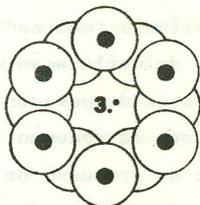


# ANAIS

do

## 3º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais



# CBECIMAT

COPPE / UFRJ

Dezembro de 1978



CONSELHO NACIONAL  
DE DESENVOLVIMENTO  
CIENTIFICO E TECNOLÓGICO

PREMESU

ABM

### A INFLUÊNCIA DO MATERIAL DO CADINHO DE REDUÇÃO NAS PROPRIEDADES DO URÂNIO.

F.J.C. Braga , A. Bose e C.T. Freitas  
Instituto de Energia Atômica  
Centro de Metalurgia Nuclear  
São Paulo - Brasil

#### Resumo

O urânio obtido da redução de  $UF_4$  por Mg em "Bombas" revestidas com diferentes materiais, alumina, escória de redução, zircônia e grafita, foi estudado. O processo de redução envolve uma reação que atinge temperaturas da ordem  $1600^\circ C$  em ambiente hermeticamente fechado.

Considerando-se neste processo, que o único agente influenciador possível sobre o produto principal da reação, i.e., o urânio metálico, seja o próprio revestimento da bomba, diferentes propriedades, mecânica, metalúrgica e características de transformação de fase foram examinadas e as influências dos materiais do revestimento comparadas. A comparação destas propriedades foi também estudada para o urânio refinado por fusão a arco.

## 1. Introdução

A produção de urânio metálico no IEA vem assumindo há quase 15 anos um dos papéis prioritários na pesquisa e desenvolvimento de elementos combustíveis realizados naquela instituição<sup>1-3</sup>. Com a crescente possibilidade da utilização de urânio metálico como elemento combustível para reatores de pesquisa, a partir da caracterização das propriedades do produto da redução<sup>4,5</sup> deu-se início a etapa de desenvolvimento e controle do processo de redução utilizado.

O processo de redução<sup>1,2</sup> obriga a utilização de recipientes metálicos revestidos com refratários. A partir do estudo dos materiais refratários<sup>6</sup>, tecnologicamente viáveis para utilização neste tipo de redução em escala de produção, tornou-se necessário analisar as propriedades finais do produto, considerando-se a absorção de impurezas do refratário pelo urânio metálico no momento da reação de redução.

Todos os metais contêm impurezas, mas geralmente em concentrações pequenas para serem determinadas. Entretanto se tais quantidades alcançam valores excessivos, dificuldades poderão ocorrer na fabricação e nas propriedades mecânicas, colocando o produto fora da especificação. Esta preocupação, aumenta quando se trabalha com metais nuclearmente puros, pois é necessário um maior controle sobre as impurezas, principalmente quando estas são importantes para o estágio de reprocessamento.

O urânio metálico, na sua fase mais estável ( $\alpha$ ), a temperatura ambiente apresenta uma grande anisotropia na estrutura cristalina na<sup>7</sup>.

Uma orientação aleatória do urânio com uma granulometria relativamente fina é necessária para o sucesso no comportamento sob radiação<sup>8</sup>; a presença de textura causa um crescimento de grão anisotrópico indesejável provocando uma granulometria rude, o que produz efeitos superficiais indesejáveis.

O urânio é usualmente trabalhado em faixa de temperatura dentro da fase  $\alpha$ , originando uma estrutura altamente texturada a qual pode ser removida por tratamento térmico.

Aspectos fundamentais de transformação de fase em urânio tem sido estudado por um grande número de investigadores<sup>9-13</sup>.

Duwez<sup>10</sup>, em estudo de efeito na taxa de resfriamento a partir das temperaturas de transformação de fase, encontrou que tais temperaturas podem ser abaixadas com o aumento da velocidade de resfriamento.

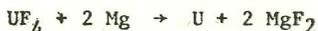
Klepfer and Chiotti<sup>9</sup> encontraram um certo montante de reversibilidade nas transformações das fases. Quando a transformação ocorre isotermicamente, os novos grãos crescem rapidamente em um primeiro estágio para depois terem sua taxa de crescimento diminuída. Para uma dada temperatura há um montante máximo de transformação e transformação adicional só ocorrerá na mudança de temperatura. Há ainda uma relação de orientação entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$

O efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas e na microestrutura do urânio foram investigadas neste trabalho. A dureza e o perfil superficial foram analisados pois estas propriedades são influenciadas pelo tamanho e distribuição dos grãos e pela quantidade, tipo e distribuição das impurezas.

## 2. Experimental

### 2.1. Obtenção do Urânio Metálico

O urânio metálico foi obtido pela redução do sal  $UF_4$  por Mg segundo a reação:



Todas as reduções ocorreram sob as mesmas condições, tendo-se como única variável o material do revestimento da bomba, ou seja, o cadinho de redução.

### 2.2. Impurezas Investigadas

As impurezas existentes no urânio metálico em estudo podem ser decorrentes de dois processos: (a) da obtenção do sal  $UF_4$  e (b) da redução do sal por magnésio. A este último reservou-se o interesse de estudo, já que o primeiro possui influência conhecida e controlada.

Assim, realizou-se reduções que foram classificadas em quatro tipos diferenciados somente pelo material do revestimento refratário.

Os revestimentos utilizados foram:

1. Alumina
2. Escória da Redução ( $MgF_2$ )
3. Grafite
4. Zircônia

As impurezas das amostras reduzidas foram analisadas quimicamente.

### 2.3. Preparação das Amostras

Todas as amostras, objetivando todo tipo de ensaio realizado, foram obtidas do botão de urânio metálico reduzido por corte com discos de carbeto de silício imerso em óleo, sofrendo posterior decapagem em ácido nítrico 50% diluído. A partir daí, houve a necessidade de preparação diferente dependendo do tipo de ensaio.

Para o teste de dureza e perfil superficial as amostras sofreram somente polimento mecânico.

Para a análise metalográfica, após polimento mecânico, as amostras sofreram posterior polimento e ataque eletrolítico utilizando soluções ácidas de ácido acético glacial, trióxido de cromo e água<sup>8</sup>.

### 2.4. Tratamento Térmico das Amostras

Para a análise metalográfica e de dureza, cinco tipos de tratamento térmico foram realizados:

- $\alpha$  - as amostras foram mantidas a  $720^{\circ}C$  por 2 horas, resfriadas lentamente ( $2^{\circ}C/min$ ) até  $500^{\circ}C$  e resfriadas em água.
- $\beta_A$  - as amostras foram mantidas a  $720^{\circ}C$  por 9 minutos e resfriadas em água.
- $\beta_B$  - as amostras sofreram o tratamento  $\beta_A$  quatro vezes.
- $\beta_C$  - as amostras foram mantidas a  $720^{\circ}C$  por 19 horas e resfriadas em água.
- $\beta_D$  - as amostras foram aquecidas até  $1050^{\circ}C$ , resfriadas lentamente ( $2^{\circ}C/min.$ ) até  $720^{\circ}C$ , mantidas por 9 minutos e

resfriadas em água.

Para análise do perfil superficial o tratamento térmico foi o  $\beta_A$  repetido 1,2,4 e 6 vezes.

Em todos os tratamentos térmicos, as amostras foram encapsuladas em vácuo ( $\sim 5 \times 10^{-5}$  mm Hg).

## 2.5. Dureza

Todas as medidas de dureza foram feitas em escala Vickers com uma carga de 300g em média de 10 para cada amostra.

## 2.6. Perfil Superficial

O perfil superficial foi medido com o aparelho Talysurf-4. Este equipamento, por intermédio de um braço captador movimentando-se vagarosamente na superfície da amostra, amplia os sinais da vibração deste braço descrevendo o perfil em gráfico.

As amostras foram medidas após redução e após 1,2,4 e 6 tratamentos  $\beta_A$ .

## 2.7. Metalografia

Todas amostras foram examinadas em microscópio após polimento e ataque eletrolítico. A distribuição das impurezas, o tamanho de grão e suas diferenças para cada amostra tratada termicamente foram observadas.

A metalografia quantitativa, tal como a medida de tamanho de grão, foi realizada com o auxílio de um aparelho microvideomat.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Análise Química

O montante das impurezas das amostras de urânio reduzido em diferentes cadinhos é mostrado na tabela I.

TABELA I. Análise das Impurezas do Urânio Reduzido

	Al (ppm)	C (ppm)	Si (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Zr (ppm)	Outros (ppm)
Urânio Reduzido em Alumina.	400	130	180	>>100	70	64	10	75
Urânio Reduzido em Escória (MgF <sub>2</sub> ).	20	60	40	12	70	45	20	~ 85
Urânio Reduzido em Grafite	17	670	220	>>100	150	38	50	~ 78
Urânio Reduzido em Zircônia	25	110	60	>>100	110	70	~400	95

Comparando os valores na tabela nota-se que o Urânio mais puro é obtido por redução em cadinho de escória (MgF<sub>2</sub>), seguido pelo urânio reduzido em zircônia-alumina e grafite respectivamente.

### 3.2. Dureza

A dureza das amostras originais são influenciadas pelo tamanho de grão, quantidade de impurezas e provavelmente também pelo tipo das impurezas presentes. Após tratamento térmico o montante de impurezas que estão presentes não parece influenciar a dureza, provavelmente sua distribuição e tamanho de grão influenciam mais aquela.

A tendência das curvas de dureza como função dos tratamentos térmicos é semelhante para todas as amostras. O aumento na dureza da amostra original após tratamento  $\alpha$  é próprio aos mais finos grãos desta em relação ao estado original.

A dureza das amostras após um tratamento  $\beta_A$  não mostraram diferença significativa das amostras com tratamento térmico  $\alpha$ . Ou os valores permanecem constantes ou tendem a diminuir. Aparentemente a di-

ferença no tamanho de grão próprio aos dois tratamentos diferentes não tem muita influência na dureza, mas a forma da distribuição dos grãos e provavelmente a distribuição das impurezas, própria ao tratamento térmico, influencia de certa forma a dureza.

Um aumento na dureza das amostras ocorre com o aumento do número de tratamentos  $\beta$  ( $\beta_R$ ), embora não seja considerável até quatro tratamentos. As amostras  $\beta$  tratadas por 9 minutos e 19 horas na mesma temperatura tem o mesmo valor de dureza. As amostras  $\beta$ , tratadas após um tratamento  $\gamma$ , mostram a tendência em diminuir a dureza ( $\beta_D$ ), devido aos grãos  $\gamma$  se transformarem em grandes grãos  $\beta$ , com resfriamento lento.

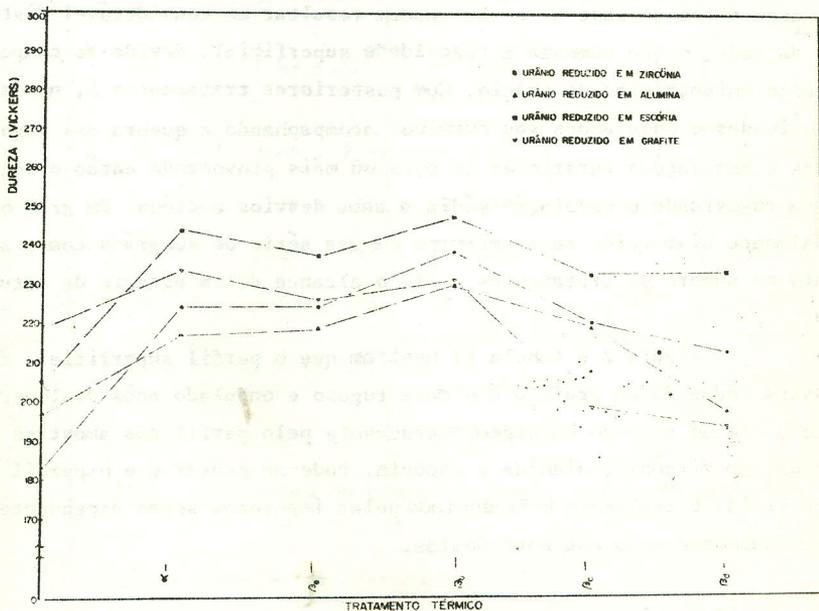


Figura 1 - Dureza em função do tratamento  $\beta$ .

### 3.3. Perfil Superficial

O número de rugosidades e ondulações aumenta com o número de tratamentos térmicos  $\beta$ , o que é mostrado na figura 2 e na tabela II. O aumento linear do número de rugosidades e ondulações aumentam com o número de tratamentos  $\beta$  com gradiente maior e menor respectivamente até quatro tratamentos, invertendo-se tais gradientes acima deste valor. O perfil da superfície depende destes dois fatores compensativos.

Enquanto número de rugosidades aumenta com o número de tratamentos  $\beta$ , a distância média entre aquelas e seus desvios padrões diminuem, o que era de se esperar já que as extensões medidas tem o mesmo valor.

Os caminhos seguidos pelas curvas de rugosidade e ondulação como funções do número de tratamentos  $\beta$  são semelhantes em natureza. Ambas rugosidade média e ondulação média aumentam bruscamente com o primeiro tratamento  $\beta$  tendendo a diminuir ou permanecerem constante com mais tratamentos. As mudanças de volume ocorridas durante a transformação entre as fase  $\alpha$  e  $\beta$  podem resultar em considerável distorção da rede, o que aumenta a rugosidade superficial, devido ao comportamento anisotrópico do urânio. Com posteriores tratamentos  $\beta$ , novas rugosidades e ondulações são formadas acompanhando a quebra das rugosidades e ondulações anteriores em duas ou mais provocando então o decréscimo na rugosidade e ondulação média e seus desvios padrões. Um grão originalmente distorcido se transforma em uma série de subgrãos com o aumento no número de tratamentos  $\beta$  até o alcance de um estágio de saturação.

A figura 2 e tabela II mostram que o perfil superficial da amostra reduzida em grafite é o mais rugoso e ondulado após qualquer ensaio, sendo seguido em ordem decrescente pelo perfil das amostras reduzidas em zircônia, alumina e escória. Pode-se pensar que o perfil superficial é realmente influenciado pelas impurezas sendo dependente principalmente pelo montante destas.

### 3.4. Microestrutura

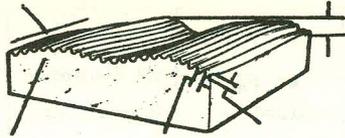
As microestruturas examinadas para as amostras de urânio reduzido em diferentes cadinhos não mostram grandes diferenças entre elas

TABELA II - Análise do Perfil Superficial com os Tratamentos B

Tratamento da amostra.	Nº de Rugosidades	Rugosidade Média ( $\mu\text{m}$ )	Distância Média entre Rugosidade ( mm )	Nº de Ondulações	Ondulação Média ( $\mu\text{m}$ )
Urânio Reduzido em Alumina					
Amostra Polida	22	$.54 \pm .14$	$41 \pm .29$	.5	7.4
1 $\beta$	44	$2.79 \pm 1.96$	$25 \pm .16$	3	$32 \pm 8$
2 $\beta$	58	$2.51 \pm 1.72$	$18 \pm .11$	4	$23 \pm 7.75$
4 $\beta$	98	$1.22 \pm .80$	$10 \pm .08$	5	$25.4 \pm 8.9$
6 $\beta$	100	$1.49 \pm 1.05$	$11 \pm .07$	8	$20.5 \pm 13.2$
Urânio Reduzido em Escória ( $\text{MgF}_2$ )					
Amostra Polida	16	$1.09 \pm .52$	$54 \pm .24$	0	0
1 $\beta$	25	$3.08 \pm 2.21$	$45 \pm .20$	2	$33.3 \pm 19.73$
2 $\beta$	45	$1.5 \pm .71$	$19 \pm .16$	4.5	$28 \pm 10.2$
4 $\beta$	70	$1.48 \pm .93$	$14 \pm .12$	5	$12.13 \pm 5.45$
6 $\beta$	75	$1.53 \pm .97$	$14 \pm .11$	11	$12.09 \pm 7.56$
Urânio Reduzido em Grafite					
Amostra Polida	15	$.44 \pm .05$	$69 \pm .59$	1	2.6
1 $\beta$	>100	Acima do Limite de Determinação do Aparelho			
2 $\beta$	>>100	" "	" "	" "	" "
Urânio Reduzido em Zircônia					
Amostra Polida	16	$.96 \pm .78$	$32 \pm .20$	2	$6 \pm 1.41$
1 $\beta$	46	$1.56 \pm .86$	$24 \pm .21$	2.5	$21 \pm 12.73$
2 $\beta$	>100	Acima do Limite de Determinação do Aparelho			

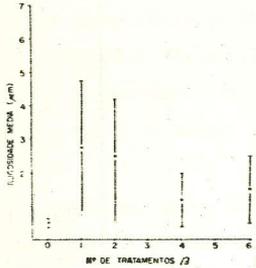
Direção das  
Camadas

Ondulação

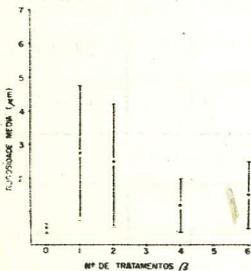
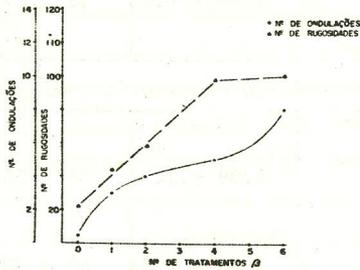
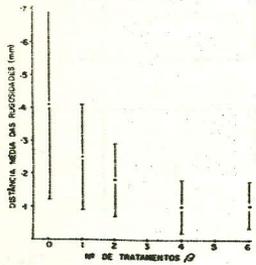
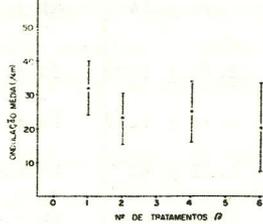


Perfil  
Superficial

Distância  
entre  
Rugosidades



Unidade REDUZIDO EM ALUMINA



Unidade REDUZIDO EM ALUMINA

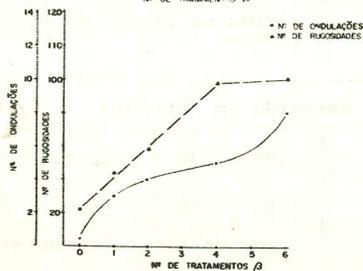
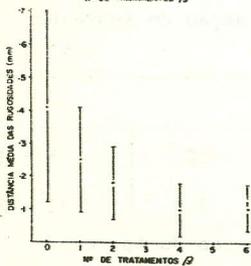
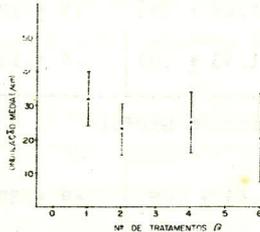
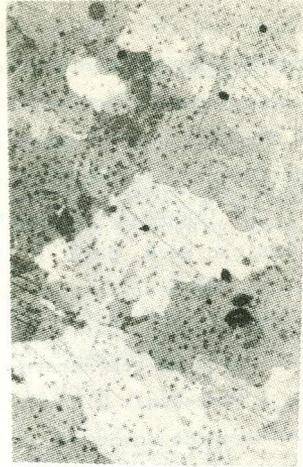


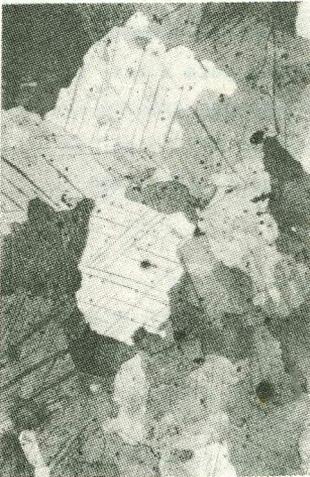
Figure 2: Perfil superficial como uma função do nº de tratamento  $\beta$  para urânio reduzido em (a) alumina e (b) escória.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3 : Microestrutura do urânio reduzido em alumina com tratamento térmico (a)  $\alpha$  (x120); (b)  $\beta_A$  (x240) (c)  $\beta_B$  (x240) e (d)  $\beta_C$  (x240).

quanto ao tamanho de grão e distribuição das impurezas. As impurezas presentes não têm efeito sobre o crescimento dos grãos. Nenhuma das impurezas pode ser efetiva sobre o refino do grão. Para todas as amostras o tratamento térmico tem o mesmo efeito sobre a microestrutura. Como um exemplo, quatro amostras de urânio reduzido em alumina, tratadas diferentemente, são mostradas na figura 3.

A figura 3 mostra que o tamanho de grão e a estrutura formada na transição de  $\beta$  para  $\alpha$  depende consideravelmente da taxa de resfriamento. Um resfriamento lento resulta em grãos bastante grandes, 400 a 500  $\mu\text{m}$  (Fig. 3a).

Após um tratamento  $\beta$ , os grãos são refinados (são menores que quando  $\alpha$  tratados). O tamanho de grão final (Fig. 3b) obtido por tratamento  $\beta$  depende do número de núcleos que são formados e da taxa de crescimento de grão (tamanho de grão entre 250 e 350  $\mu\text{m}$ ).

A diferença entre as amostras  $\beta$  tratadas uma vez e quatro vezes não pode ser vista na microestrutura. Algum refinamento de grão ocorre (tamanho de grão entre 150 e 200  $\mu\text{m}$ ).

Quando a fase  $\gamma$  transforma-se em  $\beta$  no resfriamento, a contração de volume resulta em considerável deformação da rede para a fase menos dura ( $\gamma$ ) e praticamente nenhuma deformação para a fase mais dura  $\beta$ . Atenção foi dada para o grande crescimento dos grãos  $\beta$  através da transformação  $\gamma \rightarrow \beta$  mas a taxa de resfriamento (2°C/min) não foi suficiente pequena para crescer os grãos  $\beta$  acima de 175 e 250  $\mu\text{m}$ .

#### 4. Conclusão

As análises das impurezas contaminadas durante os processos de obtenção do sal e de redução foram realizadas e suas influências sobre as propriedades tais como dureza, perfil de superfície, transformação de fase e microestrutura foram examinadas.

As propriedades tais como dureza, microestrutura e características de transformação de fase são influenciadas pelos diferentes tipos de impurezas e sua distribuição no material, independentemente da quantidade dessas impurezas. A quantidade de impurezas desempenha um papel mais importante nas características da superfície do material durante as transformações de fase.

Bibliografia

1. T.D. Souza Santos, H.M. Haydt e C.T. Freitas, Produção Experimental de Urânio e Tório Metálicos no Instituto de Energia Atômica, Metalurgia ABM, V.21, 87, 157 (1965).
2. C.T. de Freitas, Redução de Tetrafluoreto de Urânio por Magnésio. Estudo Experimental da Influência de Algumas Variáveis, Metalurgia ABM, V.24, 123, 131 (1968).
3. C.T. de Freitas, S.H.L. Cintra, E.F. Gentile e J.D.T. Capocchi, Fusão e Lingotagem de Urânio sob Vácuo em Forno Elétrico de Laboratório, Metalurgia ABM, V.24. 125, 273 (1968).
4. E.F. Gentile, Instabilidade Dimensional de Urânio Ciclado Termicamente, XXVI Congresso ABM, Junho de 1971.
5. F. Ambrózio Fq e E.F. Gentile, Observação Metalográfica de Urânio Metalurgia ABM, V.26, 156, 889 (1970).
6. C.T. de Freitas e F.J.C. Braga, Revestimentos Refratários para Bombas de Redução de UF<sub>4</sub> a Urânio, -XXII Congresso ABC, Abril de 1978.
7. A.N. Holden, Physical Metallurgy of Uranium, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Mass., 1958.
8. A.R. Kaufmann, Nuclear Reactor Fuel Elements, Interscience Publishers, N. York, 1962.
9. H.H. Klepfer and P. Chiotti, Characteristics of the Solid State Transformation in Uranium, USAEC Report ISC-893, Ames Laboratory, Junho de 1957.
10. P. Duwez, The Effect of the Rate of Cooling on the Allotropic Transformation Temperatures of Uranium, J. Appl., Phys., 24; 152 (1953).
11. B.R. Butcher, The Beta to Alpha Phase Change in Pure Uranium, J. Nuclear Energy, 4; 273 (1957).
12. W.R. MacDonell, Kinetics of The Beta Transformation of Uranium, USAEC Report DP 230, E.I. Du Pont de Nemours & Company, Savannah River Laboratory, Setembro de 1957.
13. B. Bumenthal, The Transformation Temperatures of High Purity Uranium, J. Nuclear Materials 2. Nº1; 23 (1960).