

ANÁLISE QUÍMICA DE LIGAS ESPECIAIS U-Si, NA FASE U_3Si_2

Cristina Sisti e Maria Aparecida Faustino Pires

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 51049, Pinheiros, CEP 05422-970 - São Paulo, S.P. Brasil

ABSTRACT

Research Reactors (Material Testing Reactors) are being operated in the world widely using plate type dispersion fuel elements generally consisting of an UAl_x (UAl_3) or U_3O_8 - Al dispersion clad with an Al-alloy. Today, programmes for the qualification and commercialization of fuel with high U-densities (up to 7 mg U/m³) and Low Enrichment Uranium (LEU ~20% ²³⁵U) have been developed. Uranium silicides (mainly U_3Si_2) are considered to be the prime candidates as dispersants in an Al matrix. Those fuel alloys have been used in miniplates: U_3Si (U + 4wt% Si), U_3Si_2 (U + 7,5 wt % Si) and U_3SiAl (U + 3,5% Si, 1,5% Al). An accurate chemical analysis of uranium and silica of those types of alloys is required for the fissionable material control and for the production processes as well. This paper describes two methods of chemical analysis for uranium silicides (high purity). The application of single dehydration method or complete volatilization of the fluorides with gravimetric techniques for the analysis of silica in the phase U_3Si_2 is described and discussed. Uranium is analysed by gravimetric technique. The results were compared with the volumetric technique using the tin chloride reduction after solvent extraction. The maximum variation between duplicate determination not exceed 0,25 % for silica and 0,3% for uranium. The results were considered as satisfactory. The methods are rapid and reproducible.

INTRODUÇÃO.

A necessidade de se desenvolver combustíveis nucleares para reatores de pesquisa que permitam a utilização de uma maior fração de urânio por volume e portanto menor enriquecimento com ²³⁵U e, o interesse em ampliar a produção de radioisótopos, destacando-se a obtenção de ⁹⁹Mo, fez com que a CNEN/SP avaliasse a viabilidade técnica de se obter ligas especiais tipo UAl_x e U_3Si_2 .

Os primeiros reatores (década de 50/60) empregavam como combustível o urânio com elevado grau de enriquecimento (90-93% em ²³⁵U). Porém, devido aos riscos de proliferação de armas nucleares procurou-se restringir o enriquecimento na ordem de 20%.

Para aumentar a fração volumétrica da fase dispersa e, com isso, alterar o fluxo de neutrons nos reatores para produção de elementos transurânicos, melhorando a qualidade do elemento

combustível, dispersões de aluminetos ou silicetos de urânio em alumínio tem sido usadas com bons resultados ^(1,2).

Dentre os aluminetos o UAl_3 é o mais empregado uma vez que o UAl_2 é altamente pirofórico e o UAl_4 tem baixo teor de urânio ⁽¹⁾. Entre os silicetos de urânio (fases U_3Si , U_3Si_2 e U_3SiAl) aplicados como combustível, as dispersões $U_3Si_2 - Al$ tem apresentado melhor compatibilidade com a matriz e excelente estabilidade sob irradiação.

Os elementos fabricados atualmente no IPEN/CNEN-SP são constituídos de dispersões de U_3O_8 em alumínio, com aproximadamente 27% de fração volumétrica da fase dispersa no núcleo e $19,90 \pm 0,05\%$ de enriquecimento em peso de ^{235}U . Para aumentar a potência atual do reator IEA-R1, que trabalha em regime de 8 horas contínuas, de 2 MW para 5 MW, com maior período de operação contínua, estão sendo estudados combustíveis alternativos que possibilitem a viabilização destas modificações ⁽³⁾.

A fase U_3Si_2 , devido suas excelentes propriedades como massa específica de urânio ($>91,9\%U$ e $7,4 < \%Si < 7,9$) e facilidade de fabricação foi a escolhida para a fabricação dos futuros elementos combustíveis do reator IEA-R1 ⁽³⁾.

Para desenvolver novos combustíveis na forma de dispersões, que empreguem compostos com densidade de urânio mais elevada, há a necessidade de se aplicar um programa experimental para a qualificação do elemento combustível, programa este exigindo um rígido controle de qualidade não só do elemento combustível mas do processo de fabricação.

Este trabalho tem como objetivo discutir ensaios químicos referentes à caracterização da fase U_3Si_2 , como controle de processo, visando propor uma metodologia a ser aplicada na rotina analítica para controle de qualidade.

A definição da estequiometria é importante visto que é difícil de se obter uma única fase de U_3Si_2 , pois não existe uma faixa de composição estequiométrica para esta fase.

Dois procedimentos de tratamento de amostras de U-Si foram comparados de forma a determinar o conteúdo total de silício e conseqüentemente de urânio definindo a faixa de composição da fase. Os procedimentos avaliados foram:

Método da Fusão Alcalina com Separação do Silício por Desidratação Ácida. O método baseia-se na separação do silício por desidratação após fusão alcalina da amostra com mistura equimolar de carbonato de sódio/ carbonato de potássio e dissolução da massa fundida com ácido perclórico ou nítrico diluído. O silício desidratado ($SiO_2 \cdot xH_2O$), em acidez controlada, é filtrado e calcinado em cadinho de platina. Óxidos de ferro e alumínio se presentes são arrastados por coprecipitação e são determinados mediante fluorização. A sílica é determinada por diferença. O urânio é determinado volumetricamente no filtrado após precipitação com solução de hidróxido de amônio diluído, dissolução em meio nítrico e extração com TBP/varsol ^(4,5).

Método da Decomposição por Fluorização. O método baseia-se na determinação do silício por diferença de massa, após sua eliminação na forma de SiF_4 em meio ácido fluorídrico diluído, em cadinho de platina. O urânio presente é determinado gravimetricamente como U_3O_8 , após calcinação do UF_4 obtido na fluorização.

PARTE EXPERIMENTAL

Material e Métodos. Os procedimentos analíticos foram realizados utilizando-se amostras sintéticas partindo-se de óxidos de urânio nuclearmente puros (procedência IPEN) e sílica (SiO_2) com 99,9 % de pureza. O teor de silício adicionado variou de 5 a 35%. Posteriormente aplicou-se os procedimentos à amostras reais.

Materiais e Equipamentos. Balança analítica, cadinhos de platina com tampa, mufla (1000°C), chapa elétrica, pinça com ponta de platina, lâmpada de infra-vermelho, bico de bunsen, funil de filtração, funil de separação, buretas, papel de filtro filtração lenta.

Reagentes. Ácido fluorídrico P.A. concentrado, ácido clorídrico P.A. concentrado, solução diluída de ácido fluorídrico (1:10), solução diluída de ácido sulfúrico (1:1), solução de hidróxido de amônia diluída, carbonato de sódio P.A., carbonato de potássio P.A., solução 35% de TBP em varsol e reagentes para determinação volumétrica do urânio.⁽⁴⁾

Procedimento Recomendado:

Método da Decomposição por Fluorização. Pesa-se analiticamente de 0,2 a 0,5 g de amostra de U_3Si_2 pulverizado em cadinho de platina previamente tarado. A essa massa adiciona-se pequena quantidade de água deionizada. Em seguida adiciona-se, cuidadosamente, de 1 a 2 mL de solução de ácido fluorídrico diluído (1:10) aquecendo-se a amostra em chapa elétrica até secura. Ao residuo adiciona-se de 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico diluído, de 3 a 5 mL de ácido fluorídrico concentrado e evapora-se novamente até secura. Repete-se este procedimento por três vezes. Nessa etapa o urânio é convertido a UF_4 e o silício totalmente eliminado.

O urânio presente na forma de UF_4 deve ser aquecido sob lâmpada de infra-vermelho e em seguida em bico de bunsen, calcinado a 900°C por uma hora e o residuo (U_3O_8), pesado. A diferença de peso corresponde ao conteúdo de SiO_2 na amostra.

São considerados interferentes nesse procedimento:

- a) compostos voláteis em meio fluorídrico, uma vez que se considera a perda de massa;
- b) impurezas com Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 , que permanecem juntamente com o urânio após calcinação. Caso isso ocorra o teor de urânio deverá ser confirmado pelo método volumétrico.

Este procedimento só poderá ser aplicado em compostos de pureza nuclear.

Método da Fusão Alcalina com Separação do Silício por Desidratação Ácida. De 0,5 a 1,0g de amostra de U_3Si_2 pulverizado deve ser misturadas com mistura fundente equimolar de carbonato de sódio / carbonato de potássio e fundidas em cadinho de platina por aproximadamente uma hora. Resfriada a fusão, transfere-se a massa fundida, com água quente, para um bequer de 600mL e adiciona-se lentamente ácido nítrico diluído até eliminação total de gás carbônico. Em seguida adiciona-se 100 mL de ácido nítrico concentrado à solução aquecendo-se esta em banho maria até secura. A este residuo adiciona-se 10 mL de ácido nítrico concentrado e 100 mL de água, voltando novamente ao aquecimento. O ácido silícico, então desidratado, é filtrado em papel de filtro faixa branca isento de cinzas e lavado com ácido nítrico (1,6N) até que todo o urânio seja quantitativamente eliminado. Reserva-se o filtrado para a determinação de urânio. Queima-se o papel de filtro contendo o silício desidratado em cadinho de platina e calcina-se o residuo até peso constante. Fluoriza-se o residuo como descrito anteriormente. A diferença de peso indica o teor de sílica na amostra.

Concentra-se o filtrado juntamente com as águas de lavagem (a volume de aproximadamente 100 mL) sendo o urânio precipitado com solução de hidróxido de amônia diluído. Filtra-se o precipitado em papel de filtro faixa branca, lava-se com água, dissolve-se com ácido clorídrico (1:1) a quente e determina-se o urânio volumetricamente utilizando o método de redução com cloreto estano⁽⁴⁾.

Caso o teor de impurezas seja elevado deve-se, antes da determinação volumétrica, utilizar o processo de extração com solventes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 correspondem às determinações gravimétricas de silício e urânio pelo método da decomposição por fluorização e pelo método da fusão alcalina/desidratação ácida, respectivamente, em amostras sintéticas. Podê-se observar que os dois métodos apresentam resultados reprodutíveis.

TABELA 1 - Determinação de Silício e Urânio em Compostos de Urânio utilizando o Método Direto da Decomposição por Fluorização

amostra	Si adicionado (%)	Si encontrado (%)	Si Recup. (%)	U esperado (%)	U* encontrado (%)	U média ± DPR
UO ₂	-	-0,09	-	81,8*	81,9	81,9 ± 0,1
	-	+0,09	-		81,7	
	6,55	6,65	101,5		81,7	
	10,50	10,45	99,5		81,9	
	15,80	15,70	99,4		81,9	
	21,00	21,40	101,7	81,8		
U ₃ O ₈	5,53	5,87	100,7	84,8**	84,6	84,7 ± 0,1
	9,34	9,59	102,3		84,6	
	15,40	15,60	101,3		84,7	
	20,50	20,80	101,5		84,8	
U ₅ S ₁	-	7,71	-	92,2**	92,2	92,3 ± 0,1
	5,04	12,74	99,8		92,3	
	9,82	17,50	99,6		92,3	
	20,30	28,02	100,0		92,3	

* Determinação Gravimétrica

** Determinação Volumétrica

Aplicou-se o processo de fluorização à sílica obtida na etapa gravimétrica do método da fusão. Os resultados comprovaram que somente a sílica estava presente no resíduo.

Foram analisados quantitativamente (determinação volumétrica) os óxidos de urânio obtidos da calcinação do UF₄. Os resultados confirmaram o teor de urânio.

Para verificar a linearidade dos resultados ou se existe uma outra curva que melhor se adapte aos pontos experimentais fez-se várias determinações paralelas, para cada ponto, a partir de amostras sintéticas obtendo-se as seguintes equações da reta:

$$y = +0,997x + 0,310 \quad (\text{método da decomposição por fluorização direta}) \quad (1)$$

$$y = +0,997x - 0,121 \quad (\text{método da fusão alcalina}) \quad (2)$$

Através das equações da reta (1 e 2) podemos observar que há linearidade entre as retas, as curvas são equivalentes e existe um erro sistemático nos dois procedimentos que deverá ser subtraído dos resultados experimentais.

Foram analisadas amostras de U_3Si_2 (impurezas: Fe + Ni: 540 ppm, Al: 180 ppm, Mn: 400ppm; P: 500 ppm) pelos dois procedimentos. Os resultados são apresentados na Tabela 3. Os **desvios padrões relativos** entre sete determinações utilizando o procedimento de fluorização e o da fusão alcalina foram, respectivamente, 0,05 e 0,25%.

CONCLUSÃO

O emprego de um método na rotina analítica depende de vários fatores como: consumo e periculosidade dos reagentes, tempo de preparo da amostra, custo quanto a energia consumida e principalmente confiabilidade dos resultados.

Óxidos de urânio em matrizes silicatadas geralmente são preparados para a análise com uma fusão carbonatada e o processo de desidratação ácida é utilizado para a separação do silício sendo o urânio determinado volumetricamente após a remoção da sílica. Este método, embora clássico, requer um longo tempo de análise.

TABELA 2 - Determinação de Silício em Compostos de Urânio Utilizando o Método da Fusão Alcalina seguida da Desidratação Ácida

Amostra	Si adicionado (%)	Si encontrado (%)	Si Recuperação (%)
U_3O_8 *	5,48	5,26	96,0
	12,89	12,75	98,9
	24,00	23,98	99,9
	34,68	34,33	98,9
U_3Si_2 **	-	7,34	-
	8,01	15,54	102,8
	10,47	18,00	102,1
	14,85	22,41	102,7
	15,68	22,55	97,26

* [U] : $84,8\% \pm 0,2$

** [U] : $92,2\% \pm 0,2$

TABELA 3 - Determinação de Silício em Ligas de U_3Si_2

Método	Si* (%)
Decomposição direta por fluorização	$7,38 \pm 0,05$
Fusão alcalina / desidratação ácida	$7,43 \pm 0,25$

* média de sete determinações, valores corrigidos

Observa-se através dos resultados que os dois métodos estudados podem ser aplicados para a caracterização das ligas U-Si sendo que o método da decomposição direta por fluorização é mais simples e rápido, exigindo um menor consumo de reagentes, devendo-se levar em consideração que este só pode ser aplicado em amostras com elevado grau de pureza.

Os dois métodos estudados (método gravimétrico utilizando decomposição direta por fluorização e o método gravimétrico utilizando fusão alcalina seguida da desidratação ácida) são eficientes, apresentando uma porcentagem de recuperação para o silício de $100,7\% \pm 1,0$ e $99,82\% \pm 2,5$ e uma precisão de $0,05\%$ e $0,25\%$ de DPR, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] THUMMLER, F. NAZARE, S. ONDRAGEK, G. The technology of UAl_3 -Al irradiation test-plates. Powder Metallurgy, 10, n.20, p. 264-287, 1967.
- [2] DOMAGALA, R.F., WIENCEK, T.C., THRESH, H.R. U-Si and U-Si-Al Dispersion fuel alloy development for research and test reactors. Nuclear Technology, 62, p. 353-360, Sept., 1983.
- [3] LAINETTI, P.E. de O.; SOUZA, J.A.B. de; JULIO Jr., O. Desenvolvimento do processo de fabricação de miniplacas com alta concentração de urânio contendo U_3Si_2 . In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1994, Rio de Janeiro. Anais V CGEN, Rio de Janeiro: ABEN, 1994, v.2., p.597-602.
- [4] GRIGOLETTO, T. Determinação da concentração de urânio em soluções após extração com solventes. São Paulo, IPEN, 1989. (Publicação interna. IPEN- QI- 047)
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for chemical analysis of ceramic whiteware clays. In: 1980 Annual book of ASTM standards . Philadelphia: 1980. v. 17, p. 256-259. (ASTM -C 323-56).