

DETERMINAÇÃO DO OXIGÊNIO, NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO OCLU
SOS NO ZIRCALOY-4 PELA TÉCNICA DA EXTRAÇÃO À VÁCUO
ACOPLADA A CROMATOGRAFIA GASOSA

O.VEGA E K.IMAKUMA
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL

A técnica da extração à vácuo em altas temperaturas foi utilizada para a liberação dos gases da amostra de zircaloy-4 sendo os elementos oxigênio, nitrogênio e hidrogênio analisados quantitativamente pela técnica de cromatografia gasosa. Foram analisados dois diferentes lotes de amostras de zircaloy-4. Os resultados de análises quantitativas do oxigênio, nitrogênio e hidrogênio satisfazem as exigências para a caracterização da qualidade do zircaloy-4.

Extração à vácuo, Zircaloy-4, Cromatografia

INTRODUÇÃO

O zircônio e suas ligas, especialmente o zircaloy-4 são materiais de interesse na indústria nuclear. Um controle de qualidade das impurezas gasosas oclusas no material tem um de notado significado na performance do zircaloy-4. A presença de uma quantidade pequena de gases e impurezas metálicas no zircaloy tem um efeito consideravelmente adverso nas suas propriedades. Este tipo de material se torna quebradiço sob a influência do hidrogênio. O oxigênio e nitrogênio ocasionam efeitos tais como a oxidação e fragilidade neste tipo de material. A especificação química para o zircaloy-4 está na Tabela I. A remoção total do H, N e O do zircaloy-4 deve ser realizada a pressões baixas e a temperaturas da ordem do ponto de fusão do material. Para satisfazer estas condições é fácil entender que a extração à vácuo à altas temperaturas é a melhor técnica para este fim. Weindinger¹ sugere a extração do N e O a tempe

raturas de 2000°C a 2200°C e a extração do H à temperaturas de 1300°C a 1500°C. Esta escolha é realizada já que nestes intervalos de temperatura a remoção destes gases é total. O objetivo deste trabalho é aperfeiçoar a técnica de extração à vácuo em altas temperaturas na análise do N, H e O ocluso no Zircaloy-4 e parametrizar o comportamento da liberação destes gases em função da temperatura de extração. Dois tipos de Zircaloy-4 foram estudados, um proveniente do elemento combustível dos reatores PWR e outro proveniente dos tubos guias destes elementos, Lote A e Lote B respectivamente.

TABELA I: ESPECIFICAÇÃO QUÍMICA PARA O ZIRCALOY-4

Elementos Constituintes	Impurezas (ppm máximo)
Sn 1,2 - 1,7 %	N 80
Fe 0,18 - 0,24%	H 25
Cr 0,07 - 0,13%	Hf 150
Ni 40 ppm	C 270
Fe+Ni+Cr.. 0,28 - 0,37%	
O 1000 - 1500 ppm	

INSTRUMENTAÇÃO

O equipamento utilizado neste trabalho foi o determinador de gases da Leybold-Heraeus modelo Evolograph VH-9 (Figura 1). Este equipamento divide-se em duas partes importantes: sistema de extração à vácuo e sistema analítico. O sistema de extração à vácuo atinge pressões de 10^{-6} torr, o forno tem condições de aquecer a amostra, cujo porta amostra é um cadinho de grafite, até 3000°C. No processo de extração à vácuo pode-se controlar o tempo e a temperatura de aquecimento. A monitoração da temperatura é realizada por meio da leitura direta da corrente aplicada no forno, com base em uma curva de calibração entre a corrente de forno e a temperatura do ponto de fusão de vários compostos. A análise de gases é realizada por meio de um cromatógrafo de gás marca Schauffhausen, cujo gás de arraste é o argônio puro, o detetor é do tipo condutividade térmica, a coluna cromatográfica é peneira molecular e a interpretação dos dados é realizada por intermédio de um integrador marca Varian

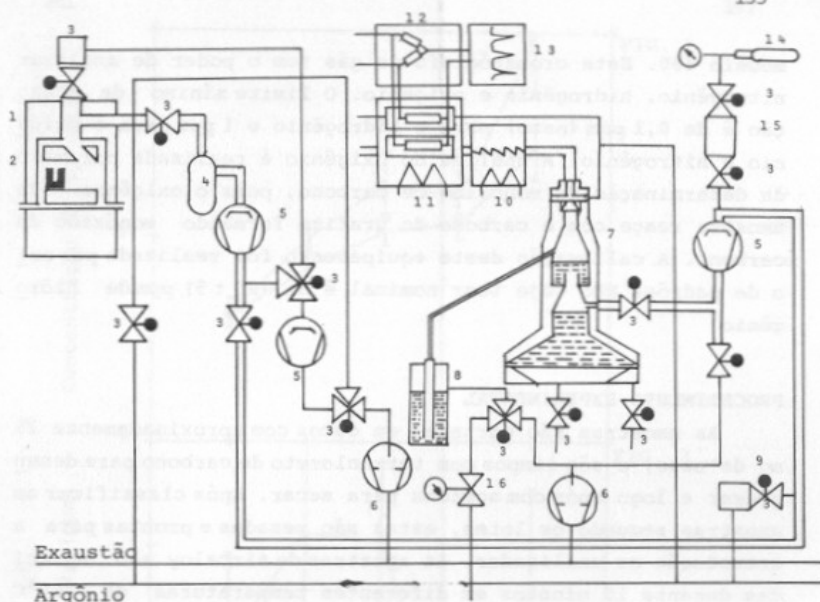


FIGURA 1. : Determinador de Gases

- 1= Forno
- 2= Cadinho de grafite
- 3= Válvulas solenóides
- 4= Trap
- 5= Bomba difusora
- 6= Bomba rotativa
- 7= Bomba coletora
- 8= Depósito de mercúrio
- 9= Válvula de introdução de argônio
- 10= Coluna cromatográfica
- 11= Detector
- 12= Ponte de Weastone
- 13= Integrador
- 14= Gás de calibração
- 15= Camera de volume constante
- 16= Válvula de ar comprimido

modelo 480. Este cromatógrafo de gás tem o poder de analisar nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. O limite mínimo de detecção é de 0,1 ppm (peso) para o hidrogênio e 1 ppm para o oxigênio e nitrogênio. A análise do oxigênio é realizada por meio da determinação do monóxido de carbono, pois o oxigênio da amostra reage com o carbono do grafite formando monóxido de carbono. A calibração deste equipamento foi realizada por meio de padrões NBS cujo teor nominal é de (20 ± 5) ppm de hidrogênio.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras são cortadas em cacos com aproximadamente 25 mg de peso, e são limpos com tetracloreto de carbono para desengraxar e logo após com acetona para secar. Após classificar as amostras segundo os lotes, estas são pesadas e prontas para a introdução no analisador. As amostras de zircaloy são aquecidas durante 10 minutos em diferentes temperaturas de 1200°C até 1600°C e de 2000°C até 2200°C. O branco do sistema é realizado mediante o pré-aquecimento do cadinho de grafita, sem amostra. A liberação dos gases é monitorada por meio do medidor de pressão Penning. Alguns autores¹ sugerem que durante a análise deve-se desligar o Penning para que o sensor não altere o teor de hidrogênio liberado pela amostra. Este fenômeno não foi observado neste equipamento já que foi analisado o teor de hidrogênio do branco com e sem sensor Penning e não foi constatada nenhuma alteração. Segundo este procedimento, cinco amostras de cada lote foram aquecidas numa mesma temperatura. O desvio padrão foi calculado e plotado nos gráficos as análises de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (Figuras de 2 à 7).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O nitrogênio ocluso no zircaloy-4 (Figuras 3 e 6), segundo a especificação (Tabela I) deve ser menor que 80 ppm a 2000°C da temperatura de extração. No entanto o teor de nitrogênio obtido foi de aproximadamente 450 ppm para uma temperatura de extração de 2000°C. A liberação do nitrogênio ocluso

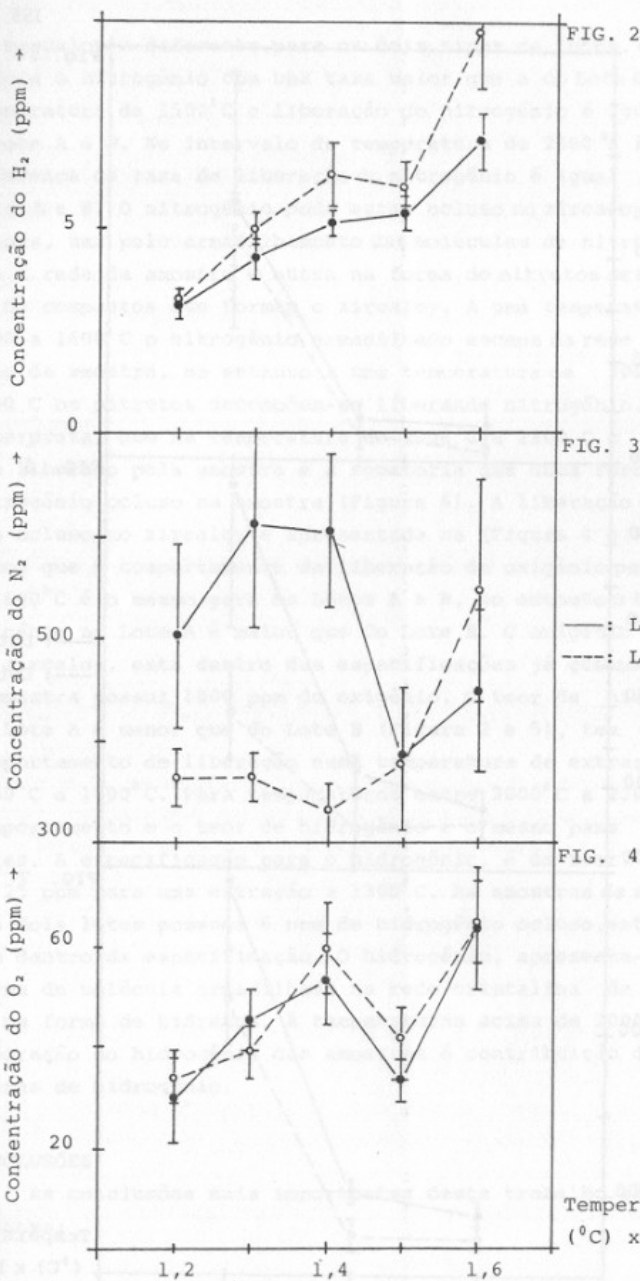


Fig. 5

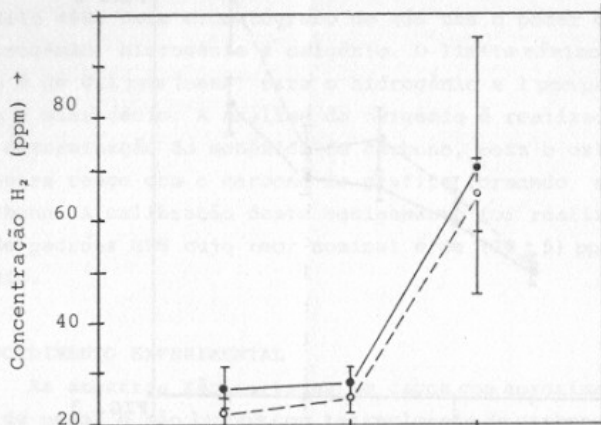


FIG. 6

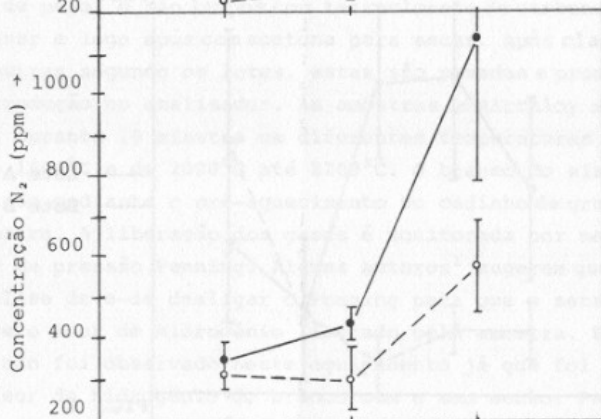
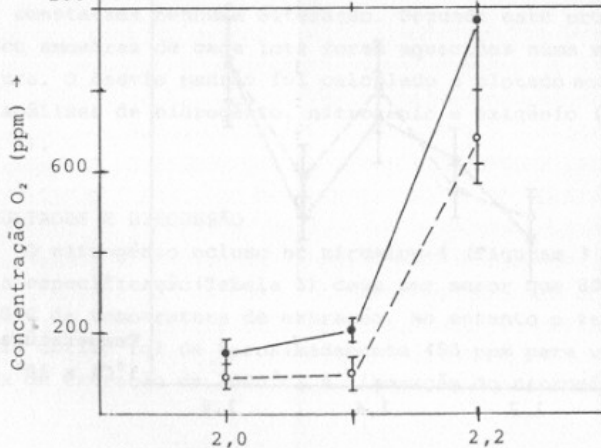


FIG. 7



Temperatura
($^{\circ}C$) $\times 10^3$

no zircaloy é diferente para os dois tipos de lotes. O Lote A libera o nitrogênio com uma taxa maior que a do Lote B mas na temperatura de 1500°C a liberação do nitrogênio é igual para o Lote A e B. No intervalo de temperatura de 2000°C a 2200°C a diferença da taxa de liberação do nitrogênio é igual para o Lote A e B. O nitrogênio pode estar ocluso no zircaloy em duas formas, uma pelo armadilhamento das moléculas de nitrogênio entre a rede da amostra e outra na forma de nitretos de zircônio ou de compostos que formam o zircaloy. A uma temperatura de 1200 a 1600°C o nitrogênio armadilhado escapa da rede cristalina da amostra, no entanto a uma temperatura de 2000°C a 2200°C os nitretos decompõem-se liberando nitrogênio. É fácil interpretar que na temperatura de 2000°C a 2200°C o nitrogênio liberado pela amostra é a soma das duas formas de nitrogênio ocluso na amostra (Figura 6). A liberação do oxigênio ocluso no zircaloy é apresentada na (Figura 4 e 7), observamos que o comportamento da liberação do oxigênio para 1200°C a 1600°C é o mesmo para os Lotes A e B, no entanto o teor de oxigênio no Lote A é maior que do Lote B. O oxigênio ocluso no zircaloy, está dentro das especificações já que aos 2200°C a amostra possui 1000 ppm de oxigênio. O teor de hidrogênio do Lote A é menor que do Lote B (Figura 2 e 5), tem o mesmo comportamento de liberação numa temperatura de extração de 1200°C a 1600°C . Para temperaturas entre 2000°C a 2200°C o comportamento e o teor de hidrogênio é o mesmo para os dois lotes. A especificação para o hidrogênio, é de teor máximo de 25 ppm para uma extração a 1300°C . As amostras de zircaloy dos dois lotes possuem 6 ppm de hidrogênio ocluso, estando assim dentro da especificação. O hidrogênio, apresenta-se na forma de molécula armadilhada na rede cristalina da amostra ou na forma de hidretos. À temperaturas acima de 2000°C a liberação do hidrogênio das amostras é contribuição das duas formas de hidrogênio.

CONCLUSÕES

As conclusões mais importantes deste trabalho são as seguintes:

1. O equipamento utilizado neste trabalho satisfaz as exigências da caracterização do zircaloy-4 para a extração de gases.
2. A análise quantitativa do hidrogênio e oxigênio oclusos no zircaloy-4, para ambos os lotes, estão abaixo do limite máximo estabelecido pela ASTM.
3. A análise quantitativa do nitrogênio ocluso do zircaloy para ambos os lotes, está além do limite máximo estabelecido pela ASTM.
4. Os dois lotes de zircaloy apresentam características similares no que diz respeito a caracterização dos gases oclusos no material.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a colaboração do Dr. S.S. Iyer, S.C. Moura e E. Galego.

BIBLIOGRAFIA

1. J.G. Van Raaphorst, A. Kout; Z. Anal. Chem. (jul. 1978) v 291 (4) p. 324.
2. B.G. Parfenov, V.V. Gerasinov, G.J. Venedictova; "Corrosion of Zirconium and Zirconium Alloys" Israel Program for Scientific Translation, 1969.
3. A.G. Weindiger: "Status of Process and Product Control in Zircaloy Technology for Nuclear Fuel Application" In: IAEA Quantity in Nuclear Fuel Technology: Regional Seminar, Buenos Aires, Nov. 19-22, 1979.
4. American Society for Testing and Materials: "Corrosion of Zirconium Alloys" ASTM Special Technical Publication n° 368.
5. C.E. Ellis: The Metallurgical Society of CIM. Annual Volume 1978.
6. I.M. Sato, K. Imakuma, V.L.R. Salvador: IPEN-Pub. -18-1981.