

Análise Microestrutural da Liga U_3Si_2 Não-enriquecida

Saliba-Silva, A.M.¹; Rodrigues, V.A.¹; Durazzo, M.¹

⁽¹⁾Departamento do Ciclo do Combustível, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Cidade Universitária (USP), Travessa R, 400 CEP05508-900 São Paulo (SP) Brasil 900 Tel.(011)816-9388 – Fax.(011)816-9394- e-mail: adonis@net.ipen.br

Resumo

Dentro da linha de pesquisa do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – objetiva-se obter um elemento combustível para o seu reator de pesquisa IEA-R1m. Tem-se procurado desenvolver uma liga de U_3Si_2 através do processo de fusão por indução a vácuo. As matérias primas são silício comercialmente puro e urânio metálico obtido no IPEN por processo metalotérmico. O urânio não-enriquecido (simulação de processo futuro com material enriquecido à 20% de U^{235} – combustível de baixo enriquecimento para reatores de pesquisa) tem sido obtido em condições apropriadas para se compor massas sub-críticas (menor do que 4000g). O silício e o urânio são fundidos em um forno de alta frequência e vazados em moldes cilíndricos de cobre. A estrutura de solidificação dinâmica obtida desenvolve um quadro microestrutural atípico com relação a uma microestrutura de equilíbrio esperada. Este estado microestrutural heterogêneo para liga reflete uma variação radial no teor de silício. Este fenômeno leva a se ter um desenvolvimento de fases no processo de solidificação que mostra uma potencial instabilidade da liga U_3Si_2 hiper-estequiométrica solidificada dinamicamente. A discussão destas avaliações são feitas com base em observações em um MEV dotado de microanálise química (EDAX – Phillips XL30).

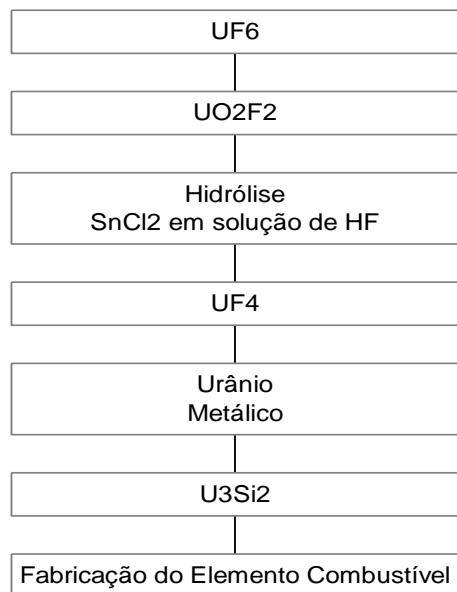
Introdução

A necessidade brasileira para radioisótopos com objetivo terapêutico para fins de medicina nuclear cresceu muito nos últimos anos. Devido a isto o IPEN^(1,2) incrementou a potência do reator IEA-R1m de 2 para 5 MW que é operado continuamente ao longo da semana. Isto se tornou efetivo a partir de

Summary

Following the research line of IPEN (Brazilian Research Center for Energy and Nuclear Area) - we aim at obtaining a fuel element for the research nuclear reactor IEA-R1m, based on the development of U_3Si_2 alloy by melting it in an vacuum induction furnace. The raw material are commercially pure silicon and metallic uranium obtained in IPEN by magnesiothermic process. The non-enriched natural uranium (simulation of our future process that should employ 20% U^{235} enriched material, basis for IPEN's research nuclear Reactor) has been produced under adequate conditions to reach sub-critical masses (less than 4000g). The silicon and uranium are melt in a high frequency induction furnaces and cast in cylindrical copper molds. The dynamic solidification leads to a microstructural result, which is non-typical in relation to the one obtained with quasi-equilibrium solidification. This non-homogeneous microstructural state for this alloy reflects a radial variation in silicon content. This phenomena leads to the generation of phases during solidification, which shows a potential instability of hyperstoichiometric U_3Si_2 alloy solidified dynamically. The discussion of this evaluation is made in terms of observations carried out in a Phillips scanning electronic microscope provided with EDAX – Phillips XL30 microanalyses.

Setembro de 97. O par ^{99}Mo - ^{99}Tc é o radioisótopo principal em produção, por isto, toda um reprojeto da planta do reator foi realizado para poder adequar melhor os sistemas de operação do reator, bem como um redimensionamento operativo que requisitou que se desenvolvesse um novo produto para o fabricação do elemento produtivo. Este tem sido o principal enfoque do IPEN nesta área de desenvolvimento de materiais nucleares.

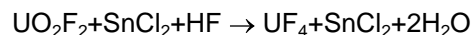
Ciclo Produtivo de U₃Si₂
 Figura 1 - Ciclo de produção químico-metalúrgica do U₃Si₂

O Material para o Elemento Combustível

O IPEN tem uma experiência histórica na utilização de elementos combustíveis em seu reator IEA-R1m. Todos elementos combustíveis são fabricados utilizando a técnica de colaminação de um núcleo contendo o material físsil, montado em um conjunto “moldura-revestimento” (Al 1060). Desde que o reator começou a operar em 1957 já passou pelos seguintes materiais nucleares utilizados em seus reatores: (1957-1968) liga U-Al enriquecida com 20% ²³⁵U, (1968-1981) liga U-Al enriquecida com 93% ²³⁵U combustível HEU, (1981-1988) brique compactado com a dispersão UAl_x-Al enriquecida, (1988-1995) fabricação própria no IPEN com briquetes U₃O₈ -Al com 20% ²³⁵U, usando a densidade de 1,9gU/cm³, (a partir de 1995) briquetes U₃O₈ -Al com 20% ²³⁵U com aumento da concentração de urânio para 2,3gU/cm³ e a partir de 1999 utilização do brique de U₃Si₂ disperso em Al com enriquecimento de 20% ²³⁵U com 3,0gU/cm³.

O desenvolvimento do elemento combustível com utilização da liga U₃Si₂ depende basicamente de três fases:

1. Obtenção de UF₄ via redução química em meio ácido pela reação:



O produto desta reação é uma polpa em suspensão que fica em repouso até atingir a temperatura ambiente, seguido de separação sólido/líquido por meio de filtragem a vácuo.

Elementos	Especificação	Exp. UNSI02
U	balanço	91.45%
Si	7.50% +0.40% -0.10%	7.64%
U ₃ Si ₂	>80 wt%	Principalmente U ₃ Si ₂
Al	600 ppm	20 ppm
B	10 ppm	0.7 ppm
C	2000 ppm	2665 ppm
Cd	10 ppm	0.1 ppm
Co	10 ppm	10 ppm
Cu	500 ppm	60 ppm
Fe+Ni	1500 ppm	150 ppm
H	200 ppm	
Li	10 ppm	
N	2500 ppm	
O	7000 ppm	
Zn	1000 ppm	10 ppm
Outros	500 ppm individ., 2500 ppm no total	Mg = 3.24 ppm F ⁻ = 3.15ppm
Concentr. Isotópica	19.75%+/-0.20% 235U	U Natural
Densidade	11.7 g/cm ³	11.67 g/cm ³
Tamanho de Partícula	44-89µm c/max.20% <44µm	Não disponível

 Tabela 1 - Norma IPEN para o produto U₃Si₂ e os resultados da experiência UNSI02.

A umidade do UF₄ é muito ruim para fase posterior do processo de metalotermia para redução do UF₄ à Urânio metálico. Este processo de desumidificação é uma das fases fundamentais dentro da linha de pesquisa desta área. O desenvolvimento deste processo de pesquisa já está registrado na literatura^(1,2). O ciclo químico de obtenção é mostrado na figura 1.

1.A qualidade química da liga U₃Si₂ a ser produzida na segunda fase deste ciclo depende fundamentalmente deste ciclo

2. Após a obtenção do UF_4 , leva-se este material ao processo de redução à urânio metálico através do processo de metaloterapia e depois produz-se a liga U_3Si_2 em forno de indução a vácuo. Este processo já foi discutido com detalhes em trabalhos anteriores^(3, 4). Dá-se continuidade, neste trabalho, a análise microestrutural desta liga.

3. A terceira fase do processo de fabricação do elemento combustível é a cominuição e classificação do produto desejado. O produto desejado do ponto de vista físico-químico e também como material nuclear está descrito na tabela 1. Basicamente, esta fase de produção se baseia na produção dos briquetes U_3Si_2 -Al que não diferem muito dos briquetes de U_3O_8 -Al já em escala produtiva no IPEN.

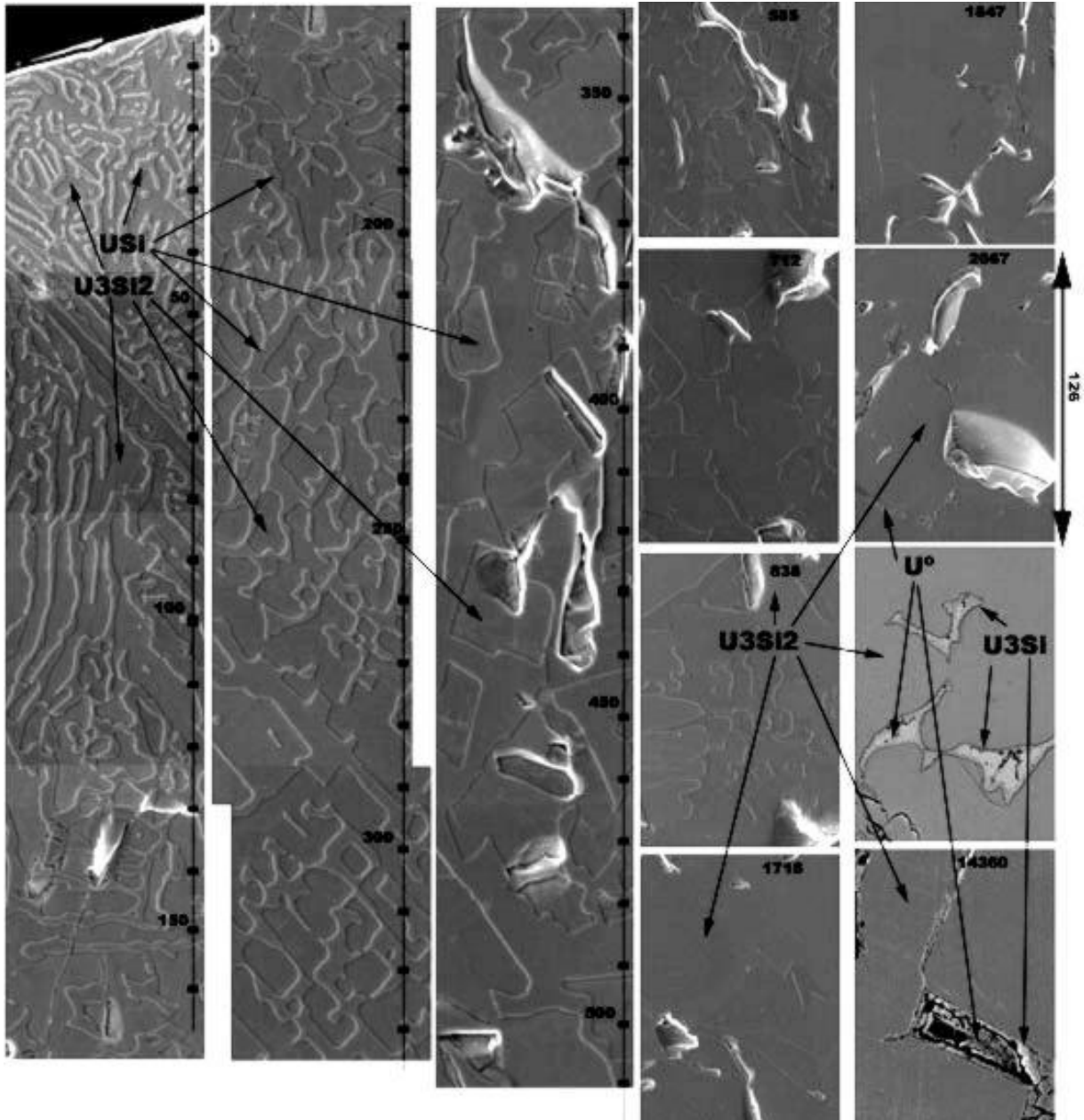


Figura 2 – Foto-montagem microestrutural do caminho percorrido pelo EDAX do MEV Phillips XL30 e as variações de fases formadas na liga UNSi02

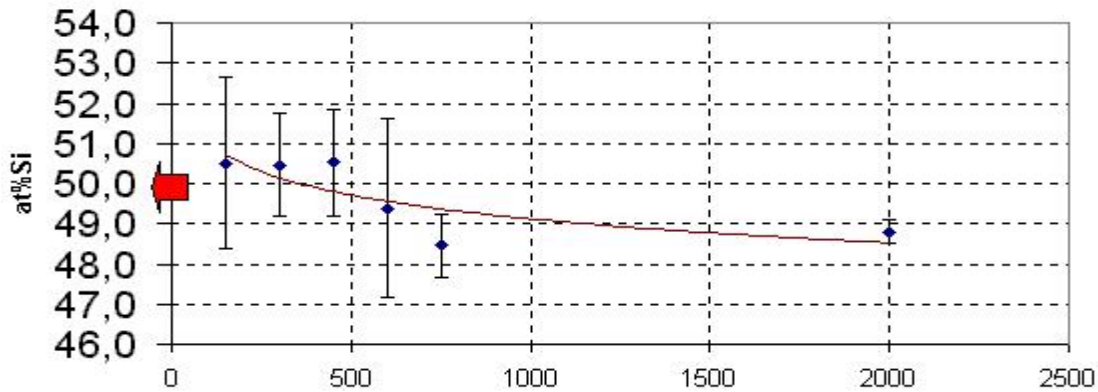


Figura 3 – Teor de silício em at% para a fase USi direção radial borda-centro em μm

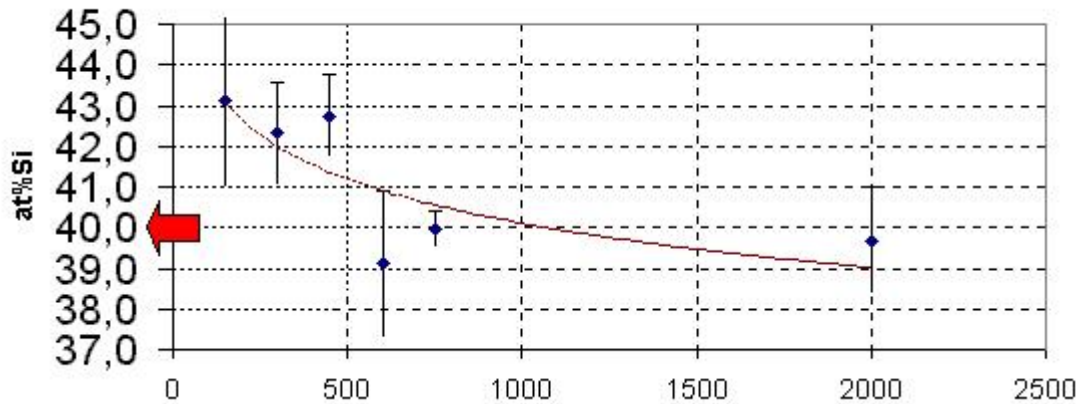


Figura 4 - Teor de silício em at% para a fase U_3Si_2 direção radial borda-centro em μm

Portanto, o processo como um todo não passou por nenhum reprojeto de fábrica. Tradicionalmente, após a preparação do briquete ele é colaminado em uma moldura de revestimento de Al-1060. O produto final passa pelos testes de metrologia, análise metalográfica e de qualidade superficial. É então acondicionado na estrutura adequada de elemento combustível e se enviada para uso no reator.

Objetivo deste trabalho

O objetivo deste trabalho é analisar parcialmente os resultados da fase 2 (produção da liga U_3Si_2 a partir de Urânio metálico), constatando-se a não-contaminação e não conformidade química da fase 1 (produção da matéria prima UF_4), e ser adequado e eficaz para manufatura do elemento combustível na fase 3. Pretende-se fazer uma discussão dos

resultados obtidos neste processo experimental e avaliar as consequências tecnológicas do material obtido.

Obtenção Experimental do U_3Si_2

Obtiveram-se as ligas de U_3Si_2 através de um forno de indução a vácuo tipo Sindus. Foram 6 experiências de fusão realizadas, com carregamentos de 2622g de urânio e 228g de silício. O urânio é colocado como pequenos cubos com dimensão média de 2cm de aresta em cima da carga de silício. Este carregamento objetiva evitar perda de silício por sublimação, pois este elemento tem alta pressão de vapor. Este carregamento corresponde a uma liga hiperestequiométrica de 8% em peso. Ambos componentes têm pureza acima de 99,5%. A fusão teve um patamar de 20KW por 10 min, subindo-se para um patamar de 40kW por

mais 8 minutos. A liga é fundida após 2 min a 40KW. Mantem-se o banho com a potência 40kW até o momento do vazamento. O período total transcorrido desde o início até o vazamento é aprox. 27 minutos. A massa média do produto obtido corresponde a 96,6% de rendimento em peso. O produto lingotado fica na forma cilíndrica com um diâmetro de 29,70mm. Muitos materiais não ficam na forma cilíndrica e se desintegram não se permitindo a análise microestrutural que se objetiva neste trabalho. A amostra UNSi02 (registrada na

Tabela 1) dentre todas é a que se apresentou na melhor forma física e quimicamente (material é muito quebradiço e se desintegra com facilidade e se torna inadequado para avaliação da estrutura de solidificação. Prepararam-se espécimens metalográficos dos cortes transversais na direção radial.

Avaliação Química e Metalográfica

A análise química da liga UNSi02 está mostrada na tabela 1. Há um maior pick-up de carbono (>665 ppm do que a norma). A liga de uma forma média está hiperestequiométrica em relação a norma. Demais itens físico-químicos estão dentro do padrão. O lingote foi cortado em fatias transversais no sentido radial. Foram feitas microanálises de grandes áreas ($2000\mu\text{m}^2$) em diversas fatias,

feita por microanálise EDAX nas diversas fatias da amostra. Gerou-se assim um gráfico de variação do teor médio de silício ao longo da altura, conforme mostrado na figura 2. O pó do conjunto médio de todo corpo amostral já foi analisado por raios-x e apresentado em trabalho anterior⁽⁴⁾. Este trabalho revelou que existe uma presença majoritária de fase U_3Si_2 (>90%), mas também presenças minoritárias de U_3Si e USi .

No EDAX foram feitas cerca de 220 microanálises radiais na seção transversal das amostras em passos de $800\mu\text{m}$ da borda em direção ao centro, analisando-se áreas individuais de $6 \times 10^5 \mu\text{m}^2$. Na é apresentada uma fotomontagem desta varredura. Esta montagem é uma justaposição contínua de fotos de $50\mu\text{m}$ de comprimento. Revela-se nesta amostragem as fases presentes na estrutura solidificada (USi - U_3Si_2 - U_3Si - U^0) que ocorrem na liga durante a processo de solidificação contínua. Nas figuras 3 e 4 mostra-se a variação do teor de silício das fases USi e U_3Si_2 deste a borda até alcançar $2000\mu\text{m}$ no interior da amostra na direção radial. Demais posicionamentos até o centro da superfície transversal ($13500\mu\text{m}$) são mostradas por fotos representativas de algumas áreas escolhidas. A figura 5 apresenta o decaimento do teor de silício ao longo do raio na direção transversal.

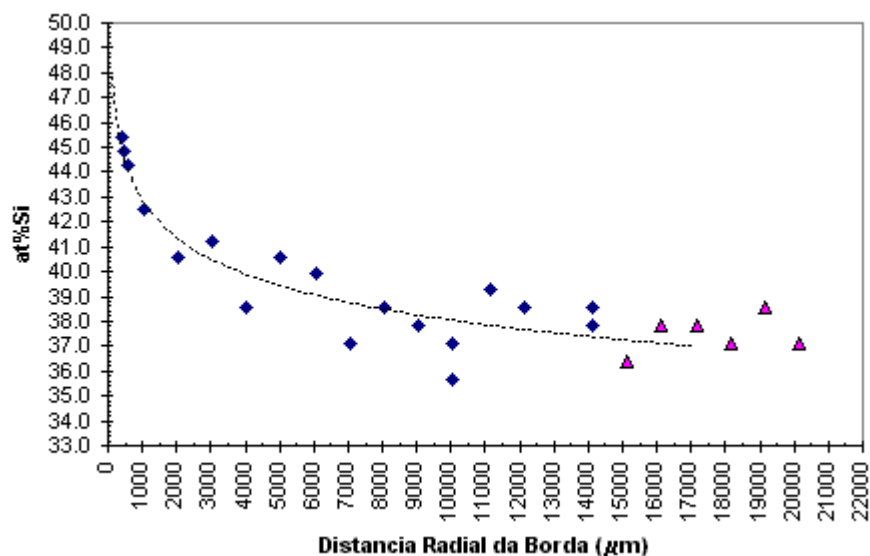


Figura 5: Dispersão da análise química do silício (em at%Si na liga U_3Si_2) ao longo do raio da seção transversal.

Discussão e Conclusões

Reunindo-se as informações do trabalho experimental presente e dando continuidade as informações e análises anteriores, têm-se presentemente as seguintes considerações:

1. A fase majoritária é o U_3Si_2 , tanto pela observação qualitativa da espectroscopia de raios-x⁽⁴⁾, quanto pela presente sequencia experimental no EDAX com microanálise. Por metalografia quantitativa e por difração de raios-x, constatou-se que mais do que 90% da micro-estrutura é constituída da fase U_3Si_2 . No entanto, o fato relevante é que existe uma sequência de formação de fases que segue uma linha de empobrecimento contínuo de silício ao longo da linha radial. E a própria fase U_3Si_2 tem uma composição química variável em uma situação de totalmente inesperada em relação ao diagrama de fase desta liga.

2. As fases que foram encontradas no processo de microanálise são USi, U_3Si_2 e os produtos de reação solida avaliados como possíveis no trabalho anterior e realmente comprovados pelos testes presentemene que são U_3Si e U_{ss} (solução sólida). O aparecimento destas fases não são bem entendidas pelos autores, pois não deveriam aparecer em função da composição hiperestequiométrica da liga experimental UNSi02. Na literatura^(5, 6, 7), os diversos autores revelam a possibilidade de ocorrência de fases na presença de impurezas, pois seriam improváveis que só ocorressem estruturas teóricas monofásicas e homogêneas. Dentro do processo de solificação considerada nos trabalhos consultados, tem-se que o processo utilizado é contínuo e fora do equilíbrio e isto o torna inédito em relação aos demais fabricantes de U_3Si_2 . Eles utilizam, na maioria dos casos, fornos a arco com pequenas fusões (França e Estados Unidos) ou fazem solidificação direta no cadinho do forno de indução (caso do Chile e Indonésia). Os trabalhos da literatura se aproximam mais do equilíbrio termodinâmico e o lingotamento da liga nas experiências deste trabalho afastaram muito dos parâmetros de equilíbrio. Mesmo considerando-se o equilíbrio dentro de estudos registrados na literatura, tem-se o trabalho recente de Durand⁽⁸⁾, que mostrou que se desenvolve uma nova fase em estado sólido entre U_3Si_2 e USi denominada U_5Si_4 abaixo de 1200°C. Isto é elucidativo em relação ao aparecimento da fase U_3Si_2 e que se

torna instável em uma região hiperestequiométrica e sob condições especiais de velocidade de resfriamento. Há portanto possibilidade de se entender a instabilidade estequiométrica do U_3Si_2 . Em função disto conclui-se que um líquido hipoestequiométrico se forma na frente de solidificação e que a formação do conjunto de fases U_3Si/U^0 .

3. Pode-se alegar o fato de que a alta variação do teor de silício no sentido radial silício é devido a uma potencial heterogeneidade do banho antes do vasamento. Torna-se importante para contra-argumentar este fato de que em nossas medições não tivemos maiores heterogeneidades de análise química na direção da altura do lingote (menor do que 0.5at% Si) conforme é visto na figura 6. Isto se torna desprezível se considerar uma variação de 37 a 43at%Si (figura 4) ao longo do raio desde a superfície externa do lingote até o centro do mesmo. Infere-se disto também que há potencialmente uma alteração da composição estequiométrica do intermetálico em condições de solidificação fora do equilíbrio. Não há muitos fundamentos na literatura que justifiquem esta afirmação, mas é um assunto que tem relevância experimental e

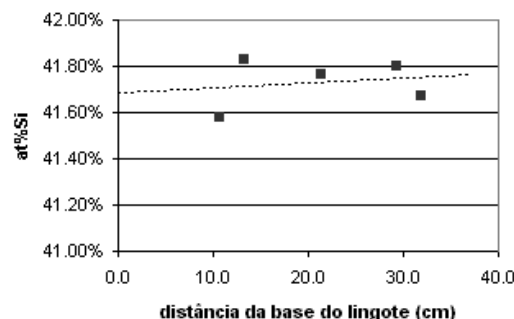


figura 6 – Variação do teor de silício ao longo da altura do lingote.

deve ser investigado mais propriamente em trabalhos futuros.

4. Um fato relevante é a constância da composição química da fase USi conforme visto na figura 3 e que é em torno de 50at%Si. Ao se comparar a fase vizinha U_3Si_2 que deveria estar em torno do valor estequiométrico de 40at%Si (figura 4), observa-se uma grande variação de composição seguindo-se a linha de solidificação. Isto revela que a fase medida é realmente constante estequiometricamente e realça a instabilidade da liga U_3Si_2 .

5. Observa-se na amostra uma região fortemente fraturada na faixa de 600 a 2000 μ m. a partir da borda. Nesta área há realmente uma concentração de microanálises de 40at%Si mostrando que ai está a estrutura estequiométrica do U_3Si_2 (pela literatura técnica e constação experimental este intermetálico é altamente frágil).

6. Na região central (>7000 μ m a partir da borda), encontrou-se uma fase U_3Si_2 pobre em silício (entre 37-38 at%Si) circundada por fases microestruturais intergranulares contendo dois elementos o que já foi caracterizado como U_3Si e U_{ss} . Isto já foi relatado e discutido anteriormente⁽⁴⁾.

7. A produção desta liga no IPEN deve continuar em processo de análise e obtenção de maiores informações, uma vez que as fases presentes podem comprometer a qualidade do produto nuclear desejado e o fim a que se destina como combustível nuclear, uma vez que fases como o U_3Si e U_{ss} são deletérias em condições operacionais do reator.

Agradecimentos

Ao corpo técnico do IPEN, principalmente ao pessoal da área de processamento metalúrgico e da área de microscopia eletrônica que permitiram a consecução deste trabalho. Ao eng. Oswaldo Júlio Jr., Tec. Francisco Elimar, Tec. Ilson Martins e Eneas Tavares de Oliveira pela obtenção das ligas e auxílio no trabalho de pesquisa.

Bibliografia

¹ Saliba-Silva A. M., Souza J.A.B., Frajndlich E.U.C., Perrotta J.A.; Durazzo M. - First Results of U_3Si_2 Production and its Relevance in the Power Scale-up of IPEN Research Reactor IEA-R1m, 20th International Meeting RERTR, 5-10 October 1997, Jackson Hole, WY, USA

² Perrotta J.A., Lainetti P.E.O. – Program of Converting IEA-R1 Brazilian Research Reactor from HEU to LEU, 19th RERTR Oct 7-10, 1996 Seoul, Korea

³ Lainetti P.E.O., Souza J.A.B., Júlio JR. O. Desenvolvimento do Processo de Fabricação

de MiniPlacas com alta concentração de Urânio contendo U_3Si_2 – 5^o CGEN Rio de Janeiro, 28Ago-2Set 1994

⁴ Saliba-Silva A.M., Lainetti P.E.O. – A liga U_3Si_2 - Caracterização de um Produto Obtido em um Forno de Indução , 12^oCBECIMAT, Águas de Lindóia, SP Dezembro/1996.

⁵Snelgrove J.L., Dogamala R.F., Hofman G.L., Wincek T.C – The use of U_3Si_2 dispersed in aluminum in plate-type fuel elements for research and test reactors. ANL/RERTR/TM-11, October,1987.

⁶Domagala, R.F. – Phases in U-Si Alloys - Research Reactor Core Conversion Guidebook – vol4: Fuels – IAEA, April 1992.

⁷Wiencek, T.C. Summary Report on Fuel Development and Miniplate Fabrication for RERTR Program, 1978 to 1990, August 1995, ANL/RERTR/TM-15.

⁸Durand J.P et alli – LEU Fuel Development at CERCA – U_5Si_4 – New phase in the U/Si Diagram – Proceedings of RERTR Meeting Oct 7-10, 1996 Seoul, Korea