

BR 9431973

INDS-BR--3307

**FUSÃO A ARCO SOB ATMOSFERA DE GAS INERTE DA
ESPONJA DE ZIRCONIO**

Oswaldo Julio Junior*

Arnaldo H.P. de Andrade**

RESUMO

Neste estudo descreve-se um procedimento de fusão da esponja de zircônio em escala de laboratório utilizando-se um forno a arco de eletrodo não consumível sob atmosfera de gas inerte. Mostra-se os efeitos da atmosfera de operação, do uso de absorvedor de gases e da característica da esponja, sobre a qualidade do botão obtido no estado bruto de fusão relacionando-a com medidas de dureza.

A adequação destas variáveis ao processo de fusão apresentou resultados inteiramente satisfatórios permitindo que se obtivessem pequenos botões de 40g com dureza situada na faixa de 180 a 200HB, possíveis de serem conformados mecanicamente.

1. Introdução

O zircônio obtido através do processo Kroll (redução do tetracloreto de zircônio pelo Mg) encontra-se na forma de uma esponja porosa, tornando necessário, para posterior conformação mecânica e utilização definitiva, fundi-la e consolidá-la na forma de lingotes com dimensões adequadas.

* M.Sc., Engenheiro Metalúrgico do Departamento de Metalurgia Nuclear IPEN-CNEN/SF

** Membro Titular da ARM, Doutor em Metalurgia, Chefe da Divisão de Ensaio e Controle de Qualidade do IPEN-CNEN/SF

Esta fusão contudo 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, seu elevado ponto de fusão (1845°C) e a facilidade com a qual o metal reage com outras substâncias provenientes dos processos de redução e fusão. Estas características exigem que a fusão do zircônio metálico seja processada de maneira semelhante a de materiais que necessitem de tecnologia especial à sua fusão como o Ti, U, Nb, Mb, W, etc..

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, levando sempre em consideração a utilização posterior do metal, a tolerância em relação à composição química, natureza da carga ou seja, zircônio puro ou ligado e, finalmente, o formato final do produto fundido.

Os procedimentos de fusão do zircônio e suas ligas mais rotineiramente utilizados na indústria, são os seguintes⁽¹⁾:

- a. Fusão a arco com eletrodo não consumível em atmosfera de gas inerte.
- b. Fusão a arco com eletrodo consumível a vácuo.
- c. Fusão por feixe eletrônico.

Evidencia-se que dentre todos os procedimentos utilizados para a fusão do zircônio, o processo de fusão à vácuo com eletrodo consumível é o que apresenta o melhor desempenho na indústria, permitindo obter lingotes com diâmetros superiores a 300 mm, pesos acima de 1 ton, com homogeneidade química adequada e num tempo muito curto, inferior a 6 minutos⁽²⁾.

Com o objetivo de desenvolver e implantar tecnologia própria na obtenção de zircônio metálico em escala laboratorial com qualidade comercial e também nuclear, o Departamento de

Metalurgia do IPEN/CNEN-SP tem realizado diversos trabalhos relativos à etapa de redução⁽³⁾ e fusão⁽⁴⁾ contando para esta última de um forno de laboratório de eletrodo não consumível sob atm de gas inerte visto que um protótipo VAR⁽⁵⁾ encontra-se ainda em fase de desenvolvimento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A esponja de zircônio utilizada neste trabalho é de procedência nacional, obtida no Departamento de Metalurgia do IPEN, através do processo Kroll, baseado na redução do tetracloreto de Zr pelo Mg⁽³⁾ apresenta-se como uma esponja porosa, com variações de densidade conforme a posição que suas parcelas ocupam no cadinho de redução⁽⁶⁾ como mostrado na tabela 1⁽³⁾, escória retida em sua superfície, representada principalmente pelo cloreto de Mg remanescente ao processo de destilação.

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

Tabela 1 - Tipos de esponja de zirconio e faixa porcentual conforme posicao no cadinho

O equipamento disponível para a fusão da esponja de Zircônio é um forno a arco com eletrodo não consumível sob atmosfera de gas inerte. É constituído de uma câmara de vácuo em cujo interior existe uma soleira de cobre refrigerada à água na qual estão dispostos horizontalmente vários recipientes com capacidade mínima de 4 cm³ e máxima de 9 cm³ que permitem a obtenção de

pequenos botões de metal fundido.

A câmara de vácuo, fabricada em aço inox, é dotada de serpentina de refrigeração e seu topo comporta um êmbolo de cobre refrigerado montado num dispositivo que permite movimentações vertical, horizontal e circular; na extremidade inferior deste êmbolo, permanentemente no interior da câmara de vácuo está preso o eletrodo de W-2%ThO₂ com diâmetro de 7,0 mm e comprimento de 150,0 mm.

A câmara é dotada de um visor que permite ao operador acompanhar a fusão e melhor direcionar o arco elétrico.

Na região da soleira do forno estão localizadas entradas para medidores de pressão e conexões para gases e para vácuo que no nosso caso é efetuado por uma bomba mecânica que permite atingir pressão inferior a 10⁻¹ mmHg; o gás necessário à fusão é argônio do tipo S (comercial) ou tipo U (ultra puro).

2.1. Preparo da esponja para a fusão

A esponja de Zr após sua remoção do cadinho de redução deve passar primeiramente por um processo de moagem devido às suas dimensões serem incompatíveis com o equipamento de fusão, seguindo-se um tratamento de limpeza visando a remoção da escória retida.

A remoção da escória dá-se principalmente devido à presença do MgCl₂ que em virtude do seu caráter higroscópico absorve grandes quantidades de umidade do ar dando origem a um fenômeno conhecido por salpicamento (spattering)⁷, ou seja, durante a fusão, esta umidade será evaporada rapidamente fazendo com que gotas de metal líquido sejam arremessadas para a extremidade inferior do eletrodo contaminando-se pelo W e precipitando-se novamente para o interior do banho na forma de inclusões com elevado ponto de fusão e muito duras; devido à elevada reativi-

dade do Zircônio, o oxigênio proveniente desta evaporação, associado ao nitrogênio residual presente na atmosfera do forno serão absorvidos pelo zircônio durante a fusão e solidificação tornando o metal obtido duro e frágil, inviabilizando sua conformação mecânica quando o teor destes gases ultrapassa determinado limite⁽⁸⁾. Esta absorção representa um grande problema devido à elevada solubilidade que o O e o N apresentam no metal zircônio, 6% e 5% respectivamente; portanto, uma vez ocorrida a contaminação, a remoção desses elementos será impossível pelos processos convencionais⁽⁹⁾.

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

A remoção do $MgCl_2$ e da água de hidratação efetuada por via úmida usando-se o metanol apresentou resultados satisfatórios para este fim além de ser um método barato. Os pedaços de esponja previamente moídos são mergulhados no metanol contido por um recipiente adequado. Para facilitar sua ação promove-se uma agitação do líquido que no nosso caso foi efetuada por um aparelho de ultra-som de laboratório. Após algumas horas estes pedaços são removidos e secos em uma mufla à temperatura de $120^{\circ}C$ durante uma hora, tempo e temperatura considerados ideais para a completa remoção dos traços de metanol.

Com o mesmo objetivo tentou-se um tratamento térmico a vácuo à temperatura de $1300^{\circ}C$ à pressão de 10^{-4} mmHg durante um período de 1 hora observando-se após a abertura do equipamento grande quantidade de substâncias condensadas no seu interior, apresentando a esponja uma oxidação superficial estando porém livre da escória.

2.2. Carregamento e Fusão

O carregamento é realizado de maneira a se evitar todo e qualquer contato que possa contaminar a carga e o interior do forno, o que prejudica o desenvolvimento do vácuo e que contribui também para elevar o teor de impureza nos botões. Nesta fase, especial atenção é 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, portanto a extremidade inferior do eletrodo deve ter um aspecto o mais limpo e brilhante possível antes do procedimento de fusão.

A técnica de fusão empregada consiste em aplicar uma corrente elétrica suficientemente alta para fundir os pedaços de esponja de zircônio e mantê-los líquidos até sua completa agregação sob a sua ação. 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 que serão absorvidas pelo metal líquido.

O problema apresentado por esta técnica é o controle na liberação das impurezas voláteis que é muito rápida, variando sua intensidade com a quantidade de escória apresentada pela esponja e com o valor da corrente elétrica. O efeito desta liberação se faz sentir primeiramente sobre o arco elétrico que será desviado em direção aos vapores podendo ser extinto e, caso se insista na operação, dará origem ao salpicamento, portanto, para assegurar boas condições de fusão, devem ser utilizados uma carga o mais livre possível de impurezas e uma corrente de fusão suficientemente alta para fundi-la sem causar a sua projeção para fora da lingoteira.

A operação é iniciada alternando-se o vácuo com purgações de argônio até que se consiga um valor mínimo de pres-

são, que com os equipamentos disponíveis está em torno de 6×10^{-2} mmHg. A seguir o forno é preenchido com a atmosfera necessária à fusão à pressão de 400 mmHg na câmara.

Ao ser estabelecido um arco elétrico, o eletrodo é deslocado para um absorvedor (getter) também de Zr aquecendo-o ao rubro; em seguida o eletrodo é deslocado para a lingoteira que contém a carga a ser fundida e a energia fornecida é gradualmente aumentada até que seja alcançada a corrente de fusão, determinada experimentalmente, dando início à fusão. Com o zircônio completamente líquido a corrente é desligada e a câmara é evacuada deixando-se o botão resfriando. A fusão não demora mais do que 30s e a operação demanda apenas 10 min até a remoção do botão.

3. Resultados - apresentação e discussão

Como medida de qualidade dos botões obtidos nas fusões optou-se pelo ensaio de dureza, uma vez que a dureza do zircônio está, analogamente ao titânio, relacionada com o teor de gases absorvidos (1,7,8). A norma ASTM B 495-79 especifica para o zircônio de qualidade comercial, os requisitos de dureza apresentados na tabela 2.

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

Tabela 2 - Especificação de dureza Brinell

O objetivo das experiências foi o de produzir pequenos botões com um valor de dureza o mais próximo possível do apresentado pela norma; procurou-se então trabalhar com todas as

variáveis que poderiam contribuir para alterar este valor, relacionando as medidas de dureza dos botões fundidos com as características apresentadas pela esponja antes da fusão, ou seja, limpeza e densidade, com o tipo da atmosfera adotada, uso de um absorvedor e também o efeito que refusões sucessivas tem sobre a dureza final do produto.

Durante esta série de experiências foram realizadas 50 fusões utilizando esponja de zircônio proveniente do mesmo vaso de redução. Os melhores resultados obtidos são apresentados na tabela 3.

estado da esponja	atm. utilizada		uso de absorvedor	
	argonio S	argonio U	argonio S	argonio U
como recebido	403	320	346	289
tratado c/ metanol	282	229	230	210
tratamento termico	441	315	321	268

Tabela 3. Valores de dureza HB apresentados pelos botoes apos fusao em funcao do estado superficial da esponja, da atmosfera utilizada e do uso de um absorvedor de gases.

A esponja tratada por via úmida apresentava antes da fusão uma coloração metálica, enquanto que, a esponja no estado como recebido possuía uma coloração cinza escuro. Esta diferença de coloração deve-se à remoção da escória finamente distribuída sobre sua superfície, e serve como um indicativo do grau de eficiência deste procedimento. A esponja tratada termicamente sob vácuo mostrava-se superficialmente oxidada, estando porém livre da escória superficial. Esta oxidação é devida à diferença de pressão existente entre a medida 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 e que contribui para aumentar a dureza do metal após a fusão.

A atmosfera utilizada também tem grande efeito sobre a dureza do botão devido a mesma conter quantidades variadas de impurezas que são absorvidas pelo metal na fusão e na solidificação. Para garantir um mínimo de contaminação gasosa do metal é de grande importância manter, através da bomba de vácuo, uma pressão mínima no interior da câmara do forno antes da injeção da atmosfera de fusão; isto pode ser conseguido alternando-se o vácuo com purgações de argônio, se não houver nenhuma evolução indicativa de aumento de pressão num período de 3 a 5 minutos então pode-se injetar o gas à pressão de fusão.

A utilização de argônio ultra puro permitiu obter-se botões fundidos com valores de dureza inferiores aos botões fundidos na presença de argônio comercial. Para promover um decréscimo nestes valores lançou-se mão do uso de um absorvedor com a finalidade de promover uma limpeza na atmosfera de fusão que, apesar de pura, apresentava resíduos de umidade. Este absorvedor de gases residuais foi obtido a partir de uma pequena quantidade de esponja de zircônio fundida nos primeiros testes com o forno a arco; ele é mantido dentro do forno sendo aquecido ao rubro com o auxílio do arco elétrico em presença da atmosfera de fusão, mantendo o nitrogênio e o oxigênio a níveis baixos^(10,11), porém difíceis de serem determinados durante a fusão.

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

Nos experimentos de fusão realizados foi observado que botões refundidos diversas vezes, ou que foram obtidos a partir de esponja pouco porosa, apresentaram uma dureza maior.

A elevada dureza do botão obtido a partir de esponja densa está associada à menor superfície específica que a

mesma apresenta, o que dificulta a remoção do $MgCl_2$ durante a fase de destilação no vaso de redução e também durante o procedimento de limpeza, nela permanecendo um maior teor de umidade que contribuirá para aumentar o teor de gases absorvidos por ocasião da fusão e conseqüentemente a dureza do botão.

Para comprovar qualitativamente a influência da densidade da esponja sobre a dureza do botão foram realizadas fusões com esponja densa e com esponja porosa, ambas lavadas com metanol. Estas fusões foram conduzidas sob atmosfera de argônio U, utilizando absorvedor de gases e com 150 A como corrente de fusão.

Obteve-se uma dureza de 238 HB para o botão fundido a partir de esponja densa enquanto que para o botão obtido com esponja porosa o resultado da medida de dureza foi de 189 HB. A razão desta maior dureza também está relacionada com o fato da esponja de maior densidade apresentar um maior teor de elementos como o Fe, Cr e Ni^(1,3) que também formam solução sólida com o Zircônio, além desta apresentar um teor maior de O e N, cerca de 60% e 30% ⁽³⁾ respectivamente, em comparação com os teores apresentados na esponja porosa.

Quanto à refusão pode-se dizer que o aquecimento sucessivo do zircônio só tende a aumentar o teor dos gases absorvidos, que só serão extraídos quando a mesma for processada em equipamentos dotados de bombas de vácuo possantes, capazes de fornecer pressões da ordem de 10^{-6} mmHg. Para lingotes de titânio fundidos em forno a arco de eletrodo não consumível sob atmosfera de gas inerte e a seguir refundido em forno a arco de eletrodo consumível a vácuo, um acréscimo de 30% no valor da dureza está associado com um aumento de 800 ppm nos teores de nitrogênio e oxigênio^(12,13).

Refusões sucessivas também exercem grande influência sobre a dureza do botão de zircônio. A 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 são empregados fornos de eletrodo não consumível sob atmosfera de gás inerte.

Este procedimento garante a homogeneidade química mas causará um acréscimo na dureza, este acréscimo será devido não somente ao efeito do elemento de liga adicionado mas também devido à absorção dos gases residuais nocivos presentes na atmosfera de fusão. Os botões obtidos em refusões conduzidas com os mesmos parâmetros utilizados em fusões revelaram medidas de dureza cerca de 15% maiores das apresentadas pelos botões de primeira fusão.

Os botões fundidos e a esponja de partida foram analisados para a determinação de impurezas metálicas e gasosas. Os resultados não mostraram alterações na composição química ocasionadas pela fusão com relação a apresentada pela esponja. A contaminação pelo cobre, como esperado manteve-se em níveis muito baixos devido à refrigeração a água que a soleira do forno possui, impedir que a mesma reaja com o zircônio 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 por esse elemento, próxima a 400ppm(9,10,13).

Contudo, houve um substancial aumento no teor de oxigênio, superior a 100% atribuindo-se este aumento ao fato de que fusões sucessivas tendem a elevar o teor deste gás.

4. Conclusões

As experiências realizadas permitiram estabelecer e fixar um procedimento de obtenção de botões de zircônio de qua-

lidade comercial muito próximo ao grau R60704. Uma vez que a etapa de fusão da esponja é inevitável para obter um metal com características físicas que permitam a sua conformação mecânica, ela deverá ser processada de maneira a obter-se um metal com valores de HB coerentes e para tal a esponja deve ser adequadamente preparada e a fusão ser realizada sob atmosfera livre de impurezas. A fusão realizada com os parâmetros determinados como ideais para o forno a arco de laboratório e em atmosfera de argônio U associada com o uso de um absorvedor tornou este objetivo possível de ser alcançado.

Os botões com dureza na faixa de 180 a 200 HB tornaram possível a sua laminação a frio, sem a necessidade de recozimentos intermediários, atingindo-se uma redução de área da ordem de 50%, mostrando que a esponja de zircônio fundida nas condições determinadas neste trabalho permite obter um botão de boa qualidade e possível de ser conformado mecanicamente.

BIBLIOGRAFIA

1. MINKLER, W.W. The production of titanium, zirconium and hafnium New York, Metallurgical Society of AIME, 1981, 171-89. (Metallurgical treatises).
2. JOHNSON, E.V. Vacuum arc melting. In: Academy of sciences of the USSR. The uses of vacuum in metallurgy London, Edinburgh, 1964. Sect. II, cap. 10, p69-71
3. MONZANI, D. Estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesioterapia. São Paulo, 1990. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares).
4. JULIO, O. Jr. Contribuição ao estudo da fusão a arco sob atmosfera de gás inerte da esponja de zircônio São Paulo, 1990. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares).
5. MUCSI, C.; ANDRADE, A.H.P.; NEVES, M.D.M.; JULIO, O. Jr. Projeto de um forno V.A.R. nacional CBRASIC, São José dos Campos, São Paulo, 1989
6. MONZANI, D.; PASCHOAL, J.O.A. Redução de tetracloreto de zircônio por magnésio Metalurgia - ABM, São Paulo, Agosto 45(381):777-79, 1989.
7. KUHN, W.E. Production of titanium ingots by melting sponge metal in small inert-atmosphere arc furnace. Electrochem. Soc. 99(3): 89-99, 1952.
8. HERENGUEL, J. Metalurgia Especial Espartero, Urno, tomo III, 1976.
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. MILLER, G.L. Zirconium 2.ed. London, Butterworths, 1957. (Metallurgy of the rarer metals, 2)
11. RADTKE, S.F.; SCRIVER, R.M.; SNYDER, J.A. Arc melting of titanium metal. Trans. Am. Inst. Mech. Eng., 191:620-624, 1951.
12. THYNE, R.J. van; TURNER, D.M.; KESSLER, H.D. Double melting produces homogeneous titanium alloys. Iron Age, 172(6):146-148, 1953.
13. KROLL, W.J.; SCHKECHTEN, A.W.; YERKER, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. Trans. Electrochem. Soc., 89:263-76, 1946.