

1982
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA FABRICACION DE TUBOS DE ZIRCALLOY

Gerardo Manuelli *, José Botbol ** y Roberto Kurtz **

* Planta Piloto Fabricación de Aleaciones Especiales, Gerencia de Desarrollo

** Departamento Química, Gerencia Procesos Químicos, Dirección de Investigación y Desarrollo, C.N.E.A.

Los tubos de Zircaloy, componentes de los elementos combustibles nucleares, requieren durante su fabricación una serie de tratamientos superficiales que se llevan a cabo mecánica o químicamente.

Las propiedades finales de los tubos pueden ser afectadas por condiciones superficiales, de modo que se requiere considerable cuidado para obtener las superficies adecuadas.

En el presente trabajo se estudiaron cada una de las etapas de estos tratamientos, los que incluyen la disolución de la capa superficial de cobre, el desengrase, el decapado y además los tratamientos de efluentes de dichos procesos.

DISOLUCION DE COBRE

Para la extrusión de barras y tubos, los tochos se recubren con una capa de cobre que cumple la función de lubricante y evita la oxidación del material.

Finalizado el proceso de extrusión, es necesario remover esa capa de cobre para proceder a la descontaminación superficial. La eliminación de la misma debe ser total para evitar la difusión del cobre en los tratamientos térmicos posteriores. Esta se realiza formalmente con HNO_3 y una mezcla de HNO_3 -HF.

Para llevar a cabo la disolución del cobre metálico con HNO_3 en un tiempo razonablemente corto y a su vez producir una reacción moderada se recomiendan velocidades de disolución entre 1 y 5 $\text{g.dm}^{-2}.\text{min}^{-1}$, esto se logra trabajando con soluciones de concentración comprendida entre 30 y 70% de ácido y temperatura entre 30 y 80°C.

La reacción de disolución va acompañada de gran desprendimiento de óxidos de nitrógeno que introducen un factor de toxicidad al proceso por lo que es necesario eliminar estos productos.

Esto puede llevarse a cabo por la adición de urea a la solución. Para la disolución de cobre con una solución de HNO_3 al 40% se recomienda una cantidad de urea equivalente a 40-50 g/l. De esta forma se reducen los humos de NO_x a un valor de menos de 1 ppm de un nivel medido de 8.000 ppm cuando no se usa urea. Una solución de estas características tiene un buen balance de oxígeno y suficiente agua para moderar cualquier tendencia explosiva.

Este tratamiento no suprime los vapores de HNO_3 por lo que se hace necesario el uso de campanas de extracción y lavadores de gases (el

uso de extractores y lavadores sin el agregado de urea a la solución trae como consecuencia la necesidad de equipos de gran tamaño o el uso de soluciones lavadoras particulares ya que los NOx son poco solubles en agua). Es importante destacar que de usarse, urea, no se deberá trabajar con soluciones de ácido de concentraciones superiores al 50% y el agregado de urea no debe superar los 60 g/l de solución.

Por este tratamiento el cobre es removido casi en su totalidad excepto una capa de cobre difundido que es resistente al ataque del HNO_3 .

Para la disolución de esta capa, se ensayaron diversos ácidos de diferentes concentraciones. La mezcla de HNO_3 -HF- H_2O fue la que respondió más favorablemente, por lo que se recomienda para esta operación una solución de una concentración aproximada de HNO_3 del 30% y 1-10% de HF.

DESENGRASE

Posteriormente a los procesos de laminado, los tubos de Zircaloy deben ser desengrasados; esta operación exige como resultado una superficie limpia ya que el material es sometido luego a un tratamiento de recocido, donde la presencia de pequeñas cantidades de lubricante produce residuos carbonosos perjudiciales. Para poder realizar la elección del medio desengrasante, se efectuaron ensayos de laboratorio donde se evaluaron los solventes clorados, los desengrasantes alcalinos y los hidrocarburos livianos. De las experiencias realizadas, surgieron los desengrasantes alcalinos como los más eficientes, además se comprobó la inconveniencia de una excesiva demora entre las operaciones de laminado y desengrase.

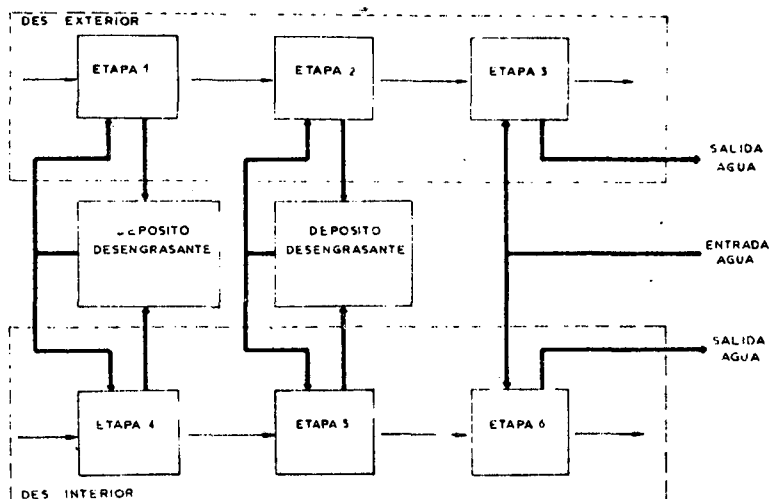


Fig. 1

Los ensayos en laboratorio fueron realizados por inmersión del material en los diferentes medios, con agitación de los mismos. Para poder evaluar otros métodos de operación, se ensayaron en planta piloto el desengrase por circulación forzada y por el método de spray a presión; verificándose que este último es marcadamente más eficiente que los anteriores. Estos ensayos se realizaron en todos los casos con desengrasantes alcalinos.

De los resultados obtenidos surge el proceso que se esquematiza en la Fig. 1 como una posibilidad interesante para su aplicación en planta donde todas las etapas se realizan por el método de spray a presión.

DECAPADO

La etapa de decapado consiste en el ataque del tubo de Zircaloy con una solución de $\text{HNO}_3\text{-HF}$ con el objeto de eliminar los contaminantes superficiales.

Las variables estudiadas fueron: concentración del HF, tiempo de operación, temperatura, velocidad relativa de la solución respecto al material tratado y las condiciones de agotamiento y regeneración del baño.

Las experiencias se realizaron sobre chapas y tubos de Zircaloy-4. Los ensayos sobre tubos se efectuaron por circulación forzada de las soluciones e inmersión intermitente del material. Los ensayos por circulación forzada se llevaron a cabo recirculando la solución ácida por el interior de los tubos. El esquema del equipo utilizado en estas experiencias se muestra en la Fig. 2.

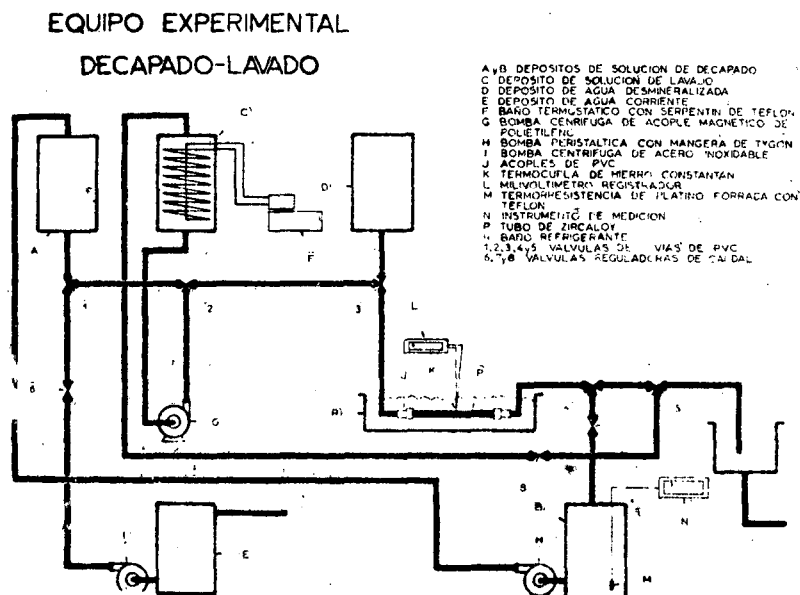


Fig. 2

La característica principal del equipo, es la circulación forzada de las soluciones a través del tubo. Esto implicó que los mismos no fueran transferidos de un baño a otro y que por el contrario los diversos líquidos utilizados circularan en forma sucesiva.

Las experiencias sobre chapas y tubos indicaron que el espesor removido (E) depende linealmente del tiempo de operación (t), de la concentración inicial de HF (C_{HF}) y de la velocidad relativa de la solución respecto de la probeta. Para los ensayos sobre tubos el espesor removido puede representarse para una temperatura dada y dentro del ámbito de las condiciones ensayadas (tiempo entre 5 y 10 min., número de Reynolds entre 4.600 y 7.800, y concentración de ácido fluorhídrico entre 1 y 5%), por la siguiente ecuación:

$$E(\mu m) = \{(-0,606 \pm 0,040) + (0,436 \pm 0,030) \cdot 10^{-3} \cdot Re\} \cdot t \cdot C_{HF} \text{ a } 24^{\circ}C$$

El material disuelto depende exponencialmente de la temperatura de la solución.

En los ensayos por inmersión intermitente se verificó que en el caso de decapados enérgicos se destacan a simple vista estrías muy marcadas en la dirección radial del tubo.

Durante las experiencias se produce una elevación de la temperatura siendo deseable disponer de sistemas de termostatación de las soluciones.

Las experiencias de agotamiento y regeneración del HF indicaron que la reacción de disolución produce el ácido H_2ZrF_6 y que por cada 18 moles de HF se consumen 4 moles de HNO_3 para disolver 3 moles de Zr.

Durante el tratamiento de decapado, el ión fluoruro se une firmemente a la superficie del tubo en forma de oxifluoruro de circonio, siendo una importante fuente de contaminación que origina corrosión acelerada del material. Por esta razón se hace necesario reducir el contenido de fluoruro residual de la superficie de los tubos a un tenor lo más bajo posible.

Dadas las características químicas de estos contaminantes y los antecedentes sobre tratamientos de lavado compatibles con un proceso en planta piloto, el estudio se circunscribió a la evaluación del lavado con soluciones de HNO_3 al 30% frente al lavado con agua por las técnicas de circulación forzada e inmersión intermitente.

Los ensayos se realizaron sobre tubos con un contenido de fluoruro menor de $0,05 \mu g \cdot cm^{-2}$. La secuencia de operación para lavados por circulación forzada fue: Decapado- lavado previo- lavado- enjuague, mientras que para los lavados por inmersión intermitente fue: Decapado- lavado- enjuague.

De las experiencias efectuadas surge que es posible obtener valores de contaminación de bajo nivel, (del orden de $0,25 \mu g \cdot cm^{-2}$).

Se determinó además que la contaminación por fluoruro es una función decreciente del tiempo de lavado, cuando se trabaja a bajos caudales. También el contenido de fluoruro residual se incrementa por la demora en la transferencia de la operación de decapado a la de lavado.

El uso de HNO_3 como solución de lavado es conveniente cuando existe demora entre la operación de decapado y lavado, tal que para un tiem-

po de demora de 10 min. el valor de contaminación después del lavado con agua es de $0,75 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, mientras que para lavados con HNO_3 disminuye a $0,55 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Pudo verificarse además que la temperatura del baño no influye dentro de los rangos ensayados, por lo que se recomienda el trabajo a temperatura ambiente.

Durante el proceso de decapado, la solución va disminuyendo su concentración de ácido y a la vez incrementando el contenido de circonio disuelto. Estas soluciones admiten su regeneración mediante agregado de los respectivos ácidos. El procedimiento no puede efectuarse indefinidamente ya que el aumento de la concentración de Zr produce la saturación de la solución; siendo esta no apta para continuar con el proceso, por lo que debe ser considerada un efluente del mismo.

Se estudiaron diferentes alternativas para el tratamiento de estos efluentes llegándose finalmente a un método interesante donde es posible recuperar el material disuelto así como la solución para el reciclado de ambos.

El método se basa en la precipitación del Zr disuelto como Na_2ZrF_6 por el agregado a la solución de NaF permitiendo recuperar la solución con una baja concentración de Zr y manteniendo los tenores de acidez.

De acuerdo a los ensayos realizados para la regeneración de la solución se aconseja el agregado de NaF en un 95 % de la cantidad estequiométrica con el objeto de mantener en solución de 2 a 4 g/L de Zr y evitar la posterior precipitación de Na_2ZrF_6 cuando se recicla la solución recuperada. Un esquema del proceso puede verse en la figura 3.

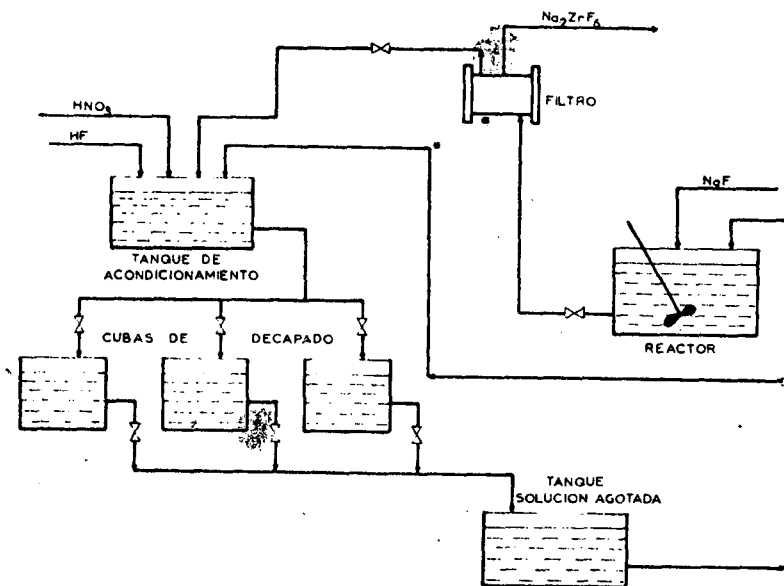


Fig. 3