste mínimo durante a fusão e como pode suportar grandes intensidades de corrente, seu pequeno diâmetro permite obter uma fonte de calor extremamente concentrada sobre a carga a ser fundida; pode-se dizer que a área abrangida pelo arco proveniente do eletrodo utilizado envolve toda a carga de fusão.

A abertura da câmara para o carregamento do material a ser fundido é feito por basculamento, deslocando-se neste movimento também o embolo; esta câmara é dotada de um visor com vidro duplo entre os quais corre água de refrigeração, um protetor de vidro "azul de cobalto" posiciona-se externamente a este visor com a finalidade de minimizar a intensa luminosidade do arco elétrico.

O anodo do sistema é o eletrodo e o catodo a soleira.

O sistema de vácuo deste equipamento é constituído unicamente por uma bomba mecânica fabricada pela HF Vácuo Indústria e Comércio Limitada, modelo D15, capacidade de bombeamento de 15,5 m<sup>3</sup>/h, 540 rpm ; esta bomba permite que a pressão na câmara do forno seja da ordem de 10<sup>-2</sup> mm Hg.

A energia necessária à fusão é fornecida por um retificador de solda fabricado pela Hobarth Brothers Co., modelo R-400, de 400A.

### III.3 - Parte Experimental

O procedimento experimental adotado neste trabalho tem como objetivo obter pequenos botões de zircônio metálico com qualidade comercial<sup>(47)</sup> a partir de esponja nacional e dados que permitam a futura fabricação das ligas zircaloy, as principais ligas à base de zircônio e com grande interesse na indústria nuclear. A norma específica para este tipo de zircônio os requisitos de dureza e composição química que estão apresentados nas tabelas 8 e 9 respectivamente<sup>(47)</sup>.

| UNS Grade Designation |        |        |        |        |        |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | R60702 | R60703 | R60704 | R60705 | R60706 |
| HB max                | 165    | 205    | 185    | 200    | 200    |

**Tabela 8 - Especificação de dureza Brinell para lingotes fundidos de Zr**

| Elementos | composicao            |        |           |        |        |
|-----------|-----------------------|--------|-----------|--------|--------|
|           | UNS Grade designation |        |           |        |        |
|           | R60702                | R60703 | R60704    | R60705 | R60706 |
| Zr+Hf min | 99,2                  | 98,0   | 97,5      | 95,5   | 95,5   |
| Hf max    | 4,5                   | 4,5    | 4,5       | 4,5    | 4,5    |
| Fe + Cr   | 0,2max                | *****  | 0,2 a 0,4 | 0,2max | 0,2max |
| Sn        | *****                 | *****  | 1,0 a 2,0 | *****  | *****  |
| H max     | 0,004                 | *****  | 0,005     | 0,005  | 0,005  |
| N max     | 0,02                  | *****  | 0,025     | 0,025  | 0,025  |
| C max     | 0,05                  | *****  | 0,05      | 0,05   | 0,05   |
| Nb        | *****                 | *****  | *****     | 2 a 3  | 2 a 3  |
| O max     | 0,16                  | *****  | 0,10      | 0,18   | 0,16   |

**Tabela 09 - Especificacao Quimica para lingotes fundidos de zirconio**

A grande dificuldade em obter-se zircônio metálico seja ele de qualidade nuclear ou comercial com boas propriedades deve-se principalmente à sua elevada reatividade em relação ao oxigênio e nitrogênio que o tornam muito duro e frágil quando o teor desses gases ultrapassa determinado limite<sup>(6)</sup>. A dureza e fragilidade do zircônio é devida à elevada solubilidade que o oxigênio e o nitrogênio tem no metal: 6% (29% atômico) e 5% (25% atômico) respectivamente (Figuras 12a ,12b). Além disso esses elementos formam uma solução sólida com o zircônio que não se dissocia, mesmo com a fusão a vácuo do metal; portanto, uma vez ocorrida a contaminação, a remoção destes elementos será impossível pelos processos convencionais<sup>(9)</sup>.

Devido a esta reatividade, todas as etapas de obtenção do zircônio metálico, desde a redução até a solidificação do metal fundido, merecem atenção pois todas são de grande importância.

Figura 12.a - Diagrama parcial de equilibrio Zr-O<sup>(9)</sup>.

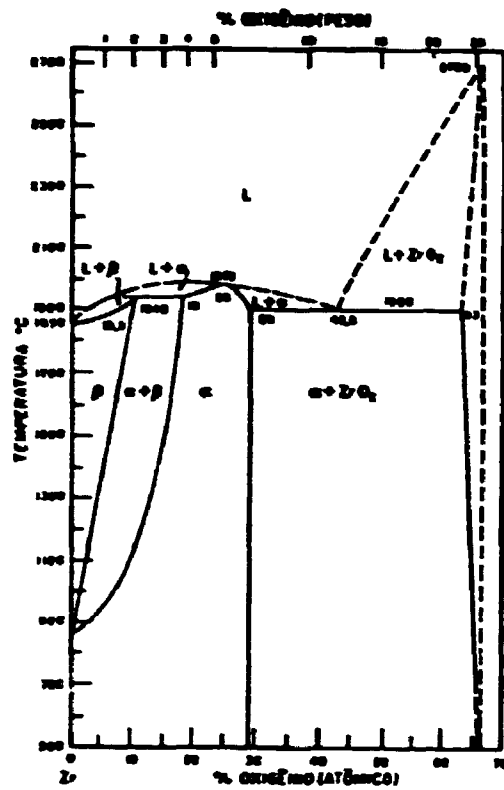
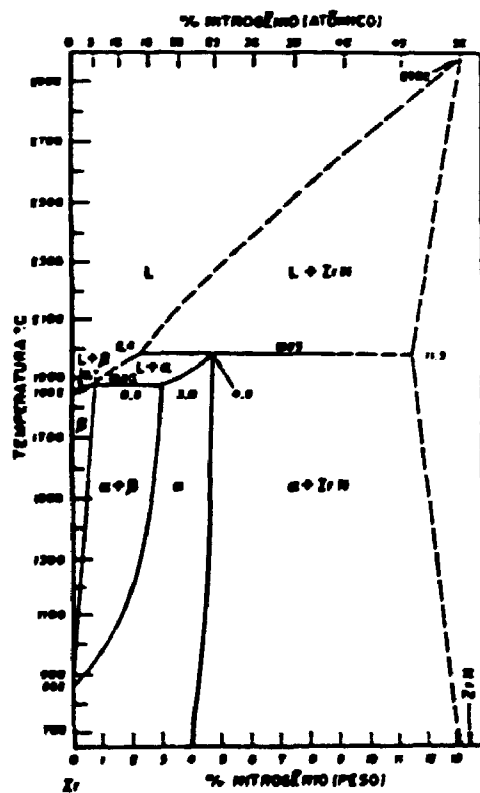


Figura 12.b - Diagrama parcial de equilibrio Zr-N<sup>(9)</sup>.



Para o presente estudo, trataremos das etapas posteriores à redução, ou seja, preparo da esponja para a fusão adequando-se ao equipamento disponível e a fusão da esponja que visa obter um zircônio metálico o mais próximo possível do especificado, além de possibilitar a determinação dos melhores parâmetros de operação para o forno de eletrodo não consumível, para a obtenção dos materiais em estudo (Zr e ligas de Zr-Sn). As etapas serão detalhadas e os resultados obtidos, apresentados.

### III.3.1 - Preparo da Esponja para a Fusão

A carga utilizada para as experiências de fusão realizadas foi constituída de esponja de zircônio obtida pela redução do  $ZrCl_4$  pelo Mg; apresenta-se com elevada porosidade, dimensões incompatíveis com o equipamento de fusão disponível, tornando necessária a sua moagem e, além disso, contém retidos na sua superfície uma grande quantidade de escória representada pelo Mg não reagido e  $MgCl_2$  que devem ser removidos antes da fusão.

A remoção da escória se dá principalmente devido ao  $MgCl_2$  que é higroscópico e absorve grandes quantidades de umidade do ar e quando o arco incide sobre a esponja, esta água será violentamente desprendida causando o fenômeno conhecido por "spattering" conforme dito em I.2.1. e que interrompe o processo de fusão; o Mg não reagido não tem influência sobre o desenvolvimento da operação de fusão, porém este se volatiliza e se condensa sobre as paredes frias do forno; principalmente no visor refrigerado a água, impedindo assim a visualização do interior do forno. Os métodos tentados para remover a escória serão vistos na parte experimental da limpeza da esponja.

### III.3.1.1 - Moagem da Esponja

Recebida a esponja, ela sofrerá um processo de moagem realizado num britador de mandíbulas de laboratório; esta moagem tem como objetivo obter pedaços de esponja com tamanho que permita a sua introdução nas lingoteiras do equipamento de fusão. O uso do britador torna-se necessário devido a elevada resistência que a esponja possui nas suas partes mais densas exigindo a adoção de um método mais drástico para moê-la.

Inicialmente a esponja é partida utilizando-se ferramenta apropriada, em prensa com esforço de até 3 toneladas. Esta quebra tornou-se necessária devido às dimensões da boca de alimentação do britador não comportar a introdução de uma peça única de esponja. Por ocasião desta quebra, também ocorre o desprendimento da escória retida na parte central da esponja.

Após esta quebra inicial, o britador, em funcionamento, é alimentado com pedaços de esponja, de maneira cuidadosa. Esta alimentação deve ser lenta e gradual devido ao caráter pirofórico que a esponja de zircônio apresenta. Como a quantidade de esponja a ser moída não ultrapassava 400g, não se tornava necessário proteger o britador com uma câmara herméticamente fechada na qual se colocaria uma atmosfera de gás inerte, bastando apenas certo cuidado e atenção do operador para alimentar de esponja o britador e para perceber a ignição de algum pedaço de esponja e intervir a tempo para apagá-lo antes que o fogo se alastre para o resto do material moído; caso houvesse a inflamação, basta incidir sobre o pedaço inflamado um fluxo de gás inerte, no caso argônio S, cujo cilindro deve estar sempre posicionado próximo ao britador por ocasião da moagem.

A mandíbula do britador é regulada de maneira que se obtenha pedaços cujas dimensões estivessem próximas a 10x10x20 mm, consideradas satisfatórias para as lingoteiras do forno de fusão. Os pedaços com tais dimensões eram então separados em três lotes; uma parte no estado como recebido, designada por lote nú-

mero 1 e, as restantes, designadas por lote 2 e 3 para serem submetidas a um tratamento de limpeza visando a remoção da escória retida e da água de hidratação absorvida pelo  $MgCl_2$  numa tentativa de reduzir o "spattering" durante a fusão.

Os pedaços menores e as partículas com granulometria variada são acondicionados adequadamente em local livre de umidade aguardando uma classificação granulométrica e a posterior compactação que será motivo de estudos futuros. A importância deste acondicionamento se dá devido a facilidade com que o material em questão e no estado como recebido, absorve a umidade do ar.

### III.3.1.2 - Limpeza da Esponja

Dois procedimentos distintos de limpeza da esponja foram tentados com o objetivo de remover o  $MgCl_2$  remanescente da destilação da esponja<sup>(5)</sup> e assim minimizar o salpicamento (spattering); o primeiro, por via úmida, foi adaptado ao caso presente a partir de dados obtidos na literatura que recomendam a lixiviação<sup>(16)</sup> da esponja e, o segundo procedimento térmico à vácuo e baseando-se em experiências conduzidas ao longo dos anos neste departamento com o refino e fusão a vácuo de urânio metálico em forno com aquecimento resistivo, tal procedimento permitia a volatilização das impurezas de elevada pressão de vapor e a desgazeificação da carga.

#### A. Limpeza da Esponja por Via Úmida

Tentou-se a remoção do  $MgCl_2$  e da água de hidratação usando-se o metanol que, segundo a literatura apresenta resultados satisfatório para este fim<sup>(16)</sup>. Os pedaços de esponja eram mergulhados completamente no metanol contido por um recipiente



metálico. Um pequeno aparelho de ultra-som, de laboratório, foi utilizado para promover uma agitação do líquido, aumentando com isso sua eficiência. Após um período que varia de 4 a 8 horas, estes pedaços eram retirados e secos em uma mufla a temperatura de 120°C durante uma hora, tempo e temperatura considerados ideais para a completa remoção dos traços de metanol. Conforme se apresentava o metanol durante o período do tratamento, o mesmo era trocado quantas vezes fosse necessário.

## B. Tratamento Térmico a Vácuo

O tratamento térmico a vácuo da esponja britada visando torná-la livre do  $MgCl_2$  e da umidade retida, foi realizado empregando-se o forno a vácuo, aquecimento resistivo, marca Wild Barfield Electric Furnace Limited.

A temperatura de tratamento escolhida foi de 1300°C, sendo o tempo de permanência da esponja a esta temperatura de 1 hora; a pressão medida na câmara de vácuo durante este período foi de  $10^{-4}$  mm Hg.

Durante todo o período exigido pela operação observa-se evoluções na pressão medida; o aumento de pressão registra-se a aproximadamente 150°C e também na faixa compreendida pelas temperaturas de 600 a 800°C. O forno utilizado tem como início de trabalho para a bomba de difusão a pressão de  $10^{-2}$  mmHg, esta limitação torna necessário o abaixamento da tensão aplicada à resistência quando a pressão é superior a  $5 \times 10^{-2}$  mmHg.

Esta imposição tem reflexo direto no período total de operação que, conforme o estado da esponja, pode atingir longos períodos, às vezes de até 10 horas. Somente com a estabilização da pressão é que o aquecimento pode prosseguir sem problemas para a bomba de difusão até que seja atingida a temperatura escolhida. A esponja era mantida num patamar de 1300°C com a finalidade de favorecer a volatilização e eliminação das impurezas de alta

patamar, a tensão era gradativamente diminuída, permanecendo o sistema à baixa pressão até o completo resfriamento da carga.

Observou-se após a abertura do equipamento que suas paredes frias apresentavam grande quantidade de materiais condensados de cor cinzenta; a esponja mostrava-se oxidada superficialmente, com coloração azulada, diferente da sua cor original, estando porém livre da escória superficial.

Registra-se que anteriormente aos dois procedimentos de limpeza foi realizada uma limpeza adicional com escova de aço comum.

### III.3.2 - Carregamento e Preparo do Forno

As diversas cargas para as operações de fusão foram constituídas de pedaços provenientes do mesmo lote de esponja cujas características químicas estão apresentadas nas Tabelas 5 .

A quantidade de esponja carregada para as diversas operações foi determinada em função da forma do material no estado sólido, mas no geral, foi calculada para ocupar aproximadamente 60% do volume útil da lingoteira quando no estado líquido; com este cuidado esperava-se que a projeção de material por ocasião do salpicamento fosse mínima devido a existência de uma barreira de contenção, ainda que pequena.

A operação de carregamento foi realizada de maneira a se evitar todo e qualquer contato que pudesse contaminar o interior do forno, o que prejudicaria o desenvolvimento do vácuo e contribuiria para elevar o teor de impureza nos botões. Destaca-se que, antes do carregamento, o forno teve o seu interior completamente descontaminado, isentando-o da contaminação de fusões anteriores; para esta descontaminação procedeu-se à decapagem da soleira em solução de  $\text{HNO}_3$ , a 10% em volume, seguida da neutralização com água e à lavagem com tetracloreto de carbono que também é aplicado na câmara e no êmbolo.

Após esta limpeza o forno é mantido sob vácuo dinâmico até que seja atingida uma pressão interna de  $10^{-1}$  mmHg, indicativa de que se conseguiu a volatilização dos resíduos químicos.

Nesta fase de preparo do forno para a fusão, especial atenção foi dedicada ao eletrodo, uma vez que o seu estado de limpeza, associado ao seu diâmetro e à sua natureza tem uma grande influência na estabilidade do arco e na qualidade do metal fundido. A extremidade inferior do eletrodo deve ter um aspecto o mais limpo e brilhante possível antes do procedimento de fusão, e caso se apresente impregnada de impurezas será necessário descartar a parte contaminada. No caso deste trabalho a extremidade inferior do eletrodo apresentava entre as séries de fusões, pequenos resíduos de zircônio fundido anteriormente; a remoção destes resíduos foi obtida lixando o eletrodo com lixa número 180 e, se necessário, apontava-se a extremidade inferior do eletrodo em um rebolo com a finalidade de obter um arco mais concentrado na fusão.

### III.3.3 - Fusão

A técnica de fusão empregada neste estudo consistiu em aplicar uma corrente elétrica, suficientemente alta para fundir os pedaços de esponja de zircônio e mantê-los líquidos sob a ação do arco elétrico até sua completa agregação.

Esta técnica permite não expor por tempo muito prolongado o zircônio aquecido em contato com a atmosfera do forno, que apesar de neutra, pode carregar impurezas conforme visto na Tabela 10 e que serão absorvidas pelo metal líquido.

| Composto         | Formula Molecular | Concentracao(ppm) |
|------------------|-------------------|-------------------|
| Hidrogenio       | H <sub>2</sub>    | 4,1               |
| Oxigenio         | O <sub>2</sub>    | 8,5               |
| Nitrogenio       | N <sub>2</sub>    | 10,4              |
| Metano           | CH <sub>4</sub>   | nao determinado   |
| Oxido de Carbono | CO                | nao determinado   |
| Agua             | H <sub>2</sub> O  | 14,5              |

Tabela 10 - Analise do argonio U realizada no IPEN

O problema apresentado por esta técnica é o controle na liberaçao das impurezas voláteis; esta liberaçao é muito rápida e sua intensidade varia com o tipo de esponja que se está fundindo no estado como recebido, lavada ou tratada térmicamente e com o valor da corrente elétrica. O efeito desta liberaçao se faz sentir primeiramente sobre o arco elétrico que será desviado em sua direçao podendo ser extinto, caso se insista na operaçao, pode-se ainda dar origem ao salpicamento com a projeçao de zircônio líquido em direçao à ponta do eletrodo e também para fora da lingoteira. Para evitar estes efeitos negativos deve-se adotar soluçoes que os previnam, como a limpeza efetiva da esponja e utilizar uma corrente ideal para o equipamento em funçao da qualidade da esponja de zircônio a ser fundida.

Para assegurar boas condiçoes de fusoes, uma carga livre o mais possível de impurezas e uma potência suficientemente alta para permitir a fusao do material sem causar a sua projeçao para fora da lingoteira devem ser utilizados.

A operaçao de fusao para a obtençao dos botões de zircônio metálico é iniciada tão logo o forno é fechado e evacuado. Atingida uma pressao de  $10^{-1}$  mmHg o forno é purgado com argonio e evacuado sucessivamente até que seja conseguida uma pressao da ordem de  $6 \times 10^{-2}$  mmHg ; esta é a pressao mínima, medida na câmara do forno, que a bomba de vácuo disponível permite alcançar

adotando este procedimento de purga alternada com vácuo.

A seguir o forno é preenchido com a atmosfera necessária à fusão, constituída por argônio S ou U à pressão de 400 mmHg .

Esta pressão é mantida estática durante a fusão, permitindo que a mesma ocorra sob um arco satisfatório. Experiências realizadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho, determinaram esta pressão como a melhor para se fundir este material neste equipamento; a utilização de uma pressão gasosa mais elevada não será conveniente pois com a liberação de substâncias voláteis da esponja a pressão na câmara aumentará e poderá ser suficientemente alta para abri-la, pois não há dispositivo de travamento da mesma ; pressões muito abaixo de 400 mmHg também não são recomendadas pelo motivo de tornarem o arco muito instável e errático pois ele será desviado em direção aos vapores quentes.

A água de refrigeração necessária à soleira, embolo do eletrodo, câmara e visor é mantida à pressão de 26m.col.H<sub>2</sub>O.

Com a ponta do eletrodo erguida, o retificador de solda é ligado e com uma corrente de 50 A, a ponta do eletrodo é aproximada do "starter" sendo o arco aberto entre ambos. Este arco, com baixa corrente, é incidido sobre um absorvedor (getter) de zircônio aquecendo-o ao rubro.

A energia fornecida é aumentada até que se atinja a corrente de operação; desloca-se o eletrodo para a lingoteira com o material a ser fundido dando início à fusão.

O operador observa o progresso da fusão através do visor de vidro, controlando a altura do arco que deverá ser mantida entre 1 e 2 cm em função da intensidade de corrente e também, controlando a posição do arco sobre a amostra a ser fundida deslocando o embolo manualmente.

A distribuição de energia deve abranger toda a amostra para que não haja regiões não fundidas. Com o zircônio estando completamente líquido a corrente é desligada e a câmara evacuada deixando-se o botão resfriando. Um período de 10 minutos será

do forno.

Caso haja necessidade de se utilizar mais do que uma lingoteira, será conveniente manter este período de resfriamento entre uma e outra fusão para que as impurezas do gás da atmosfera injetada para a fusão seguinte não sejam absorvidos pelo botão fundido anteriormente e ainda quente.

### III.4 - Técnicas de Caracterização

#### III.4.1 - Dureza

Como o teor de oxigênio presente no zircônio pode ser relacionado com a dureza que ele apresenta <sup>(51)</sup>, utiliza-se a dureza Brinell como um dos indicativo de sua qualidade <sup>(57)</sup> com a vantagem de oferecer resultados rápidos e reprodutíveis, expressando por seu valor a pureza ou o grau do zircônio e de suas ligas. Um valor de 125 HB é indicativo de um teor de 800 ppm de oxigênio, enquanto que 165 HB corresponde a 1600 ppm de oxigênio.

Os ensaios de dureza foram realizados em um aparelho marca Sossen/Wolpert segundo o procedimento recomendado pela ASTM <sup>(54)</sup>.

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

$$HB = 2P / \{ \pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2}) \}$$

onde : HB \_ dureza Brinell

P \_ carga aplicada (Kgf)

D \_ diâmetro da esfera (mm)

d \_ diâmetro da impressão (mm)

Para os valores de dureza citados neste trabalho utilizou-se

carga aplicada de 187,5 Kg<sup>(58)</sup> e diâmetro da esfera igual a 2,5 mm.

#### III.4.2 - Análise Química

Os teores de C e S foram determinados em um aparelho marca LECO, modelo CS 244, cujo princípio de funcionamento baseia-se na detecção da alteração da radiação infravermelha que esses elementos provocam, na forma de CO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, após a queima da amostra em um forno de indução.

Os teores de gases, O e N, foram determinados num aparelho LECO, modelo TC 30, onde a detecção é feita por termcondutividade, com uma exatidão de mais ou menos 2 ppm para ambos, O e N.

A técnica de espectrografia de emissão, que se baseia na densidade óptica das linhas espectrais características de cada elemento quando a amostra, convertida em ZrO<sub>2</sub> e misturada com um carreador adequado, é submetida a excitação por meio de um arco de corrente contínua, foi utilizado para a determinação das outras impurezas metálicas. O equipamento utilizado foi um espectrografo de emissão Jarrell-Ash Co., com 3,4m de comprimento, equipado com um retículo de difração de 590 linhas/mm, produzindo uma dispersão linear recíproca de 0,247 nm/mm no espectro de segunda ordem.

Para a determinação do teor de estanho adicionado como elemento de liga ao zircônio metálico, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X, baseada na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas pelos elementos presentes no material ao ser submetido a um feixe primário de raios X.

Esta análise foi efetuada num espectômetro de fluorescência de raios X marca Rigaku Denki, com dispersão de comprimento de

onda semi-automático com gerador Geigerflex.

### III.4.3 - Metalografia

O zircônio metálico apresenta certa dificuldade em ser preparado para a observação metalográfica devido à ocorrer distorções em sua superfície durante o lixamento e polimento. A literatura descreve diversos procedimentos metalográficos (9,12,51), envolvendo o polimento mecânico e o ataque químico em diferentes soluções, técnicas estas que são adotadas em função do aspecto metalográfico de interesse de observação. Estas técnicas apresentam variações entre laboratórios de acordo com os equipamentos disponíveis e com as observações a serem feitas.

O procedimento padrão adotado para a avaliação da microestrutura bruta de fusão dos botões de zircônio.

Neste trabalho foram testados diversos procedimentos para a avaliação da microestrutura de fusão dos botões de zircônio, nem todos completamente satisfatórios. Os procedimentos que proporcionaram melhores resultados foram os seguintes:

1. -lixamento sob água em papéis de carbetto de silício na ordem 240,320,400 e 600.  
-polimento em diamante 15 micra, 7micra.  
-ataques por esfregação com algodão.  
solução de ataque:  
50 ml H<sub>2</sub>O, 50 ml HNO<sub>3</sub>, 10 ml HF (40%).
2. -lixamento e polimento igual ao método 1.  
-polimento eletrolítico à temperatura ambiente  
voltagem: DC = 25V , tempo : 5 a 10 seg.  
-solução de polimento:  
27 ml H<sub>2</sub>O, 50 ml metanol, 43 ml etilenoglicol,  
4,5 ml ácido perclórico (explosivo quando quente)  
-anodização numa solução de:  
27 ml H<sub>2</sub>O, 46 ml álcool etílico, 15 ml ácido acético,  
8 ml glicerol, 4ml ácido fosfórico, 1,6 g ácido cítrico  
voltagem: DC = 70V , tempo : 10 a 25 seg.

As amostras foram embutidas a quente em baquelite tomando-se cuidado para não induzir possíveis deformações originadas pela pressão e temperatura necessários.

As observações metalográficas foram realizadas em um microscópio ótico marca Zeiss, tipo Ultraphot II.



## CAPITULO IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Apresentam-se os resultados obtidos nas experiências de limpeza e fusão relacionando-os com as medidas de dureza, análise química e metalografica efetuadas nos botões após a fusão. As observações e o comportamento dos diferentes lotes de esponja sob fusão, seu aspecto físico antes da fusão, os valores de corrente determinados para cada lote, assim como a pressão de fusão adotada também serão comentados.

### IV.1 - Limpeza da Esponja

A análise química dos diferentes lotes de esponja, realizada por técnica analítica de espectrografia semiquantitativa, mostrou que a esponja tratada a alta temperatura apresenta um teor de magnésio cerca de 90% inferior ao da esponja lavada com metanol, enquanto que esta apresentava uma redução de cerca de 70% no teor de magnésio em relação à esponja de partida no estado como recebido, segundo a tabela 11 permite observar.

|                              | Magnésio ppm |
|------------------------------|--------------|
| como recebida                | 910          |
| lavada com metanol           | > 200        |
| tratada termicamente a vacuo | 15           |

Tabela 11 - Teor de magnésio apresentado pela esponja no estado como recebido e após diferentes métodos de limpeza adotados.

A esponja tratada por via úmida (metanol) apresentava uma coloração metálica, diferente da sua cor anteriormente ao tratamento (cinza escuro). Esta diferença de coloração se deve à remoção da escória finamente distribuída sobre sua superfície, e

serve como um indicativo do grau de eficiência deste procedimento de limpeza.

A esponja tratada termicamente sob vácuo mostrava-se oxidada superficialmente, com coloração azulada, estando porém livre da escória superficial. Esta oxidação pode ser devida à diferença de pressão existente entre a medida da câmara do forno e a que efetivamente existe na região do elemento de aquecimento, permanecendo aí uma quantidade de gases que são absorvidos pelo metal aquecido à alta temperatura (49). Uma análise preliminar de gases efetuada nesta esponja após o tratamento mostrou um aumento substancial no teor de oxigênio e nitrogênio apresentado anteriormente ao tratamento térmico pela esponja de partida. Os procedimentos analíticos para gases devido às dificuldades apresentadas pelo Zr, ainda encontram-se em desenvolvimento no IPEN. Por essa razão, como medida da efetividade dos tratamentos de limpeza, bem como dos resultados das fusões, optou-se pelo ensaio de dureza, uma vez que a dureza do zircônio está relacionada com o teor de gases absorvidos (6,11,16).

A influência destes dois tratamentos de limpeza da esponja para remover o cloreto de magnésio, o magnésio não reagido e a umidade, sobre a dureza após a fusão está mostrada na tabela 12.

| Dureza do botao fundido (HB) | Tratamento de limpeza efetuado |
|------------------------------|--------------------------------|
| 393                          | como recebido                  |
| 282                          | via umida                      |
| 430                          | tratada termicamente           |

Tabela 12 - Efeito da limpeza da esponja sobre a dureza após a fusão, sob atmosfera de argônio 5.

A remoção dessas impurezas, principalmente do  $MgCl_2$ , é de grande importância para a qualidade do produto final devido ao

fato deste composto ser higroscópico e a água de hidratação nele presente se dissociar sob a ação do calor do arco e ser novamente absorvida, na forma de hidrogênio e oxigênio, pelo zircônio aquecido a alta temperatura.

Os valores de dureza apresentados nesta tabela permitem concluir que o tratamento térmico sob vácuo não se mostrou eficaz quanto ao resultado de dureza apresentado pelo botão fundido. Este alto valor de dureza, associado com o custo do tratamento devido ao consumo de energia e o tempo necessário para o mesmo, o tornam inviável economicamente e na prática impossibilita a obtenção de um botão com dureza comercial<sup>(4B)</sup>.

#### IV.2 - Determinação dos principais parâmetros de fusão

Para tornar possível a realização das experiências de fusão da esponja de zircônio houve a necessidade de determinar os parâmetros de fusão para o forno MRC, séries V-II, em função da esponja; os parâmetros principais eram a corrente de fusão e a pressão da atmosfera de gás inerte necessária à fusão e que foram estudados individualmente para depois serem adequados ao processo como um todo.

A determinação destes parâmetros é experimental, devendo ser determinada para cada forno individualmente. Foram realizados vários testes, utilizando-se argônio do tipo S e cargas de esponja no "estado como recebido" com aproximadamente 30g. As primeiras tentativas logo mostraram que a fusão seria praticamente impossível caso não se procedesse à um tratamento de limpeza da esponja pois foi observado um grande desprendimento de vapores que desviavam o arco causando sua extinção, havia ainda uma densa condensação de substâncias no visor e nas paredes internas do forno e o salpicamento excessivo de zircônio fundido sobre o eletrodo. Este problema foi resolvido submetendo a esponja aos dois procedimentos de limpeza descritos anteriormente.

#### IV.2.1 - Determinação da Faixa de Corrente

Durante o desenvolvimento dos testes para determinar uma faixa de corrente observou-se que a esponja tratada termicamente sob vácuo era a que melhor se prestava para tal devido a não liberação de vapores que interferissem no desempenho do arco ou que encobrissem o visor do forno impedindo o operador de observar o comportamento do arco em várias correntes, sua altura e sua posição sobre a amostra.

Foi possível estabelecer uma faixa de corrente, de 100 a 300A, na qual a esponja tratada termicamente sob vácuo era satisfatoriamente fundida em aproximadamente 15s.

A seguir, amostras dos dois lotes restantes de esponja foram submetidos à fusão dentro desta faixa de corrente.

Observou-se que a esponja no estado como recebido era extremamente difícil de ser fundida devido aos problemas já citados anteriormente. A técnica desenvolvida para fundir esta qualidade de esponja consiste em abrir e manter um arco elétrico com 50A e deslocá-lo em torno da periferia da lingoteira que contém a esponja aquecendo-a lentamente permitindo a volatilização gradual do  $MgCl_2$ , da umidade por ele absorvida e do Mg não reagido. Somente quando a volatilização se torna mínima é que a corrente é aumentada e o arco posicionado sobre a amostra a fundir. Contudo o período demandado por esta técnica é muito longo, perto de 120s para uma massa de 30g, fato que, acredita-se, dá tempo para que a umidade desprendida seja absorvida pelo metal quente na forma de hidrogênio e oxigênio; o salpicamento também não é evitado, sendo apenas minimizado.

Investigou-se também a fusão da esponja lavada com metanol nesta faixa de corrente, 100 a 300A. A fusão desta esponja implicou somente na diminuição do limite superior desta faixa de corrente para um valor máximo de 150A. Até 150A, esta qualidade de esponja podia ser fundida satisfatoriamente em aproximadamente 30s, a volatilização ocorria gradualmente sem que houvesse

a projeção de metal para fora da lingoteira ou sobre a ponta do eletrodo; observou-se que acima deste valor a fusão era muito intensa, oxidando o metal, o eletrodo crepitava exageradamente e gotas metálicas eram projetadas para fora da lingoteira e sobre o eletrodo confirmando experimentalmente os dados obtidos na literatura (11,29,52,55) que dizem ser o salpicamento muito acentuado em fornos de eletrodo não consumível fundindo esponja contendo altos teores de impurezas como o Na, Mg e o  $MgCl_2$  que são liberados violentamente durante a fusão a elevadas correntes.

A tabela 13 fornece os valores de corrente que foram determinados como os mais adequados para o forno MRC-série V-II fundindo amostras dos diferentes lotes de esponja.

| Esponja                      | corrente (A) |
|------------------------------|--------------|
| como recebida                | 50 a 100     |
| lavada com metanol           | 100 a 150    |
| tratada termicamente a vacuo | 100 a 300    |

Tabela 13 - Faixa de corrente para a fusão de 30g de esponja de zirconio diferentemente tratada.

#### IV.2.2 - Determinação da Pressão de Gas Inerte para a Fusão

Paralelamente ao estudo da faixa de corrente, trabalhava-se também com a pressão interna na câmara do forno, ou seja com o vácuo antes da fusão e com a atmosfera de gas inerte necessária à fusão.

Durante a execução deste trabalho verificou-se que a bomba mecânica funcionando cerca de 30 minutos permitia alcançar uma pressão de  $1 \times 10^{-1}$  mmHg medida na câmara. Podia-se contudo otimizar este tempo injetando uma pressão de argônio da ordem de 200 mmHg e, abrindo um arco, varrer toda a soleira com o mesmo a uma corrente de 100A ou menos; todos os resíduos da limpeza anterior

ao carregamento são então volatilizados sendo a seguir facilmente removidos pela bomba mecânica. O período para alcançar a pressão de  $1 \times 10^{-1}$  mmHg será reduzido para apenas 5 minutos.

O vácuo também pode ser melhorado purgando-se a câmara do forno duas ou três vezes com argônio, evacuando-se a mesma entre purgas. Após a última purga a pressão medida na câmara será de  $6,0 \times 10^{-2}$  mmHg. Este procedimento foi adotado para todos os experimentos futuros no equipamento disponível numa tentativa de minimizar a contaminação do metal por gases da atmosfera (oxigênio, hidrogênio e nitrogênio).

Diversas fusões foram efetuadas ou tentadas variando-se a pressão de argônio injetado na câmara. Constatou-se que uma pressão gasosa muito baixa tornava o arco errático enquanto que uma pressão muito elevada, associada com o desprendimento gasoso devido às substâncias voláteis presentes na esponja tornariam a pressão na câmara suficientemente alta para abri-la causando todos os problemas referentes aos metais reativos. Adotou-se então uma pressão determinada como a mais segura, da ordem de 400mmHg na qual o arco era estável e a câmara não se abria com facilidade devido à volatilização ou pelo manuseio do êmbolo do eletrodo. Como a pressão na câmara é inferior a atmosférica (760 mmHg) é possível uma desgaseificação do metal conforme for a relação entre a pressão parcial do elemento envolvido e a pressão ambiente no forno.

Determinados estes parâmetros com os quais a fusão da esponja de zircônio era satisfatória passou-se a utilizar argônio de alta pureza, do tipo U, fazendo-se também experiências onde um "absorvedor" de gases (getter) era utilizado em conjunto, com o objetivo de diminuir a absorção de gases pelo metal e assim obter botões com baixa dureza.

### IV.2.3 - Operações de Fusão

Os resultados obtidos nas operações realizadas, com os parâmetros de fusão determinados são apresentados e discutidos a seguir considerando-se o efeito da atmosfera utilizada, do uso do "absorvedor", da densidade da esponja e de refusões sucessivas sobre a dureza do botão uma vez que esta é a principal medida de qualidade de produtos fundidos a partir de esponja de zircônio<sup>(51)</sup>.

Como visto na teoria<sup>(6,9,29)</sup> a reatividade do zircônio manifesta-se entre outros motivos, frente aos gases da atmosfera gasosa que envolve a carga durante a fusão e no resfriamento do botão durante o processo de solidificação devido ao fato desta atmosfera apresentar-se geralmente impura. Para evitar que o zircônio absorva estas impureza torna-se necessário, além da evacuação efetiva da câmara do forno, a utilização de um gas inerte o mais puro possível; o uso de argônio do tipo U teve como finalidade minimizar essa contaminação permitindo assim obter um zircônio com superfície brilhante e com valores de dureza dentro do especificado. A tabela 14 mostra, comparativamente o efeito da

|                        | dureza (HB) utilizando |           |
|------------------------|------------------------|-----------|
|                        | argonio S              | argonio U |
| como recebido*         | 403                    | 320       |
| lavada com metanol*    | 282                    | 229       |
| tratada termicamente** | 441                    | 315       |

\* corrente de fusão - 150 A

\*\* corrente de fusão - 100 A

Tabela 14 - Efeito da atmosfera utilizada sobre a dureza do botão.

atmosfera utilizada sobre a dureza do botão. Observa-se nesta tabela que houve um acentuado decréscimo nos valores de dureza do botão quando a fusão era processada na presença de argônio do ti-

po U, atribuindo-se aos baixos teores de impurezas que esta qualidade de gas apresenta.

As inúmeras experiências de fusão realizadas sob atmosfera protetora de argônio U apresentaram valores de dureza geralmente próximos ao mostrado na tabela anterior; a variação existente correspondia a um acréscimo da ordem de 5 a 10% não se conseguindo a redução destes valores mantendo-se as mesmas características do processo de fusão.

Como a dureza do zircônio está sempre intimamente associada ao teor de nitrogênio e especialmente ao oxigênio<sup>(51)</sup> consideráveis esforços foram realizados para reduzir sua absorção pelo zircônio, portanto, resolveu-se adotar soluções que prevenissem esta contaminação e a que melhor se mostrou efetiva foi a utilização de um "absorvedor", cuja influência sobre a dureza do botão de zircônio está mostrada na tabela 15.

| dureza (HB) utilizando "getter" |           |           |
|---------------------------------|-----------|-----------|
| lote                            | argonio S | argonio U |
| como recebido*                  | 346       | 289       |
| lavada com metanol*             | 230       | 210       |
| tratada termicamente**          | 321       | 268       |

\* corrente de fusão - 150 A

\*\* corrente de fusão - 100 A

Tabela 15 - Efeito do "absorvedor" sobre a dureza

Este "absorvedor" foi obtido a partir de uma pequena quantidade de esponja de zircônio fundida nos primeiros testes com o forno a arco. O "absorvedor" de zircônio é mantido dentro do forno sendo aquecido ao rubro com o auxílio do arco elétrico antes da fusão. Por este procedimento uma purificação adicional do argônio utilizado é conseguida, mantendo o nitrogênio e o oxigênio a níveis baixos<sup>(12,52)</sup>, porém difíceis de serem determinados durante a fusão. A utilização do "getter" de zircônio pode ser justificada pelo exame da tabela 16<sup>(2)</sup> mostrando que o ganho



de peso do zircônio ao ser aquecido na presença de oxigênio é bastante pronunciado.

Na prática pode-se detectar a presença destes gases aquecendo-se o "absorvedor" na presença de argônio e observando-se sua coloração superficial após o resfriamento.

| temperatura de aquecimento (°C) | aumento no peso (mg/dm <sup>2</sup> ) |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 500                             | 19                                    |
| 600                             | 38                                    |
| 700                             | 75*                                   |
| 800                             | 222                                   |
| 900                             | 310                                   |

\* melhor temperatura para o aquecimento do zircônio no ar

**Tabela 16 - Aumento no peso do zircônio aquecido na presença de oxigênio**

Nos experimentos de fusões realizados foi observado que os botões refundidos diversas vezes ou que foram obtidos a partir de esponja pouco porosa apresentaram uma dureza maior, conforme constatado posteriormente na literatura (50,53) que associa este fato também à presença dos gases, oxigênio e nitrogênio. Estes gases só podem ser removidos quando a fusão do zircônio for processada em equipamentos dotados de bombas de vácuo mais potentes, capazes de fornecer um vácuo da ordem de  $10^{-6}$  mmHg. Para lingotes de titânio fundido em forno a arco de eletrodo não consumível sob atmosfera de argônio e a seguir refundido em forno a arco de eletrodo consumível a vácuo, um aumento de cerca de 30% no valor da dureza está associado com um acréscimo de 800 ppm no teor de nitrogênio e oxigênio (50).

Para comprovar qualitativamente a influência da densidade da

esponja sobre a dureza do botão foi realizada uma fusão com esponja densa e outra porosa cujos resultados são mostrados na tabela 17. Esta fusão foi conduzida sob atmosfera de argônio U, utilizando "absorvedor" de zircônio e com 150 A como corrente necessária à fusão; não foi possível quantificar valores para a esponja no estado como recebido, uma vez que não se possuía mais material com esta característica.

| dureza (HB) em função da densidade |       |        |
|------------------------------------|-------|--------|
| lote                               | densa | porosa |
| como recebida                      | ...   | ...    |
| lavada com metanol                 | 238   | 203    |
| tratada termicamente               | 323   | 256    |

Tabela 17 - Efeito da densidade da esponja sobre a dureza

O botão obtido a partir da esponja com alta densidade apresenta uma maior dureza devido a esta conter um maior teor de elementos (Fe, Cr, Ni) que entram em solução sólida com o Zr. Estes elementos são provenientes do contato entre a esponja com as paredes do vaso de contenção da etapa de redução (figura 8).

Procurou-se também determinar o efeito da refusão sobre a dureza do botão. A operação de refusão é de grande importância para garantir a homogeneidade química em lingotes ligados à base de zircônio pois somente através deste procedimento ela é conseguida, particularmente quando fornos de eletrodo não consumível sob atmosfera de gás inerte são empregados.

Este procedimento garante a homogeneidade química mas causará um acréscimo na dureza medida como se pode observar pelos valores apresentados na tabela 18. A operação foi conduzida em ambos os

casos com o uso de "absorvedores", argônio U e corrente de fusão de 150A. A amostra fundida era constituída por esponja porosa.

| operacao | HB  |
|----------|-----|
| fusao    | 285 |
| refusao  | 230 |

Tabela 18 - Efeito da refusao sobre a dureza do botao de zirconio.

Foram efetuadas cerca de 50 fusões ao longo deste trabalho nas quais foi possível obter-se botões cuja massa variava entre 15 a 40g. Os primeiros botões destas fusões serviram como experiência para a correta operação do forno MRC série V-II sendo que os resultados obtidos de dureza e análise química destes botões não podem ser considerados como uma medida de qualidade do produto devido a serem obtidos sob condições incertas e adversas que implicaram inclusive na necessidade de se proceder a uma reforma do equipamento .

Contudo ao serem determinados uma corrente de fusão, a pressão do forno e adotar-se o uso do "absorvedor" conjuntamente com o argônio do tipo U, os botões originados a partir de esponja porosa, lavada com metanol e nestas condições de fusão permitiram a obtenção e reprodutibilidade de resultados antes não alcançados.

O melhor resultado de dureza medido foi de 189 HB, muito próximo ao grau R60704 (48), estando porém a maioria dos botões situados numa faixa compreendida entre 203 HB e 210 HB correspondente ao grau R60703(48).

Estes botões foram analisados para a determinação de impurezas metálicas, mostrando a presença dessas impurezas nas faixas citadas na tabela 19.

| elemento | teor (ppm) |
|----------|------------|
| P        | < 40       |
| Fe       | > 400      |
| Cr       | 10 a 100   |
| Ni       | 5 a 200    |
| Zn       | < 20       |
| Si       | 20 a 200   |
| Al       | 30 a > 400 |
| Mn       | > 100      |
| Hg       | 75 a 200   |
| Pb       | < 2,5 a 10 |
| Bi       | < 2,5      |
| Cu       | 25 a 100   |
| Na       | 0 a 150    |
| B        | 0,4 a 1,0  |
| H        | < 450      |
| C        | 120 a 250  |
| S        | 13 a 80    |

**Tabela 19** - Teor de impurezas metálicas detectadas em botões de zircônio fundidos no forno a arco de eletrodo não consumível.

O teor de gases, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio também foi analisado e os valores obtidos estão expressos na tabela 20, valores obtidos para o botão de menor dureza, 189 HB.

| elemento | teor (ppm) |
|----------|------------|
| O        | 776        |
| N        | 547        |
| H        | N.D.       |
| C        | 184        |

**Tabela 20** - Teores de gases e carbono detectados para a amostra de menor dureza (189 HB)

Observa-se que as alterações na composição química ocasionadas pela fusão não foram muito acentuadas com relação a apresentada pela esponja (ver tabela 5).

Contudo, houve um substancial aumento no teor de oxigênio, atribuindo-se este aumento ao fato de que fusões sucessivas só tendem a aumentar o teor de oxigênio do zircônio e conseqüentemente sua dureza.

Comumente para o titânio, metal com características metalúrgicas e químicas muito semelhantes ao zircônio, a dureza é expressa em função do "oxigênio equivalente"<sup>(56)</sup> que considera o efeito dos elementos formadores de soluções sólidas intersticiais cuja presença eleva sua dureza e a resistência. Estes elementos são o carbono, nitrogênio, hidrogênio e o oxigênio sendo este último o mais importante intersticial. Portanto se relacionarmos o "oxigênio equivalente" apresentado pela amostra mais dútil através da equação:

$$O_e(\text{ppm}) = O(\text{ppm}) + 2xN(\text{ppm}) + 2/3xC(\text{ppm})$$

aplicada aos valores da tabela 20, encontraremos um valor que ao ser localizado na figura 13 corresponderá a um valor de aproximadamente 185HB, ou seja, cerca de 2,1% inferior ao valor de dureza medido em laboratório para esta amostra.

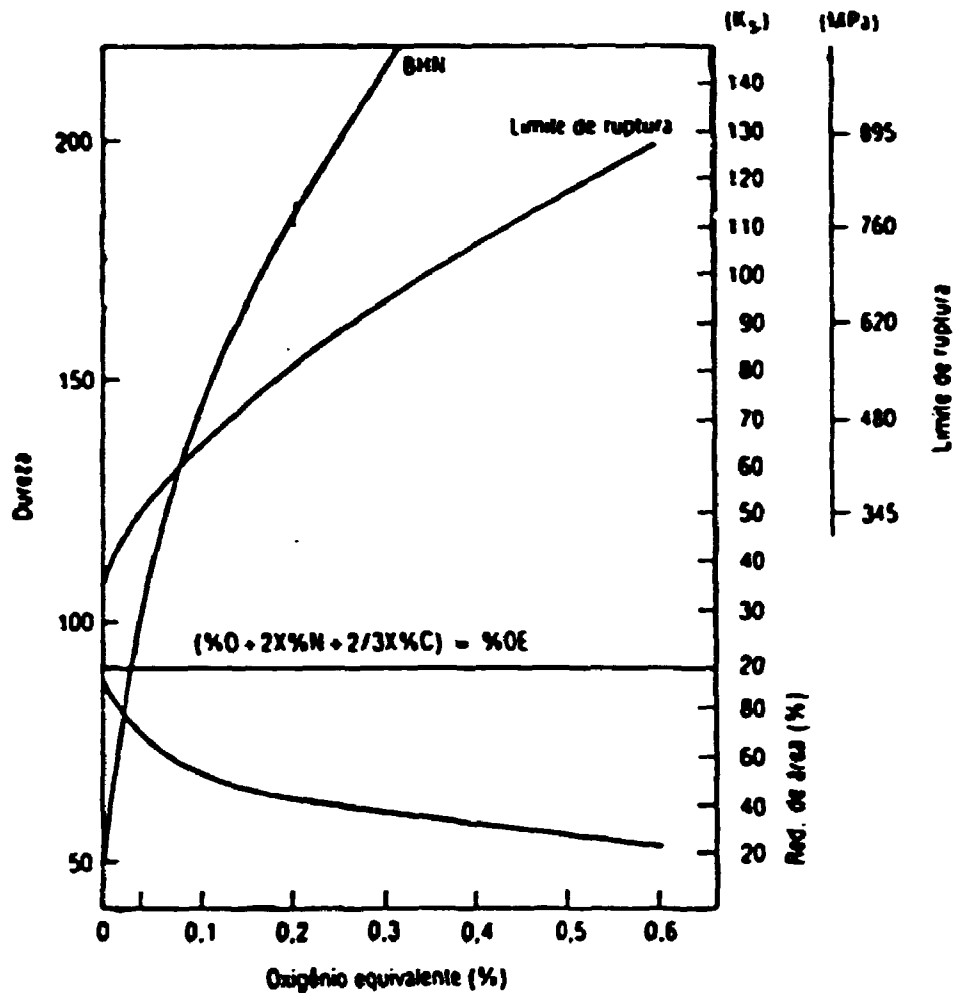
O teor de gases para esta amostra foi obtido no laboratório de gases do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica) com o objetivo de confirmar a relação existente entre o teor de oxigênio e a dureza do zircônio.

A contaminação pelo cobre, como esperado, manteve-se em níveis muito baixos devido à refrigeração a água que a soleira do forno possui e que impede a reação entre ela e o metal em fusão.

O tungstênio apresentou invariavelmente, em todas as fusões, um teor menor do que 450 ppm, considerado aceitável, uma vez que o zircônio fundido em fornos a arco com eletrodo não consumível

chega a apresentar uma contaminação, próxima a 400 ppm (9.16,53).

Figura 13 - Propriedades mecânicas do Ti em função do Oxigênio equivalente



O alto teor de ferro é devido ao contato entre a ferramenta de corte e a amostra, deixando resíduos nesta última. Além disso, a escova de aço utilizada para remover parte da escória presente na superfície da esponja também pode ser um agente contaminante deste elemento.

A determinação experimental dos parâmetros de fusão é racionalizada através de um cálculo matemático aproximado onde obtêm-se valores desses parâmetros. Estes cálculos, análogos aos do processo de soldagem TIG<sup>(58)</sup> que é semelhante ao processo de fusão adotado neste trabalho, estão relacionados com o conceito

usados no balanço térmico do arco pela equação:

$$\eta_T = \frac{Q}{P \cdot \Delta t} \quad (1)$$

onde  $\eta_T$  = rendimento térmico

$P$  = potência (W)

$Q$  = quantidade total de calor (J) (sólido  $\rightarrow$  líquido)

$\Delta t$  = tempo necessário a fusão (s)

O rendimento térmico é determinado geralmente por processos experimentais sendo que para o processo TIG pode variar numa ampla faixa de 20 a 50%.

Com a conclusão do trabalho foi possível estabelecer e fixar, para o forno MRC, alguns valores que podem facilitar o cálculo do rendimento térmico. Verificou-se que para uma altura de arco próxima a 15mm, a tensão mantinha-se numa faixa de 27,5 a 32V, e que um tempo de 30 segundos era satisfatório para a fusão de 40g de zircônio.

Considerando-se que a quantidade de calor é conhecida para um metal, que o rendimento térmico também o é, assim como o tempo de fusão, pode-se conhecer a potência e, a partir dela em conjunto com a tensão já determinada, obter um valor de corrente muito próximo ao necessário à fusão de um dado metal, bastando então efetuar-se pequenos ajustes de operação.

Portanto, o valor aproximado da corrente necessária para fundir 30g de Zr pode ser conhecido com o cálculo apresentado a seguir:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$Q_i = m \cdot c_i \cdot T \quad i = 1, 3$$

$$Q_j = m \cdot L_j \quad j = 2, 4$$

para:  $c_1 = 7,86 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$  ,  $c_3 = 8,03 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$   
 $L_2 = 920 \text{ cal/mol}$  ,  $L_4 = 5,5 \text{ kcal/mol}$   
 $m = 30\text{g}$   
temos:  $Q = 1.828.688,03 \text{ J}$

Para uma tensão média de 30V, temos:

$$P = 30 \cdot I$$

O tempo de fusão considerado satisfatório para o caso em questão é de 30s.

Estes valores, aplicados na equação (1), em conjunto com um valor de rendimento igual a 20%, fornecerá uma corrente de 152 A, próxima a determinada experimentalmente.



#### IV.2.4. - Estrutura metalográfica no estado bruto de fusão.

Diversas considerações à partir dos diagramas binários do zircônio e de seus principais elementos de ligas permitem ter uma ideia clara do que se passa durante o curso da solidificação.

O zircônio, de estrutura hexagonal compacta à temperatura ambiente (fase alfa), sofre uma transformação alotrópica à 865°C, temperatura na qual passa a apresentar uma estrutura cúbica centrada (fase beta). A transformação beta-alfa é do tipo martensítica ou bainítica conforme a velocidade de resfriamento. Esta velocidade de resfriamento conduz à uma estrutura alfa mais ou menos finas, suas agulhas apresentam suas orientações bem definidas em relação aos cristais beta da matriz inicial: planos  $(0001)_\alpha$  paralelo ao plano  $(110)_\beta$ , direção  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$  paralelas à da direção  $\langle 111 \rangle_\beta$ .

A presença de elementos de ligas modificam profundamente esta situação, que pode ser constatada pela figura 14:

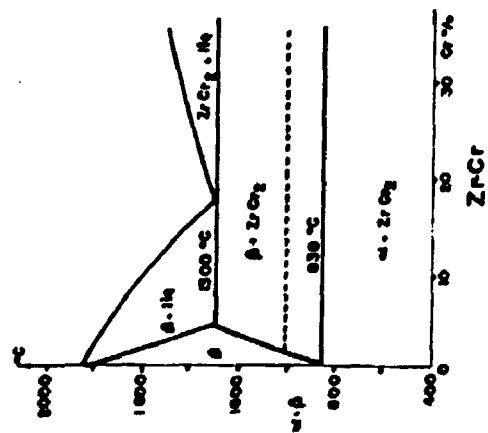
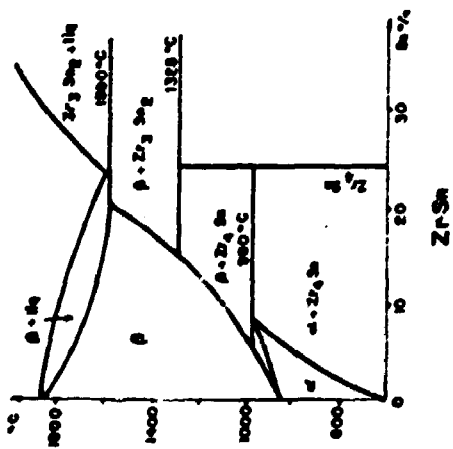
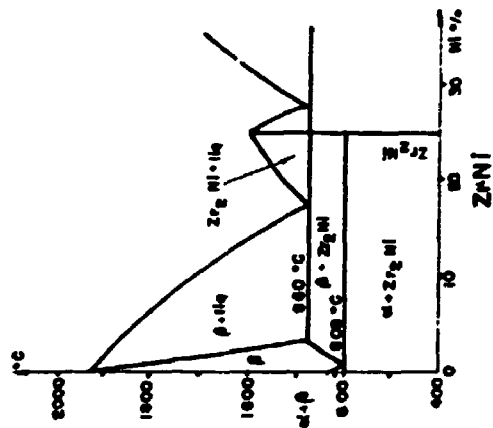
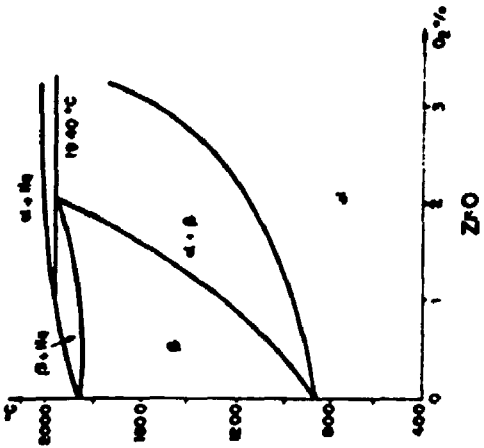
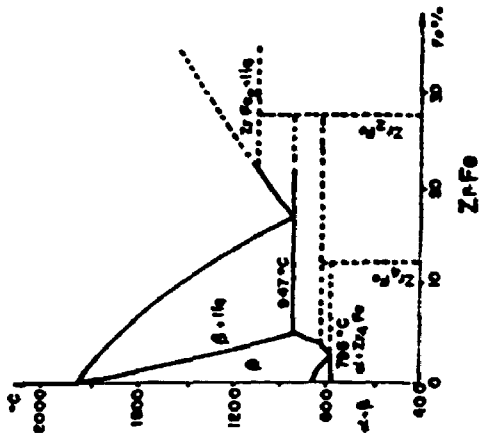
-excetuando-se o oxigênio, todos os elementos em questão abaixam o ponto de fusão.

-logo nas primeiras adições, surge um domínio bifásico  $\alpha + \beta$ , o oxigênio e o estanho deslocam o ponto de equilíbrio  $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$  para as altas temperaturas (elementos alfa-gênicos), o Fe, o Cr e o Ni, deslocam o ponto de equilíbrio,  $(\alpha + \beta) \rightarrow \alpha$  para temperaturas mais baixas.

-nos teores apresentados, todos os elementos entram em solução sólida na fase beta, mas em comparação com o O e o Sn que entram igualmente em solução na fase alfa (onde tem maior solubilidade que na fase beta), o Fe, o Cr e o Ni são muito menos solúveis nesta fase (alfa), precipitando-se preferencialmente como compostos intermetálicos.

A cinética de resfriamento apresenta igualmente um papel importante na estrutura bruta de fusão: um resfriamento lento favorável ao desaparecimento de microsegregação conduzirá à uma

Figura 14 - Diagramas binários Zr-elementos de liga



estrutura de agulhas grosseiras, (figura 15a), enquanto que um resfriamento rápido,desfavorável a microsegregação conduzirá à uma estrutura de agulhas finas (figura 15b).

figura 15a. - Zr bruto de fusão com resfriamento lento, estrutura semelhante a bainita. Aumento: 250x,



Figura 15b - Zr bruto de fusão com resfriamento rápido, estrutura semelhante a martensita. Aumento: 640x



## CAPITULO V - FABRICAÇÃO DE LIGAS

Na fase final deste trabalho fez-se um estudo da fabricação de uma liga binária à base de zircônio e com um teor nominal de 2,5% em peso de estanho. Apesar de atualmente a liga Zr-2,5%Sn não ter interesse comercial, a metodologia desenvolvida, tanto para a sua fabricação, assim como a caracterização química, mecânica e metalográfica permitirá a obtenção dos subsídios necessários para a futura produção, em escala de laboratório, das conhecidas ligas zircaloy 2 e zircaloy 4, as principais ligas à base de zircônio.

Duas amostras foram preparadas para a fusão, ambas com adição, da ordem de 10% e 20% sobre a massa calculada, conforme mostra o balanço de carga apresentado na tabela 21.

| amostra | mZr(g) | mSn(g) | meSn(g) | mtSn(g) | pSn(%) |
|---------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 1       | 22,19  | 0,57   | 0,057   | 0,627   | 2,75   |
| 2       | 23,01  | 0,60   | 0,120   | 0,720   | 3,00   |

mZr - Massa de Zr adicionada

mSn - Massa de Sn calculada (2,5%)

meSn - Massa de Sn em excesso

mtSn - Massa total de Sn adicionada (mSn + meSn)

pSn - porcentagem total de Sn adicionado

**Tabela 21** - Balanço de carga para a elaboração da liga Zr-2,5%Sn

Este excesso foi adicionado com o propósito de verificar e determinar experimentalmente a possível perda por volatilização de estanho, elemento com baixo ponto de fusão ( $\approx 200^{\circ}\text{C}$ ) e alta pressão de vapor ( $\approx 10\text{mmHg}$  a  $1800^{\circ}\text{C}$ ), devido à utilizar-se pressão parcial de atmosfera inerte e/ou por um dos dois mecanismos de segregação que são comuns a este tipo de forno, que são:

1.a pequena parcela de metal que é fundida a um determinado tempo faz com que o elemento de liga não tenha oportunidade de se

distribuir completamente pela massa metálica.

2. elementos de alta densidade afundam-se na parcela de banho metálico fundido anteriormente, ai permanecendo como uma inclusao metálica<sup>(5)</sup>.

Estes dois tipos de segregação resultam em variações nas propriedades mecânicas causando problemas na conformação mecânica posterior do fundido. Em fornos pequenos adota-se o procedimento de refundir o botão de primeira fusão sendo para isso ele virado dentro do equipamento e o arco aplicado sobre o lado que estava em contato com a lingoteira durante a fusão, alcançando com esse procedimento a homogeneidade requerida, apesar da dureza do metal sofrer um acréscimo de 10 a 20%, quando esta técnica é adotada.

Contudo, a possível volatilização não poderá ser evitada, sendo apenas contornada, através de pequenas quantidades de ligante que é adicionado em excesso para minimizá-la. Observou-se que as paredes, êmbolo e eletrodo apresentavam material condensado proveniente das amostras quando expostas ao intenso calor do arco, superior a 2000°C em sua superfície, sendo lá condensadas preferencialmente devido a estas regiões serem mantidas sempre frias pelo sistema de refrigeração. A análise química dessas duas amostras, apresenta apenas um pequeno decréscimo no teor de estanho e acredita-se que essa parte perdida possa estar presente na camada finamente condensada no interior do forno. Os resultados de análise química e de dureza destas amostras estão mostradas na tabela 22.

| amostra | Sn (%) | perda Sn (%) | HB    |
|---------|--------|--------------|-------|
| 1       | 2,47   | 0,28         | 249,0 |
| 2       | 2,73   | 0,27         | 268,4 |

Sn (%) - porcentagem de Sn presente na amostra

Tabela 22 - Teor e perda de Sn e resultado de dureza apresentados na liga após a fusão.

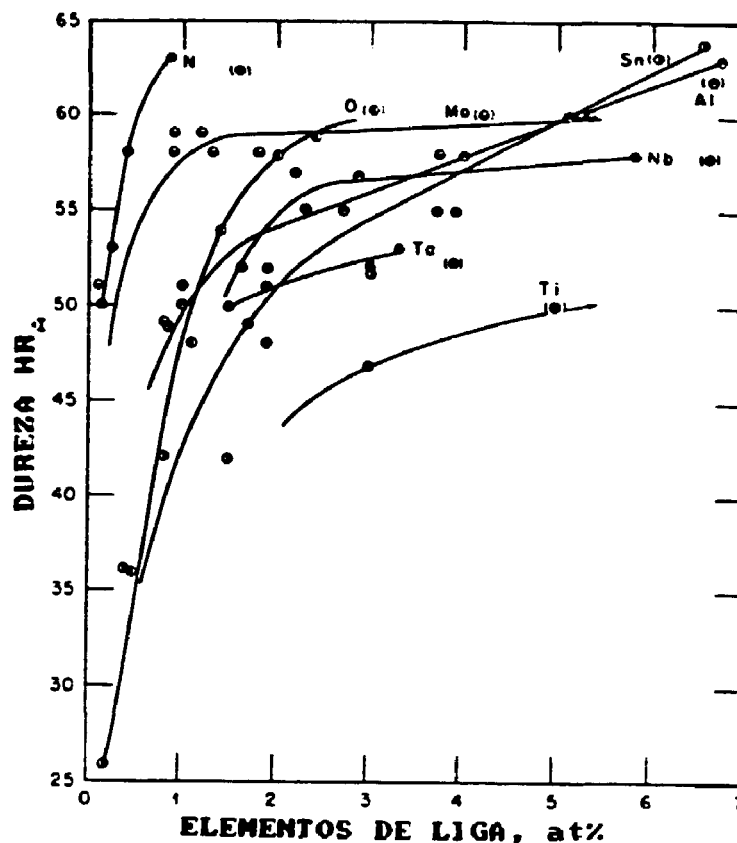
Tanto a operação de fusão como a de refusão foram conduzidas com os parâmetros anteriormente determinados para o zircônio, ou seja :  $I = 150 \text{ A}$ ,  $p = 400 \text{ mmHg}$ ,  $t = 20 \text{ a } 30\text{s}$ .

Na elaboração das duas amostras utilizou-se esponja porosa lavada com metanol e pequenos pedaços de estanho que foram distribuídos ao longo e por entre a carga de zircônio.

Como existe uma relação aproximada entre dureza e resistência mecânica, as medidas de dureza são de grande utilidade na avaliação do zircônio e suas ligas, sendo portanto, adotado este ensaio como uma primeira caracterização dos botões ligados. O gráfico da figura 16 mostra o acentuado efeito que pequenas adições de elementos de liga tem sobre a dureza.

Entretanto, os parâmetros de fusão e velocidade de resfriamento, associados às características dos materiais utilizados para a fabricação do botão, podem dar origem a uma variedade de tamanhos de grão, distribuição e homogeneidade da liga dentro de uma dada região. Estes pontos devem ser considerados quando se interpreta o aspecto microestrutural e mecânico das amostras pois as variações microestruturais e mecânicas não devem ser atribuídas somente ao elemento de liga, mas também como um resultado do histórico térmico do material.

**Figura 16 - Efeito dos varios elementos de liga sobre a dureza do Zr a temperatura ambiente<sup>(10)</sup>**



#### V.1. - Metalografia da liga Zr-2,5%Sn.

O procedimento metalográfico adotado para a avaliação da microestrutura bruta de fusão das ligas fabricadas é indicado de maneira semelhante ao método 1, descrito em III.4.3., seguido da anodização em solução adequada constituída de :

- 30 ml de álcool etílico,
- 35ml de H<sub>2</sub>O,
- 5 ml de ácido fosfórico,
- 10 ml de ácido láctico,
- 20 ml de glicerol,
- 2 g de ácido cítrico,
- voltagem: DC = 20 V,      tempo = 20 a 50s.



Sob certas condições, quando as ligas de zircônio são resfriadas a partir da fase  $\beta$  em direção ao campo de fase ( $\alpha + \beta$ ), o  $\alpha$  nucleará no contorno de grão  $\beta$ , crescendo para formar uma estrutura Widmanstätten (figura 17). Em diversos sistemas de ligas a base de zircônio existe uma transformação martensítica, conforme for a velocidade de resfriamento (figura 18). A temperatura superior na qual a estrutura martensítica se forma é função da composição e geralmente ela decresce com o aumento de soluto substitucional contido na fase .

Comparando-se as microestruturas no estado bruto de fusão da liga fabricada com as do zircônio não ligado observa-se que ambas são muito semelhantes; para efeito de ilustração a figura 19 mostra a microestrutura do zircônio puro obtido nas mesmas condições de resfriamento das ligas fabricadas.

Figura 17 - Zr-2,73%Sn, luz polarizada, aumento 250x.

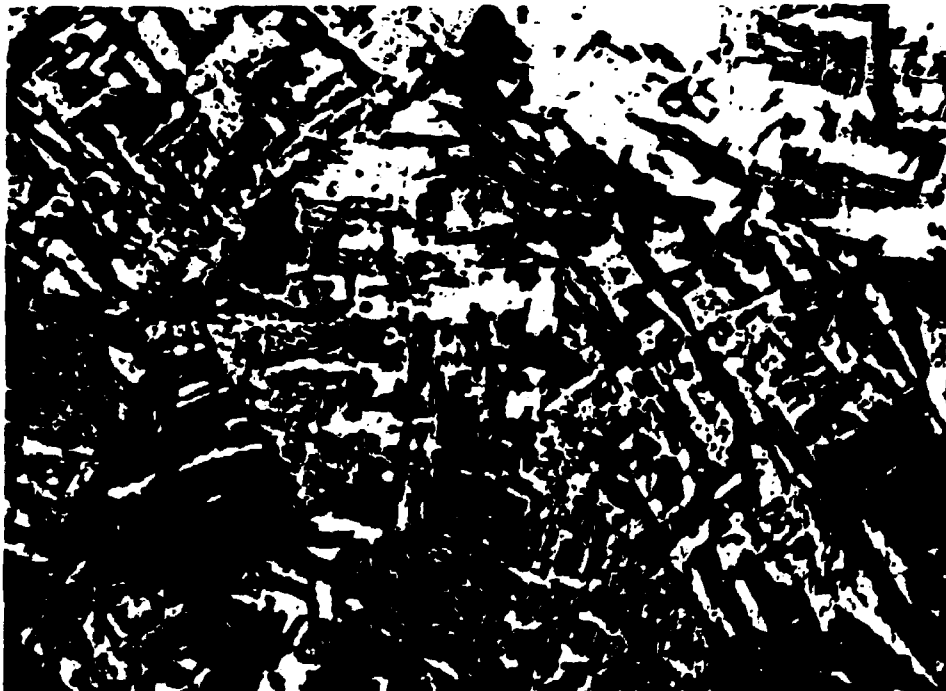


Figura 18 - Zr-2,47%Sn, luz polarizada, aumento 250x.

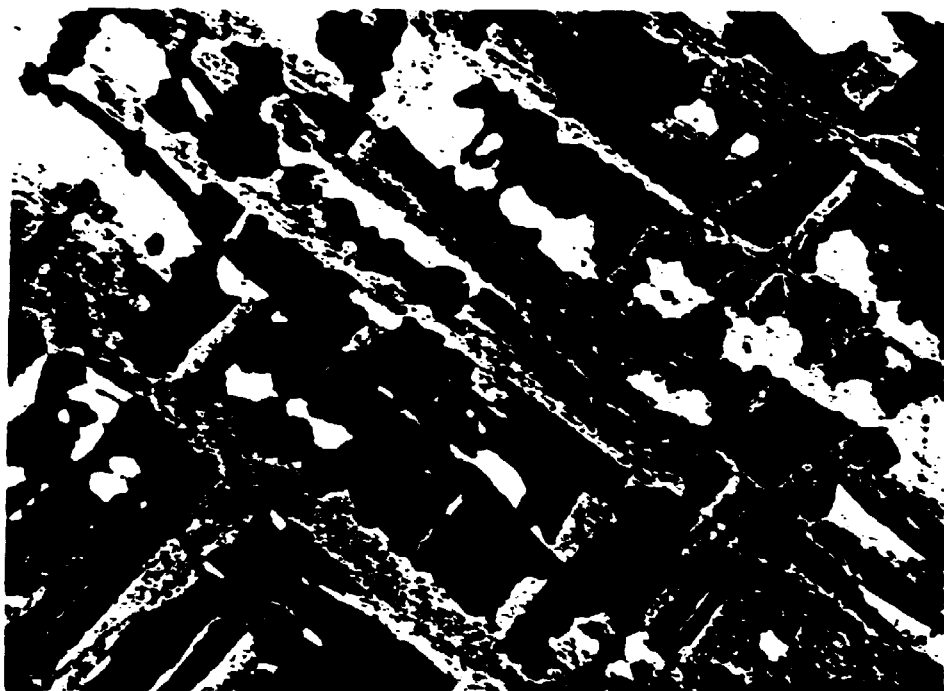
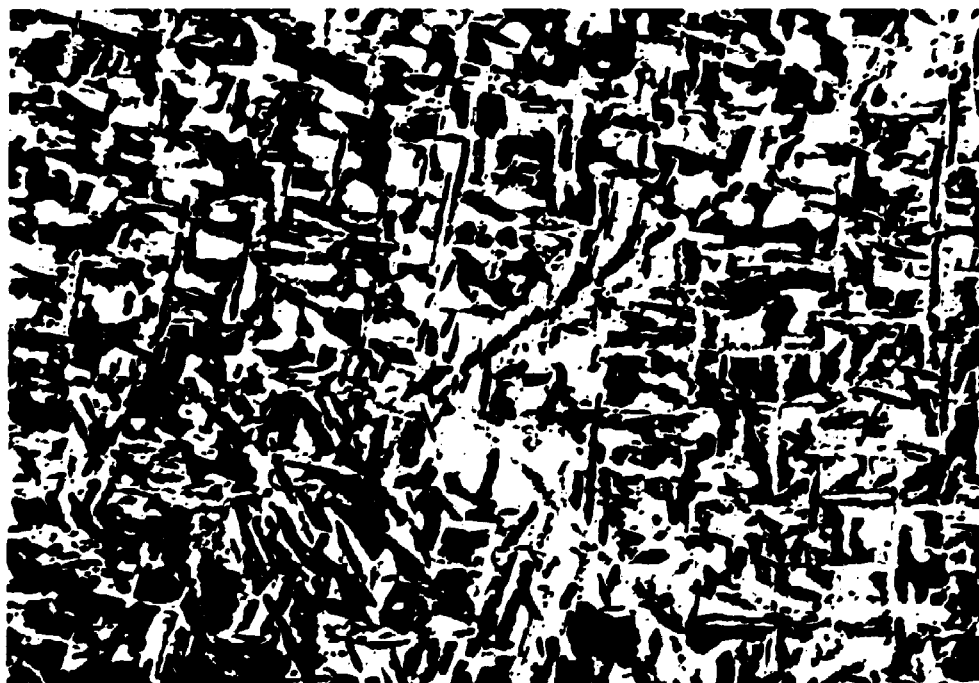


Figura 19 - Zr não ligado, luz polarizada, aumento 250x.



## **VI - Conclusões**

1. A esponja no estado como recebido mostrou-se difícil de ser fundida evidenciando a necessidade de um controle mais eficaz na etapa de purificação.
2. A limpeza da esponja por via úmida apresentou os valores de dureza mais baixos, mostrando-se ainda, ser um procedimento eficaz e de baixo custo.
3. A limpeza por tratamento térmico não se mostrou efetiva quanto à qualidade do produto além de ser muito onerosa.
4. O uso de argônio de alta pureza em conjunto com um "absorvedor" de gases permite obter um botão de Zr com baixos teores de oxigênio e nitrogênio.
5. Botões refundidos diversas vezes ou obtidos a partir de esponja muito densa apresentam dureza elevada.
6. Não há contaminação acentuada do Zr por Cu e W provenientes da soleira e do eletrodo respectivamente.
7. A perda porcentual de Sn foi semelhante para as duas amostras de ligas fabricadas, fato esperado, já que foram mantidas, para ambas, as mesmas condições de fusão e refusão.
8. A metalografia revelou para o zircônio puro e para a liga Zr-2,5%Sn, uma estrutura do tipo Widmanstätten, sendo que em altas velocidades de resfriamento a estrutura é semelhante à martensita e em baixas velocidades de resfriamento, a estrutura se assemelha à bainita.

9. Neste trabalho obteve-se zircônio com dureza igual a 189 HB a partir de esponja porosa em operação de fusão conduzida com os seguintes parâmetros :  $I = 150$  A,  $p = 400$  mmHg (argônio tipo U), altura do arco = 15mm, tempo de fusão = 20 segundos.

## BIBLIOGRAFIA DA TESE

1. DECOURS, J. Le Zirconium vertus et defauts Clefs Cea, (14):16-27, 1989
2. FILYAND, M.A. & SEMENOVA, E.I. Zirconium. In: Filyand, M.A. & Semenova, E.I. Handbook of the rare elements vol.2/Refractory elements. London, Macdonald Technical & Scientific, s.d. p.99-169.
3. ALBERT, A.; CHRETIEN, A.; FLAHAUT, J.; FREUNDLICH, W.; LANGERON, J.P.; LEHR, P. Titane, zirconium, hafnium, thorium. Paris, Masson, 1963. (Nouveau traité de Chimie minérale, 9).
4. MELLOR, J.W. Ti, Zr, Hf, Th, Ge, Sn, Pb, inert gases. London, Longmans, Green and Co, 1947. cap.42, p.98-165. (A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, 7).
5. MONZANI, D. // Estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesioterapia. São Paulo, 1990. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares).
6. HERENGUEL, J. Metalurgia especial. Espartero, Urno, 1976.
7. GILBERT, H.L. Arc melting of zirconium metal. J. of the Electrochem. Soc., 99(5):191-93, 1952.
8. JOHNSON, E.V. Vacuum arc melting. In: ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR. The uses of vacuum in metallurgy. // London, Edinburgh, 1964. Sect.11, cap.10, p.69-71.

9. LUSTMAN, B. & KERZE, F., eds Metallurgy of zirconium, Div. 7: materials procurement project. São Paulo, MacGraw Hill, 1955. (National nuclear energy series. Manhattan project technical section, 7).
10. DISTASI, L. Fornos elétricos. São Paulo, Hemus, 1981.
11. KUHN, W.E. Productions of titanium ingots by melting sponge metal in small inert-atmosphere arc furnaces. J. Electrochem. Soc., 99(3): 89-99, 1952.
12. MILLER, G.L. Zirconium. 2.ed. London, Butterworths, 1957. (Metallurgy of the rarer metals, 2)
13. GUARRELL, A.G. Refino com Eletrodo Consumível. Metalurgia, 25(138):327-41, 1969.
14. NEKHENDZI, Yu.A.; BUTALOV, L.V.; PEROF, N.I.; FILIN, Yu.A. The influence on the properties of titanium castings of melting and pouring in vacuo and under a protective atmosphere. In: ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR. The uses of vacuum in metallurgy. Edinburg, Oliver and Boyd, 1946. Sect. I cap. 5, p. 36-39.
15. ARMED SERVICES TECHNICAL INFORMATION AGENCY. General recommendations on design features for titanium and zirconium production-melting furnaces. Columbus, Oh., Defense Metals Information Center, 1961. (AD-260099)
16. MINKLER, W.W. The production of titanium, zirconium and hafnium. New York, Metallurgical Society of AIME, 1981. p. 171-89. (Metallurgical treatises)

17. SIMMONS, O.W.; GREENIDGE, C.T.; EASTWOOD, L.W. Arc melting of titanium. *Metal. Progress.*, 55:197-200, 1949.
18. CRAIGHEAD, C.M.; SIMMONS, O.W.; EASTWOOD, L.W. Titanium binary alloys, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 188 485-513, 1950.
19. FARIA, J. Fabricacao de lingotes de titanio pelo processo de fusão a arco sob vacuo com eletrodo consumivel. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *Materiais avançados: seminário ABM realizado em São José dos Campos, 20 a 23 de novembro, 1989*, S.n.t. p 99-118.
20. NISHIKAWA, T. & TSURUNO, T. On the relation among pressure, dimension and density in titanium sponge compact making. In: KIMURA, H. & IZUMI, O. *Titanium: international conference, held in Kyoto, May 19-22, 1980*. New York, AIME, 1980. p.2129-2134.
21. LEYT, A. *Los Processos de Fusion por Arco de Metales*. Buenos Aires, Comission Nacional de Energia Atomica, 1970. p.17-22.
22. ROBERSON, A.H. Titanium and zirconium casting developments by the U.S. Bureau of Mines, *J. of the Inst. of Metals*, vol. 86, p.1-6, 1957.
23. STEPHENS, W.W.; GILBERT, H.L.; BEALL, R.A. Consumable electrode arc melting of Zr metal. *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, 45:867-79, 1953.
24. BOCHER JR., J.M. & CAMPBELL, I.E. Vapor Pressure of Titanium. *J. Am. Chem. Soc.*, 71:4040-4042, 1949.

25. JONES, J.E.; MOSS, A.R.; PICKMAN, D.O. The arc melting of metals and its application to the casting of molybdenum. *J. Inst. Met.*, 82:361-373, 1953.
26. PUGH, J.W.; HADLEY, R.L.; HENNIS, R.W. An arc furnace for melting refractory metals. *Met. Progr.*, 63(3):419-427, 1953.
27. BOMBERGER, H.B. & FROES, F.H. Melting of titanium. *J. Met.*, 36(12):39-47, 1984.
28. ZANNER, F.J. Metal transfer during vacuum consumable arc remelting. *Metall. Trans.*, B, 10:134-142, 1979.
29. COOK, M. Arc melting of reactive and refractory metals *J. Inst. Met.*, 87,(1\6):161-173, 1958.
30. ROSEBAUN, J.B. Titanium technology trends *J. Met.*, 34(6):76-80, 1982
31. KAHLES, J.F.; FIELD, M.; EYLON, D.; FROSS, F.H. Machining of titanium alloys. *J. Met.*, 37(4):27-35, 1985.
32. NAFZIGER, R.H. & CALVERT, E.D. Electroslag melting of zirconium. In: U.S. BUREAU OF MINES. *The electroslag melting process*. s.l.p., 1976. cap. 10, p 118-130. (Bulleting 669).
33. ESTADOS UNICOS. U.S. Patent 4,261,412. Fine grain casting method. SOYKAN, F.H. & HUNTINGTON, J.S. Apr. 14, 1981.
34. PRIDGEON, J.W.; DARMARA, F.N.; HUNTINGTON, J.S.; SUTTON, W.H. *Principles and practices of VIM and VAR*. New York, Metallurgical Society of AIME, 1981. p.261-267.



35. SLAVENS, G.J. Molten streams of titanium alloys by a single-melt system. *J. Met.*, 40(3):23-25, 1988.
36. YU, K.O.; ADASCZIK, C.B.; STELMA, G.J.; MAURER, G.E. A comparison of VIM, VAR and VADER superalloy ingot structures. *Specialty Metals Melting and Processing: proceedings of vacuum metals conference on Specialty Metals Melting and Processing held in Pittsburg PA (june 1984)* pg 167-174.
37. YU, K.O.; MCMULLER, J.F.; ADASDZIK, C.B.; MAURER, G.E. VADER and VAR ingot structures. *J. Met.*, 41(2):10-14, 1989.
38. BAKISH, R. Electron beam melting: state of the art 1984. *J. Met.*, 36(6):42-44, 1984.
39. CARVALHO, R.F. & CAMPOS Fo, M.P. Processos modernos de fusao a vácuo. *ITA Engenharia*, janeiro 1973, pg 53-57.
40. LEYBOLD. HERAEUS GMGH. Vacuum Process Engineering for Metallurgy Hanau, .d. (catálogo comercial).
41. MINKLER, W.M. The titanium industry 1983. *J. Met.*, 36(4):69-71, 1984.
42. KESSLER, H.D. Critical review: consolidation, primary and secondary fabrication. In: JAFFEE, R.I. & BURTE, H.M., eds. *Titanium science and technology*. New York, Plenum Press, 1973. v.1, p.303-309. (International conference on titanium, 2)
43. MITCHELL, A. & TRIPP, D.W. Melting techniques for titanium. *SAMPE Q.*, 20(2):38-41, 1989.

44. MOROZOV, E.I.; MUSATOV, M.I.; CHUCHURYUKIN, A.D.; FRIDMAN, A.S. Investigation of various methods of melting and casting of titanium alloys. In: KIMURA, H. & IZUMI, O., eds. Titanium science and technology New York, AIME, 1980. v.3, p.2157-167
45. LEYBOLD-HERAEUS GMBH. Plasma Melting. Hanau, s.d. (catalogo comercial).
46. PATON, B.E. & LAKOMSKY, V.I. Smelting of primary ingots and their remelting in plasma-arc furnaces with cold molds. In: JAFFEE, R.I. & BURTE, H.M., eds Titanium, science and technology. New York, Plenum Press, 1973. v.1, p 505-18. (International conference on titanium, 2)
47. FUJIMARA, T.; KATO, K.; ONO, K.; YAMADA, H. Primary melting of titanium with plasma-arc. In: KIMURA, H. & IZUMI, O., eds. Titanium science and technology. New York, AIME, 1980. v.3, p.2135-2146.
48. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for zirconium and zirconium alloy ingots. Apr. 1979. (ASTM B 495-79). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.04, p.500-503.
49. SCHULZE, K.K.; HERMANN, A.J.; HORZ, G. High-temperature interactions of refractory metals with gases. J. Met., 40(10): 25-30, 1988.
50. THYNE, R.J. van; TURNER, D.M.; KESSLER, H.D. Double melting produces homogeneous titanium alloys. Iron age, 172(6):146-148, 1953.
51. SCHEMEL, J.H. STM manual on zirconium and hafnium Philadelphia, Pa., ASTM, 1977. (ASTM special technical publication, 639)

52. RADTKE, S.F.; SCRIVER, R.M.; SNYDER, J.A. Arc melting of titanium metal. Trans. Am. Inst. Mech. Eng., 191:620-624, 1951
53. KROLL, W.J.; SCHKECHTEN, A.W.; YERKER, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. Trans. Electrochem. Soc., 89:263-76, 1946
54. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for brinell hardness of metallic materials. Jun. 1984. (ASTM - E-10-84). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standard section 3 : metals test methods and analytical procedures v.03.01, p.153-163.
55. KUHN, W.E. Developments of graphite electrodes and study of heat losses with different electrodes in the single electrode inert-atmosphere arc furnace. J. of the electroch. society, 99(3):97-10, 1952
56. BRICK, R.M.; PENSE, A.W.; GORDON, R.B.; Structure and properties of engineering materials. 4.ed. São Paulo, McGraw Hill, 1977. (Materials Science and Engineering series)
57. HENRY, J.L.; STEPHANS, W.W.; BLUE, D.D.; MAYSILLES, J.M. Bureau of mines development of titanium production technology. Bureau of Mines. Bulletin, Washington, n.690, 1987, 120p
58. QUITES, A.M.; DUTRA, J.C.; Tecnologia da soldagem a arco voltaico Florianópolis, Edeme, 1979.
59. SOUZA, S.A. Ensaio mecânicos de materiais metálicos. São Paulo, Edgard Blucher, 1982, p.105-110.