

MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE LIGAS γ -UMo E SUA INFLUÊNCIA NA OBTENÇÃO DE PÓ PELA TÉCNICA DE HIDRETAÇÃO

F. B. V. Oliveira ¹, M. Durazzo ¹, H. G. Riella ²

¹ Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-ipen/cnen-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 CEP 05508-900, São Paulo/SP – fabio@ipen.br

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

RESUMO

Devido à sua elevada densidade, a liga da fase gama de urânio-molibdênio (γ -UMo) é considerada uma das melhores candidatas para uso como combustível nuclear, substituindo o combustível altamente enriquecido por combustível de baixo enriquecimento, de acordo com os requisitos do programa RERTR (Redução de Enriquecimento em Reatores de Pesquisas). Para o seu uso como dispersão no combustível tipo placa dos reatores de pesquisas, a liga deve estar na forma de pó. Algumas das técnicas para transformar em pó os lingotes previamente obtidos são muito influenciadas pelas etapas anteriores de fusão e solidificação da liga. Neste trabalho é apresentado o estudo de duas das principais técnicas de fusão da liga γ -UMo, arco e indução, sendo discutidas as diferenças nas propriedades dos lingotes obtidos. É discutida também a influência da técnica de fusão no processo de obtenção do pó pela técnica de hidratação e desidratação (HDH). Amostras de lingotes e pós foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e determinação de densidade. Foi observado que se pode obter lingotes com alto grau de homogeneidade por meio da técnica de indução numa só etapa de fusão. Por outro lado, por meio da técnica de fusão a arco, mesmo para pequenas cargas, ocorrem vários problemas relacionados à microestrutura, e que possivelmente inviabilizem essa técnica de fusão na fabricação do combustível nuclear UMo.

Descritores: liga UMo, combustível nuclear, placa combustível, dispersões, combustível MTR, hidratação.

ABSTRACT

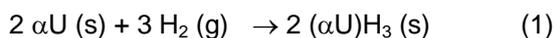
Gamma uranium-molybdenum (γ -UMo) alloys has been widely considered as the best low enriched – high density fuels candidates for the substitution of the previously utilized high enriched ones, according to the RERTR requirements. For its usage as dispersions in plate type research reactor fuels, some of the techniques to transform the ingots into powder are highly influenced by the alloys' properties achieved in the previous steps of melting and solidification. In this work we will briefly introduce the study of two of the main techniques to melt (γ -UMo) alloys, the induction and arc melting, and show some of the differences in properties presented by the casts and its powders, obtained by the technique of hydration-dehydration (HDH) thermal treatments. Samples of the ingots and powders prepared in the range of compositions of 5 to 10 weight % Mo, were characterized by means of scanning electron microscopy, hydrostatic density, and X-ray diffraction. It was verified that highly homogenous alloys can be obtained by the induction technique in only one step, and for those produced by arc, even with smaller loadings, several microstructural problems arises, leading perhaps to its invalidation as a technique for the fabrication of nuclear (γ -UMo) alloys and powders.

Key-words: UMo alloy, nuclear fuel, fuel plate, dispersions, MTR fuel, hydration.

INTRODUÇÃO

Na área nuclear, as principais técnicas adotadas na fabricação de pós de ligas γ -Mo para uso, na forma de dispersão, em reatores nucleares de pesquisas são a moagem criogênica, usinagem, atomização e hidratação-desidratação (HDH). A atomização é o método comercialmente mais aceito, mas há alguns trabalhos que indicam a hidratação-desidratação (HDH) como um método satisfatório para produzir um pó que atenda mais de perto as exigências das especificações, em termos de dimensões e distribuição granulométrica [1,2]. Uma variação do método HDH, a hidratação-moagem-desidratação (HMDH), como estudado por Pasqualini e colaboradores [3] e Pasqualini [4], também é satisfatório. Esta é a motivação principal para a adoção da técnica de HDH para a produção de pós γ -UMo no IPEN.

O principal responsável para o sucesso da técnica HDH é a alta afinidade pelo hidrogênio apresentada pela fase alfa do urânio. Na faixa de composições estudada neste trabalho, as ligas que apresentaram alguma fase alfa como precipitado intergranular, os quais reagem prontamente com hidrogênio, apresentaram altos rendimentos em termos de produção de pó, devido à reação:



segundo a qual há a formação de hidreto, principalmente nos contornos de grão. O hidreto formado possui um volume maior do que a fase alfa que o gerou, e esta diferença volumétrica gera tensões na liga que conduz à sua fragmentação. Assim, a facilidade de fragmentação e a subsequente obtenção de pó implicam necessariamente na decomposição da fase gama durante o tratamento térmico de HDH, a qual ocorre segundo a reação:



sendo que os precipitados possuem características que são função das temperaturas de hidratação e, também, do método da preparação da liga. O equilíbrio acima foi estudado extensivamente por Repas e colaboradores [5], Van Thyne e

McPherson [6], Van Thyne e McPherson [7], Saller e colaboradores [8] e, mais recentemente, por Hofman e colaboradores [9]. As conclusões mais importantes destes pesquisadores recorrem ao fato de que quanto mais alta é a concentração de molibdênio, mais alta é a estabilidade da fase gama.

As ligas com maiores conteúdos da fase alfa são, de acordo com a reação 1, mais satisfatórias para produzir maiores rendimentos na obtenção de pó. Então, os métodos de produção de pó são altamente influenciados pelos métodos de produção da liga, desde que a estabilidade de sua estrutura é uma função da concentração de molibdênio. Em todas as ligas preparadas pela técnica de fusão a arco foi necessário um tratamento térmico subsequente, até mesmo depois de diversas refusões, para melhorar a sua homogeneidade. Por outro lado, na fusão pela técnica de indução obteve-se um grau alto de homogeneização em uma só etapa.

Neste trabalho apresenta-se uma breve avaliação de como os métodos de fabricação das ligas influenciam na definição dos parâmetros do processo HDH para a obtenção de pó. Como quase nenhuma informação sobre esse assunto está disponível na literatura, nosso objetivo principal é mostrar a influência do método de fusão na obtenção de pós pelo método HDH, principalmente na fabricação do combustível de alta densidade a base de dispersão usando γ -UMo.

EXPERIMENTAL

Na preparação de amostras por meio de fusão a arco, discos de urânio metálico natural foram usados como carga. A carga de molibdênio foi usada na forma de pequenos cilindros com 3 mm de altura e 3 mm de diâmetro. Ambos os materiais foram posicionados numa cavidade na base de cobre do forno, o qual foi evacuado em nível de vácuo mecânico (10^{-3} torr). Em seguida, foi inserido um fluxo de argônio no interior da câmara do forno. O arco foi aberto e aplicado sobre a amostra até se obter um bom nível de homogeneidade na mistura entre urânio e a carga de molibdênio, o que foi indicado pela formação de um botão, ou peça única. O

tempo típico para alcançar esta configuração foi de 40 segundos a 1 minuto, considerado o máximo para evitar danos na câmara do forno.

Este procedimento foi repetido várias vezes até que, por meio de inspeção visual, a carga apresentou bom grau de homogeneização. A desvantagem principal da aplicação de várias refusões nas amostras é a formação de uma camada de óxido externa, danosa à qualidade da liga obtida. A máxima massa das amostras foi de aproximadamente 30g.

Para as fusões por indução, cilindros de urânio metálico natural, com 7 cm de altura e 2 cm de diâmetro, foram adicionados aos mesmos pequenos cilindros de molibdênio usados na fusão a arco. Os cilindros de urânio tiveram sua superfície limpa com uma solução de ácido nítrico a 65% em volume. A carga foi inserida num cadinho de zircônia, o qual, por sua vez, foi posicionado no interior da bobina de indução dentro da câmara de forno. Ciclos de vácuo mecânico e purga com argônio foram aplicados e, depois de 3 operações, foi inserido argônio e a potência do forno foi elevada até a fusão das amostras. Foram utilizadas massas de 700 g em cada operação de fundição. Os lingotes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica, difração de raios-X e suas densidades foram determinadas hidrostaticamente.

Amostras foram retiradas dos lingotes e submetidas a tratamentos de hidratação num analisador termogravimétrico, construindo-se curvas de absorção de hidrogênio, as quais estão apresentadas e discutidas a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação entre as técnicas de fusão

As técnicas de fusão a arco e a indução mostraram resultados muito diferentes. Em termos de densidade, as ligas preparadas por ambos os métodos se comportaram do mesmo modo até 8% em peso de Mo, diminuindo-se as densidades a uma mesma taxa. A partir de 8%, a diminuição nas densidades das amostras preparadas por fusão a arco foi significativa, provavelmente devido a alguma porosidade fechada, a qual não constitui um problema em termos de obtenção de pó. Também foi observado que o paralelismo entre as curvas referentes às amostras de fusão a arco e indução só ficou

definido após a aplicação de pelo menos 2 refusões nas amostras de fusão a arco. No caso das amostras obtidas por indução, nenhuma refusão foi necessária, até mesmo com cargas até 30 vezes maiores em termos de massa. Tais resultados podem ser observados na figura 1. As densidades teóricas apresentadas nessa figura foram obtidas a partir de dados existentes na literatura, para concentrações de 5 a 10% em peso de molibdênio [10].

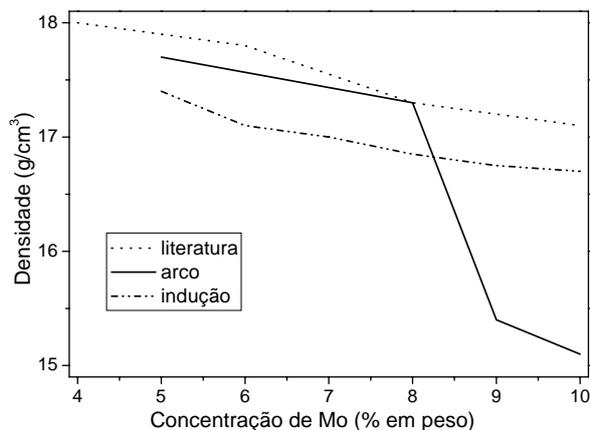


Figura 1 – Densidades dos lingotes de UMo obtidos pelos métodos de fusão a arco e indução.

A diferença mais importante em termos de qualidade do lingote é, sem dúvida, microestrutural. Foi observado que a estrutura das ligas obtidas por indução é principalmente constituída por uma matriz homogênea de γ -UMo com alguma porosidade intergranular, como podemos observar na figura 2. No caso de ligas com baixas concentrações de Mo (5 a 7% em peso), observa-se também a presença de algum α -U nos contornos de grão. Nas amostras obtidas por fusão a arco, foi observado um grande número de estruturas dendríticas e algumas regiões intragranulares que contêm α -U, até mesmo depois das operações de refusão, o que indica incompatibilidade entre as velocidades de resfriamento e difusão de molibdênio na matriz de urânio das amostras, a primeira mais rápida que a segunda.

A alta quantia de urânio alfa presente nas estruturas é a principal responsável pela facilidade nas operações de hidratação-desidratação. A quantidade de urânio alfa está relacionada a um baixo grau de

homogeneização de ambos os componentes das amostras. Assim, é esperado que, na hidretação das amostras preparadas por fusão a arco, as taxas de absorção de hidrogênio sejam maiores do que as taxas observadas nas amostras obtidas por fusão a indução. Porém, se estivermos objetivando obter pós homogêneos, é necessário preparar a liga pela técnica de fusão por indução e tentar desenvolver métodos para aumentar a incorporação de hidrogênio por estas ligas.

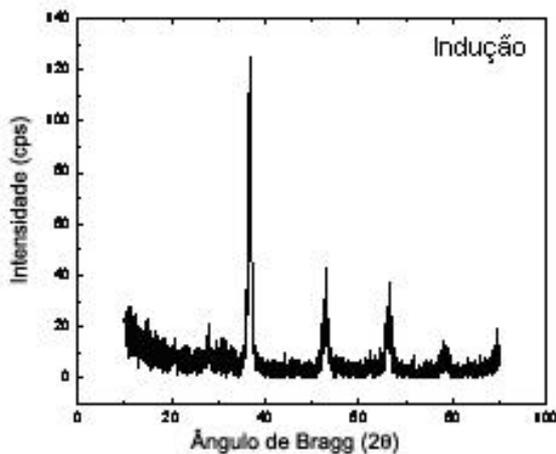
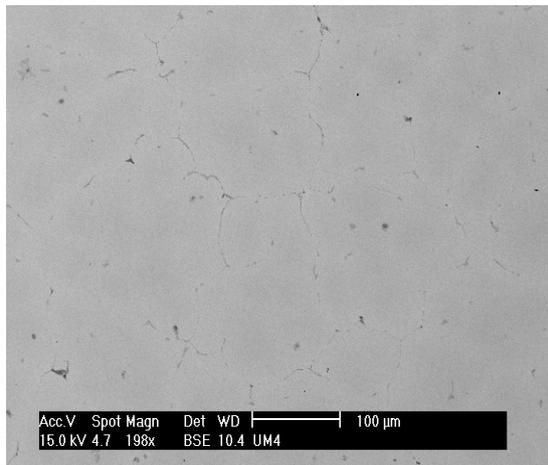


Figura 2 – Micrografia eletrônica de varredura e difratograma da liga γ -UMo obtida por fusão a indução.

Os fatores que afetam a solidificação das ligas estão principalmente relacionados ao projeto do forno, como sua geometria de fusão (cadinhos) e carga (forma de montar a carga no cadinho), possíveis impurezas introduzidas pela tocha na fusão a arco, e principalmente o sistema de resfriamento.

Os difratogramas e micrografias obtidas da liga γ -U8Mo estão apresentados nas figuras 2 e 3, onde se observa um grau alto de homogeneidade apresentado pela amostra obtida por fusão por indução. Nas amostras obtidas por fusão a arco, pode-se observar dendritas. Dendritas são regiões de baixa concentração de molibdênio, e assim, mais satisfatórias para promover altas taxas de absorção de hidrogênio, devido à alta afinidade por hidrogênio do α -U, formando o UH_3 , conforme a equação 1

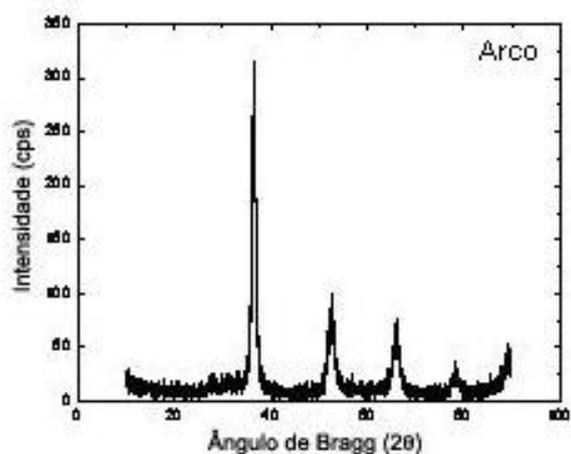
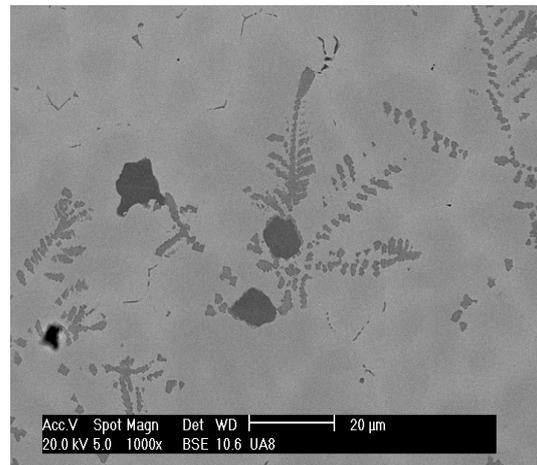


Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura e difratograma da liga γ -UMo obtida por fusão a arco.

O α -U forma, através de reação química, o trihidreto de urânio segundo a equação 1, o qual conduz à formação de pós depois da desidretação. Contudo, convém lembrar que, depois de desidretação, o urânio alfa restante é um material indesejável que permanece, já que não há possibilidade de reconvertê-lo a

gama, ficando normalmente segregado na matriz gama.

Absorção de hidrogênio

As experiências relativas à absorção de hidrogênio para as ligas obtidas por ambas as técnicas de fusão foram conduzidas exatamente nas mesmas condições de fluxo de gás e forma e massa da amostra. Como exemplo, nós podemos observar na figura 4, apresentada abaixo, que as taxas de absorção de hidrogênio para as amostras produzidas por fusão a arco foram mais altas do que aquelas observadas para as amostras obtidas por fusão por indução.

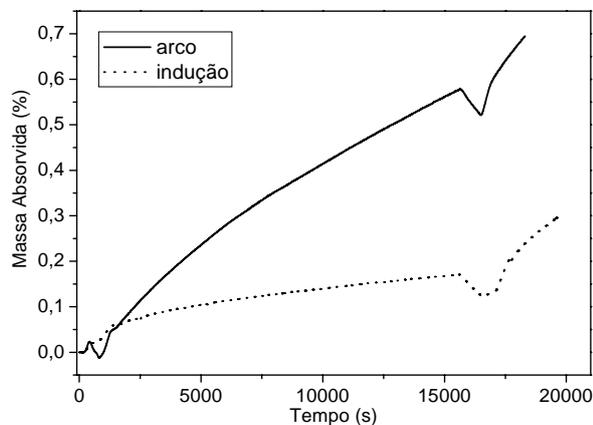


Figura 4 – Comparação entre a absorção de hidrogênio pelas amostras preparadas por fusão a arco e indução (mesma composição).

À primeira vista podemos concluir que as amostras obtidas por fusão a arco têm maior capacidade para absorver hidrogênio do que as amostras obtidas por indução, com uma taxa de absorção de hidrogênio 4,5 vezes maior. Contudo, como pode ser observado nas micrografias das figuras 2 e 3, heterogeneidades na composição são as principais responsáveis por esta alta taxa de absorção. Se urânio gama for considerado a fase mais favorável para um combustível nuclear de alta densidade, tais heterogeneidades são indesejáveis e devem ser tratadas como um problema do processo de fabricação.

No caso das ligas obtidas por fusão por indução, as estruturas são muito mais homogêneas, apresentando grãos de uma matriz contínua de fase gama com, em pequeno grau, precipitados da fase alfa nos contornos de grão, principalmente para o

caso de composições de 5 a 7% em peso de Mo. Assim, não se faz necessário nenhum tratamento térmico de homogeneização. Se compararmos as mesmas composições, é mais fácil a obtenção de pó a partir das amostras preparadas por fusão a arco, mas seria obtido um pó sem composição homogênea.

CONCLUSÕES

A dificuldade de se obter, em um único passo, uma liga homogênea pelo método de fusão a arco e a abrupta redução nos valores das densidades observadas para essas amostras em composições maiores do que 8% em peso de Mo, nos leva a concluir que para a obtenção de ligas com a mesma qualidade daquela obtida pelo método de fusão por indução, devem ser mudadas algumas características do processo de fusão a arco. A geometria do forno, o número de refusões, a geometria do carregamento e, principalmente, os sistemas de resfriamento e condições de tratamentos térmicos mostraram ser variáveis importantes que influenciam a fusão a arco. O principal procedimento adotado neste trabalho para evitar os problemas de homogeneidade na fusão a arco foi aumentar o número de refusões. Porém, um maior número de refusões também promove a formação de óxidos que podem permanecer dentro das peças fundidas como impureza.

Assim, concluímos favoravelmente ao uso de indução como método de fabricação de ligas gama urânio-molibdênio para uso como combustível nuclear. Contudo, para ligas com baixa concentração de molibdênio, onde o problema de homogeneidade não é muito sério, a fusão a arco poderia ser usada, condicionada à aplicação de um número suficiente de refusões nas amostras.

Este trabalho evidenciou um fato importante relativo às técnicas de fabricação das ligas γ -UMo. As ligas obtidas por fusão a arco mostraram, em todas as composições, várias estruturas dendríticas, que são regiões com baixa concentração de molibdênio constituídas principalmente pela fase alfa. Isto conduz à necessidade de um tratamento térmico de homogeneização. Contudo, esse tratamento térmico não é o bastante para eliminar totalmente a estrutura dendrítica, conduzindo a diferenças na composição no interior dos grãos. Esta pode ser uma

vantagem sob a ótica da produção dos pós, mas a um custo da perda de homogeneidade.

Para preservar a homogeneidade estrutural das peças fundidas, o processo de fusão por indução é considerado aqui o candidato mais satisfatório para a produção do combustível, fornecendo matéria-prima homogênea para o próximo passo de hidratação-desidratação na obtenção de pós com alta concentração da fase gama.

REFERÊNCIAS

- [1] BALART, S. et al., U-Mo Alloy powder Obtained by a Hydride-Dehydride Process, Proceedings of the RERTR Meeting, Las Vegas, Nevada, março 2000.
- [2] SOLONIN, M.I., et al., Development of the Method of High Density Fuel Comminution by Hydride-Dehydride Processing, 2000 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Las Vegas, Nevada, Outubro 1-6, 2000.
- [3] PASQUALINI, E.E., et al, Scaling up the Production Capacity of U-Mo Powder by HMD Process, 2002 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Bariloche, Argentina, Novembro 3-8, 2002.
- [4] PASQUALINI, E.E., Set up of U-Mo powder production by HMD process, 2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Chicago, USA, Outubro 2004.
- [5] REPAS, P.E., et al., Transformation Characteristics of U-Mo and U-Mo-Ti Alloys, Transactions of the ASM, v.57, 1964, pp.150-163.
- [6] VAN THYNE, R.J., McPHERSON, D.J., Transformation Kinetics of Uranium-Niobium and Ternary Uranium-Molybdenum Base Alloys, Transactions of the ASM, v.49, 1957, pp.576-597.
- [7] VAN THYNE, R.J., McPHERSON, D.J., Transformation Kinetics of Uranium-Molybdenum Alloys, Transactions of the ASM, v.49, 1957, pp.598-621.
- [8] SALLER, H.A., et al., The Constitution Diagram of Uranium-Rich Uranium-Molybdenum Alloys, Battelle Memorial Institute Technical Report BMI-72, Columbus, Ohio, 1951.
- [9] HOFMAN, G.L., MEYER, M.K., RAY, A., Design of High Density Gamma-Phase Uranium Alloys for LEU Dispersion Fuel Applications, Proceedings of the RERTR Meeting, São Paulo, october 1998.
- [10] TRYBUS, C.L., et al., Design and Fabrication of High Density Uranium Dispersion Fuels, Proceedings of the RERTR Meeting, São Paulo, october 1998.