



**OBTENÇÃO DE LIGAS Al-Th E Al-Th-U POR REDUÇÃO
DE ThO₂ E DE U₃O₈ POR ALUMÍNIO LÍQUIDO**

*JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI, ERBERTO FRANCISCO GENTILE
e ROBERTO BARATA TRACANELLA*

PUBLICAÇÃO IEA N.º 192
Novembro — 1969

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

OBTENÇÃO DE LIGAS Al-Th E Al-Th-U POR REDUÇÃO
DE ThO₂ E DE U₃O₈ POR ALUMÍNIO LÍQUIDO

José Deodoro Trani Capocchi, Erberto Francisco Gentile
e Roberto Barata Tracanella

Divisão de Metalurgia Nuclear
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 192

Novembro - 1969

* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", vol. 25, nº 144, novembro, p. 831-841, 1969.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco		
Prof.Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto		
		pela CNEN

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Eng^o Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Eng^o Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

OBTENÇÃO DE LIGAS Al-Th E Al-Th-U POR REDUÇÃO DE ThO₂ E DE U₃O₈ POR ALUMÍNIO LÍQUIDO ⁽¹⁾

JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI ⁽²⁾

HERBERTO FRANCISCO GENTILE ⁽²⁾

ROBERTO BARATA TRACANELLA ⁽³⁾

RESUMO

A pesquisa é justificada pela importância das aplicações nucleares do tório na perspectiva do desenvolvimento de reatores reprodutores, baseados no uso de Th-232 e U-233. É apresentada uma revisão sobre os fundamentos termodinâmicos da redução de ThO₂ por alumínio em sistema metal-escória, ressaltado o fato de que a formação do composto intermetálico ThAl₃ desempenha papel preponderante na redução. É relatado o procedimento experimental adotado, descrevendo-se os equipamentos empregados e as experiências realizadas. São estudados experimentalmente os efeitos dos seguintes fatores sobre o rendimento da redução: relação criolita/óxido de tório, concentração inicial de óxido de alumínio na escória, tempo de reação, temperatura de reação e concentração de tório na liga redutora. Gráficos, tabelas e micrografias das ligas Al-Th e Al-Th-U obtidas mostram os resultados alcançados.

1. INTRODUÇÃO

A Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo tem realizado pesquisas tecnológicas sobre o material nuclear tório, tanto na forma metálica, como sob a forma cerâmica e de cermetos ⁽¹⁻⁵⁾.

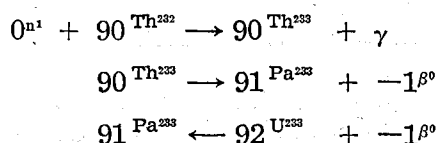
A presente Contribuição Técnica relata experiências que visam a preparação de ligas metálicas a partir de óxidos de tório e de urânio, reduzidos em sistemas líquidos metal-escória.

A obtenção das ligas por redução direta dos óxidos propicia a vantagem de se evitar a etapa de fluoretação, necessária à redução de tório e de urânio metálicos, e a posterior preparação das ligas por fusão simultânea dos metais tório, urânio e alumínio.

2. APLICAÇÕES NUCLEARES DO TÓRIO

O interesse pelo uso de tório em aplicações nucleares provém da reação de captura radioativa que ocorre quando um neutron interage com um núcleo de Th-232. Há absorção do neutron pelo núcleo reagente que se transforma num isótopo mais pesado do tório e o aparecimento de radiação gama. A reação de captura radioativa é seguida de duas desintegrações beta sucessivas, obtendo-se, finalmente, U-233.

As principais reações nucleares do processo de transformação do Th-232 em U-233 são as seguintes ⁽⁶⁾:



O núcleo de U-233 é físsil podendo, então, ser utilizado como combustível nuclear. Assim, o tório é dito ser um elemento fértil pois dá origem a um elemento físsil.

O emprego de tório em reatores nucleares pressupõe a presença de núcleos físeis, juntamente com os de tório, para que os neutrons de fissão reajam com os núcleos férteis. Podem, pois, os reatores a tório operarem conforme os seguintes ciclos:

U-235 e Th-232 originando U-233

Pu-239 e Th-232 originando U-233

U-233 e Th-232 originando U-233

Nos dois primeiros ciclos acima, o produto físsil obtido (U-233) difere do elemento físsil de partida (U-235 ou Pu-239), tendo-se os ciclos ditos de conversão. No terceiro, o núcleo físsil produzido é idêntico ao do material físsil consumido para obtê-lo e o ciclo é chamado de regeneração.

O emprego de tório em reatores nucleares ainda está em fase de desenvolvimento, contudo as perspectivas para a adoção de sistemas de combustíveis baseados no uso de Th-232 e U-233 são amplas e visam a concretização de reatores reprodutores, isto é, de reatores que produzam

(1) Contribuição Técnica n.º 833. Apresentada ao XXIV Congresso Anual da ABM; São Paulo SP, julho de 1969.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista e Nuclear; Divisão de Metalurgia Nuclear; Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.

(3) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear; Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.

mais combustível do que consumam. A possibilidade de se chegar aos reatores reprodutores se fundamenta nos elevados valores da razão de conversão atingíveis em reatores a U-233. A razão de conversão de um reator é o quociente do número de núcleos fisséis formados pelo número de núcleos fisséis destruídos e é diretamente proporcional ao número de neutrons liberados por fissão, quando um neutron térmico é absorvido no combustível. A tabela I contém êsses números (η) quando U-233, U-235, Pu-239 e U natural (0,7% U-235) reagem com neutrons térmicos (neutrons com velocidade média de 2.200 m/seg) ⁽⁷⁾.

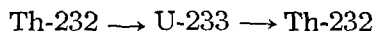
TABELA I — Neutrons liberados por fissão térmica

Núcleo fissil	η
U-233	2,27
U-235	2,06
Pu-239	2,10
U natural	1,33

Para que seja atingida uma condição de reprodução ou de super-regeneração do combustível num reator, é pois necessário que a economia de neutrons do sistema seja favorecida, tanto pela maior disponibilidade de neutrons para as reações nucleares de formação do U-233, como pela redução das perdas de neutrons, que escapa do sistema ou que sofrem capturas parasitas no fluido de arrefecimento térmico, nas partes estruturais do reator, etc.

Observe-se que o valor de η para o U-233 é apreciavelmente superior a 2, permitindo, teoricamente, que uma condição de reprodução do combustível seja alcançada em reatores de neutrons térmicos.

Para que um ciclo de combustível auto-sustentado, do tipo:



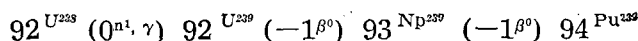
possa ser adotado, é preciso que seja iniciado a partir da combinação de um material fissil diferente do U-233 (U-235 ou Pu-239) e Th-232.

A disponibilidade de U-235 ou de Pu-239 é portanto imprescindível ao desencadeamento do ciclo do tório. O U-235 pode ser concentrado a partir do urânio natural, chegando-se ao urânio enriquecido, isto é, ao urânio contendo teores maiores que 0,7% U-235. O processo industrial utilizado para o enriquecimento do urânio natural é o da difusão gasosa do vapor de UF₆, atra-

vés de membranas porosas. A complexidade dessa operação industrial é enorme, envolvendo investimentos vultuosíssimos. Assim, a usina de Oak-Ridge (E.E.UU.), que produz cerca de 1 kg U-235/dia, custou 200 milhões de dólares em 1940. As três usinas de enriquecimento de urânio norte-americanas consumiram em 1964, aproximadamente 5% do total da energia elétrica consumida naquele país, o que corresponde a mais do que o dobro do consumo de energia elétrica brasileiro (23.000 milhões de kWh) naquele ano. ⁽¹⁾ O custo do urânio enriquecido oscila entre 200 e 15.000 US\$/kg, quando o enriquecimento varia de 2,0% a 90,6% no isótopo U-235. ⁽⁹⁾ Presentemente cinco países possuem instalações industriais de enriquecimento de urânio: E.E.UU., URSS, França, Inglaterra e República Popular da China.

Além do processo de difusão gasosa outros métodos de separação isotópica são propostos: difusão térmica, centrifugação, reações químicas de troca, eletrólise e separação eletromagnética. Dentre essas alternativas o processo de ultracentrifugação está merecendo maior atenção presentemente. ⁽¹⁰⁾

O outro material fissil que pode ser usado para iniciar o ciclo do tório é o Pu-239 que é produzido artificialmente por uma seqüência de reações nucleares semelhantes às de produção do U-233:



Observe-se que o isótopo fissil Pu-239 é obtido a partir do material fértil U-238 que constitui 99,3% do urânio natural. Pode-se então, prescindir do urânio enriquecido para se iniciar o ciclo do tório. Essa possibilidade favorece aos países em vias de desenvolvimento e que tenham reservas apreciáveis de tório, como Índia e Brasil, pois se abre a perspectiva para uma linha de desenvolvimento tecnológico, visando reatores a tório, independentemente do suprimento externo de urânio enriquecido. ⁽¹¹⁾

3. LIGAS Al-Th E Al-Th-U

Na forma sólida pode-se ter elementos para a região de envoltório do núcleo ("blanket") de reatores regeneradores, entendendo-se por envoltório a região de material fértil destinada a capturar os neutrons provenientes do núcleo. Emprega-se para êsse fim liga Th-Al (94,5% Th), que corresponde ao composto intermetálico Th₂Al, estável à temperatura ambiente, segundo a literatura. ^(12, 13)

As ligas Al-Th-U, preparadas a partir de co-redução de ThO₂ e de U₃O₈ pelo alumínio líquido, podem vir a ter interesse potencial de emprêgo em reatores dotados de combustível fluido. O sistema ternário Al-Th-U apresenta um eutético

que se solidifica a 630°C e cuja composição é de 76% Al, 18% Th e 6% U. ⁽¹⁴⁾ O alumínio possui pequena seção de choque para absorção de neutrons térmicos ($\sigma_a = 0,241$ barn), ponto de fusão relativamente baixo (660,2°C), é bom condutor de calor e solubiliza urânio e tório servindo, então, como suporte metálico para um sistema combustível contendo um material fértil (Th-232) e um físsil (U-233 ou U-235).

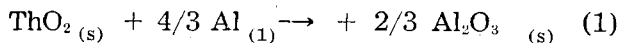
Os reatores nucleares de combustíveis fluidos constituem um conceito "não provado", isto é, são reatores ainda em fase de desenvolvimento. Quanto aos tipos de combustível podem ser classificados em: reatores aquosos homogêneos, reatores a sal fundido e reatores a metal fundido. No primeiro caso, o combustível é uma solução aquosa de sal de urânio, no segundo, uma solução de UF₄ em fluoretos fundidos e no terceiro, uma liga metálica líquida ou uma suspensão de um composto intermetálico em um metal fundido suporte. Os reatores do primeiro tipo apresentam a desvantagem de terem uma eficiência termodinâmica baixa, dado que a máxima temperatura prática é limitada a 250°C. Os outros dois permitem temperaturas mais elevadas sem necessidade de pressurização. Tanto os reatores a metal fundido, como os a sal fundido são, atualmente, considerados muito promissores. ⁽¹⁵⁾

4. FUNDAMENTOS DO PROCESSO

A estabilidade relativa de óxidos e de sais pode ser representada gráficamente, locando-se em abcissas temperaturas e em ordenadas os valores das energias livres padrão de formação dos compostos considerados. A figura 1 e a figura 2 mostram as curvas de variação de energia livre padrão de formação em função de temperatura para os óxidos de tório, de urânio e de alumínio e para os fluoretos destes metais, respectivamente. ⁽¹⁶⁾

Observe-se que a curva relativa ao óxido Al₂O₃ situa-se acima das curvas do ThO₂ e dos óxidos de urânio. Análogamente, a curva do AlF₃ também se situa acima das curvas relativas ao ThF₄ e ao UF₄. Assim, Al₂O₃ e AlF₃ são compostos menos estáveis do que os óxidos e os fluoretos de tório e de urânio, respectivamente, parecendo pois, impossível, a redução de tório e de urânio metálicos tanto dos óxidos, como dos fluoretos, pelo alumínio.

A reação



é acompanhada de uma variação de energia livre positiva igual a 38 kcal, a 1050°C, sendo, desfavorável termodinamicamente. ⁽¹⁷⁾

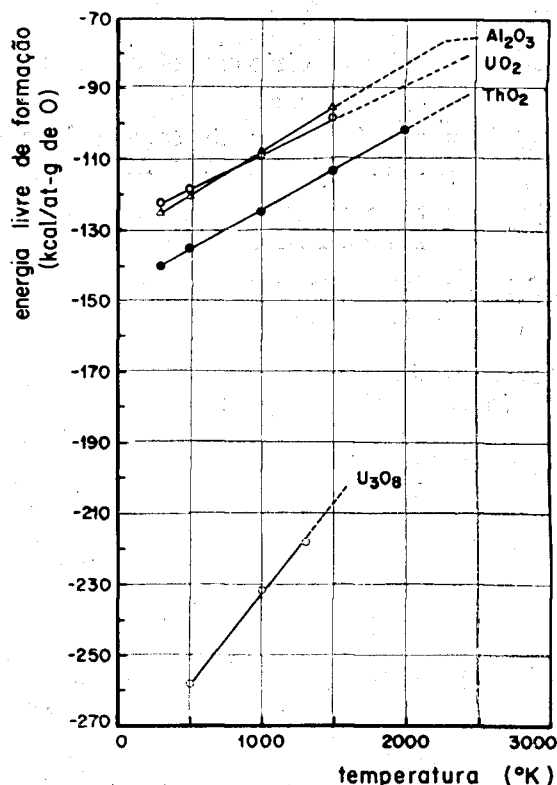


Fig. 1 — Curvas de variação de energia livre padrão de formação dos óxidos em função da temperatura. ⁽¹⁶⁾

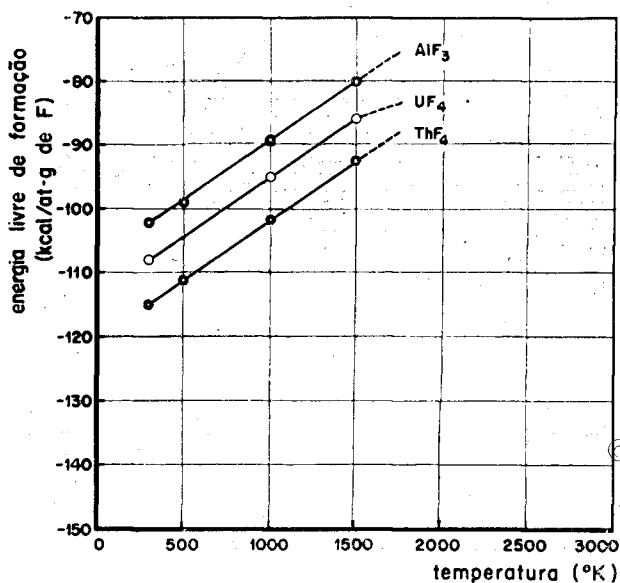
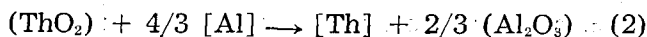


Fig. 2 — Curvas de variação de energia livre padrão de formação dos fluoretos em função da temperatura. ⁽¹⁶⁾

Contudo, se, ao invés de se considerar a reação (1), pensar-se num sistema líquido metal-escória, constituído inicialmente de alumínio e de criolita fundidos, ao qual se adiciona ThO₂, pode-se ter a seguinte reação:



onde:

(ThO₂) = óxido de tório em solução ou em suspensão na criolita fundida

[Al] = alumínio presente como solvente de uma solução líquida Al-Th

[Th] = tório presente como soluto da liga líquida Al-Th

(Al₂O₃) = óxido de alumínio em solução na criolita fundida

A variação de energia livre que acompanha a reação (2) será dada por:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + 4,574 T \log \frac{[\text{Th}] (\text{Al}_2\text{O}_3)^{2/3}}{(\text{ThO}_2) [\text{Al}]^{4/3}} \quad (3)$$

onde:

ΔG_T^0 = variação de energia livre padrão a T°K

[Th] = atividade do tório na liga Al-Th

(Al₂O₃) = atividade do óxido de alumínio em solução na criolita

(ThO₂) = atividade do óxido de tório presente na criolita fundida

[Al] = atividade do alumínio na liga líquida Al-Th

Não obstante o valor de ΔG_T^0 à temperatura considerada de 1373°K (1050°C) seja positivo (38 kcal), existem conjuntos de valores para as atividades de reagentes e produtos, tais que o termo logarítmico do segundo membro da equação (3) se torne suficientemente pequeno para que ΔG_T seja negativo e a reação (2), termodinamicamente favorável.

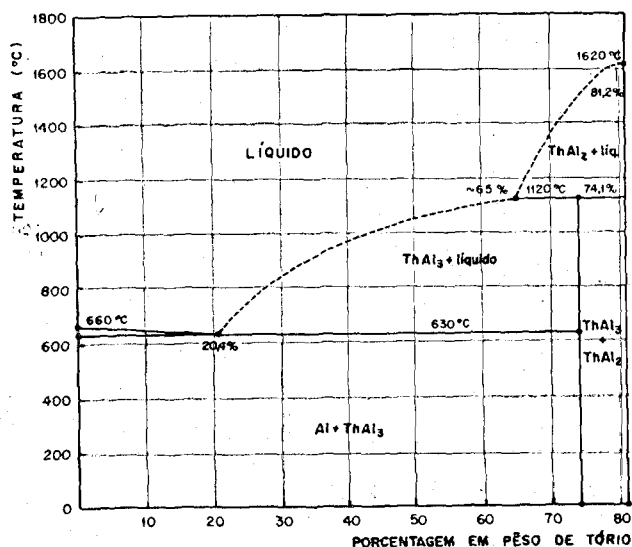
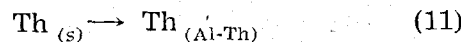
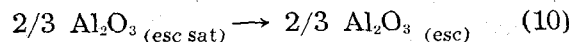
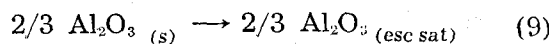
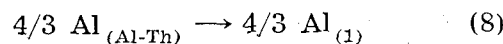
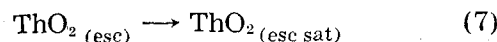
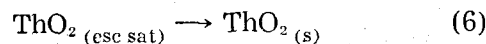
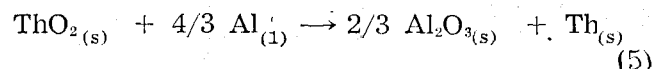
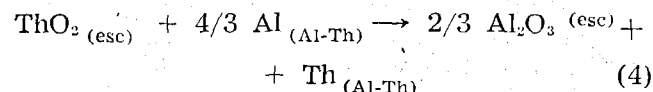


Fig. 3 — Trecho do diagrama de equilíbrio Al-Th. (10)

Raleigh (17, 18) estudou as condições de equilíbrio da reação (2) e concluiu que a formação de um composto intermetálico entre o alumínio e o tório é a condição responsável para que a redução proposta seja possível. O composto intermetálico formado é o ThAl₃. A figura 3 mostra parte do diagrama de equilíbrio binário Th-Al na região rica em alumínio. O composto intermetálico ThAl₃ se forma por reação peritética a 1120°C e é estável à temperatura ambiente. (19)

Analisando-se o termo logarítmico da equação (3) conclui-se que este diminui com o aumento das atividades de ThO₂ e de Al e, com o abaixamento dos valores das atividades de Th e de Al₂O₃. Ora, o óxido de tório está presente no sistema em suspensão na criolita fundida, já que esta não o dissolve praticamente e o alumínio é, proposadamente, colocado em excesso, de sorte que sua atividade também é alta. Por outro lado, a atividade do tório reduzido é sensivelmente diminuída pelo fato do metal entrar em solução e, principalmente, combinar-se com o alumínio para formar um composto intermetálico. Igualmente, o óxido de alumínio formado tem sua atividade diminuída ao entrar em solução na criolita fundida.

Os estudos experimentais das condições de equilíbrio da reação (2) efetuados por Raleigh (18) permitiram o cálculo da energia livre padrão de formação do ThAl₃ a 1050°C. A discussão de seus resultados experimentais se apóia nas seguintes equações químicas:



A equação (4) é a somatória das equações parciais de (5) a (11). Os índices têm os seguintes significados:

- (esc) = presente na escória
- (Al-Th) = presente na liga Al-Th líquida
- (s) = presente no estado sólido
- (l) = presente no estado líquido
- (esc sat) = presente na escória saturada

As variações de energia livre associadas às reações (5) a (11) são respectivamente as seguintes:

$$\text{reação (5): } \Delta G_T^0 = + 38 \text{ kcal} \quad (12)$$

$$\text{reação (6): } \Delta G_T = 0 \quad (13)$$

pois as atividades do óxido na escória saturada e no estado sólido são iguais;

$$\text{reação (7): } \Delta G_T = -4,574 T \log \frac{a_{\text{ThO}_2}}{a_{\text{ThO}_2}^s} \quad (14)$$

onde $a_{\text{ThO}_2}^s$ e a_{ThO_2} são as atividades do óxido de tório na escória saturada e não-saturada, respectivamente;

$$\text{reação (8): } \Delta G_T = -4,574 T \log \frac{(a_{\text{Al}})^{4/3}}{(a_{\text{Al}}^0)^{4/3}} \quad (15)$$

onde a_{Al}^0 e a_{Al} são, respectivamente, as atividades do alumínio puro líquido e do alumínio em solução na liga Al-Th;

$$\text{reação (9): } \Delta G_T = 0 \quad (16)$$

pela mesma razão pela qual a reação (6) tem nula sua variação de energia livre padrão;

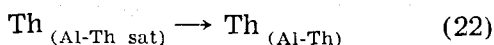
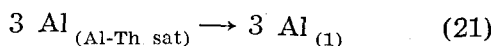
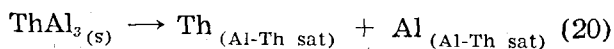
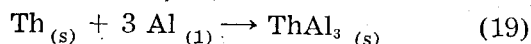
$$\text{reação (10): } \Delta G_T = -4,574 T \log \frac{(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^s)^{2/3}}{(a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3}} \quad (17)$$

onde $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^s$ é a atividade do óxido de alumínio na escória saturada e $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, na escória não saturada;

$$\text{reação (11): } \Delta G_T = -4,574 T \log \frac{a_{\text{Th}}^0}{a_{\text{Th}}} \quad (18)$$

sendo a_{Th}^0 e a_{Th} as atividades do Th puro sólido e em solução na liga Al-Th, respectivamente.

Considerando-se a formação do composto intermetálico ThAl_3 , pode-se decompor a reação (11) nas seguintes reações parciais:



A variação de energia livre da reação (19) é correspondente à energia livre padrão de formação do ThAl_3 :

$$\Delta G_T = \Delta G_f^0 (\text{ThAl}_3) \quad (23)$$

As reações (20), (21) e (22) são acompanhadas das seguintes variações de energia livre:

$$\text{reação (20): } \Delta G_T = 0 \quad (24)$$

pois a solução do ThAl_3 na liga Al-Th fundida é um processo de equilíbrio. Tem-se uma fase sólida em equilíbrio numa fase líquida, cuja composição dependerá da temperatura;

$$\text{reação (21): } \Delta G_T = -4,574 T \log \frac{(a_{\text{Al}}^s)^3}{(a_{\text{Al}}^0)^3} \quad (25)$$

onde a_{Al}^0 e a_{Al}^s são, respectivamente, atividade do alumínio puro líquido e atividade do alumínio na solução saturada da liga Al-Th;

$$\text{reação (22): } \Delta G_T = -4,574 T \log \frac{a_{\text{Th}}^s}{a_{\text{Th}}} \quad (26)$$

sendo a_{Th}^s e a_{Th} , respectivamente, as atividades do tório na solução saturada e não saturada da liga Al-Th.

A reação (4) é acompanhada de uma variação de energia livre dada pela soma das energias livres das reações parciais. Tem-se pois:

reação (4):

$$\Delta G_T = 38 - 4,574 T \log A + \Delta G_f^0 (\text{ThAl}_3) \quad (27)$$

$$\text{onde } A = (a_{\text{ThO}_2}/a_{\text{ThO}_2}^s) (a_{\text{Al}}/a_{\text{Al}}^0)^{4/3}$$

$$(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^s/a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{2/3} (a_{\text{Al}}^s/a_{\text{Al}}^0)^3 (a_{\text{Th}}^s/a_{\text{Th}})$$

No equilíbrio tem-se $\Delta G_T = 0$ e, como $a_{\text{ThO}_2}^s = a_{\text{ThO}_2}$, $a_{\text{Al}}^0 = 1$ e $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cong a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^s$, da equação (27) vem:

$$-\Delta G_f^0 (\text{ThAl}_3) = 38 - 4,574 T \log [(a_{\text{Al}})^{4/3} (a_{\text{Al}}^s)^3 (a_{\text{Th}}^s/a_{\text{Th}})] \quad (28)$$

A concentração de equilíbrio do tório na fase metálica, a 1050°C, foi determinada experimentalmente por Raleigh, sendo de 28% Th e a solubilidade do tório no alumínio, a essa mesma temperatura, foi determinada ser de 55% Th.⁽¹⁸⁾

A tabela II contém os valores das frações molares de tório e alumínio, a 1050°C, nas condições de equilíbrio da reação (4) e os valores correspondentes à saturação do tório em solução no alumínio.

TABELA II — Frações molares de Th e Al no equilíbrio e na saturação a 1050°C

Condição	N_{Th}	N_{Al}	N_{Th}^s	N_{Al}^s
equilíbrio	0,043	0,957	—	—
saturação	—	—	0,125	0,875

Substituindo-se os valores das atividades pelos das frações molares na equação (28) e efetuando-se as operações indicadas, chega-se a:

$$\Delta G_{f, 1323^{\circ}\text{K}}^{\circ} (\text{ThAl}_3) = -36 \text{ kcal} \quad (29)$$

Pode-se, portanto, concluir que a redução do óxido de tório pelo alumínio é promovida devido à formação do composto intermetálico ThAl_3 (fig. 4).

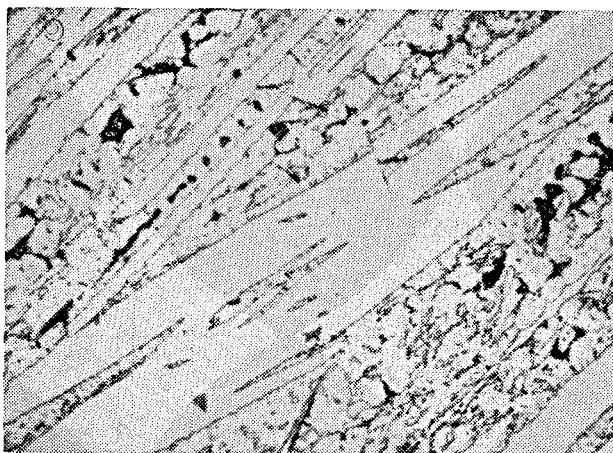


Fig. 4 — Micrografia de liga hipereutética Al-52,0% Th, mostrando cristais primários de ThAl_3 ; ataque: 1% HF; aumento: 160 \times .

Embora não se analise nesta Contribuição Técnica, mais pormenorizadamente, a redução de óxidos e de fluoretos de urânio e de plutônio pelo alumínio, o método de preparação direta de ligas Al-U e Al-Pu é adotado e se baseia, termodinamicamente, na constituição de compostos intermetálicos entre o alumínio e estes metais. (20-24) Pesquisas sobre a preparação de ligas Al-U a partir de sais e de óxidos de urânio estão, atualmente, em andamento na Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA (São Paulo). (25, 26)

Estes resultados possibilitam a generalização da conclusão de que a constituição de um composto intermetálico pode desempenhar um papel preponderante na redução metalotérmica de numerosos sistemas.

5. DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

Foram realizadas seis séries de corridas objetivando especificamente a verificação da resposta apresentada pelo rendimento da redução, quando alguns fatores variáveis eram alterados.

Os fatores escolhidos como variáveis foram os seguintes: (1) relação de massas entre criolita e óxido de tório, (2) concentração inicial de óxido de alumínio presente na criolita, (3) tem-

po de reação, (4) temperatura de reação e (5) concentração de tório na liga redutora.

As reduções foram realizadas em cadinhos de grafita, usinados a partir de eletrodos, tendo 285 cm³ de capacidade e as seguintes medidas: altura interna = 12,0 cm, diâmetro interno = 5,5 cm e espessura de parede = 1,2 cm. A vida dos cadinhos foi de seis corridas, em média.

O forno empregado foi o de alta frequência H.W.G. de 25 kW, 1000 kHz, equipado com bobina feita de tubos de cobre com 1,27 cm de diâmetro, tendo seis espiras e medindo 11 cm de diâmetro e 9 cm de altura.

A seqüência de operações estabelecida para as corridas foi a seguinte: (1) carregamento e fusão da criolita, (2) carregamento e fusão do alumínio, (3) adição progressiva do óxido de tório, (4) agitação manual e (5) vazamento.

As temperaturas foram medidas com pirômetro ótico e a agitação do banho foi feita usando-se um bastão de grafita.

Cada corrida levou de 15 a 20 minutos entre o carregamento da criolita e o vazamento do metal. O vazamento foi feito em lingoteira de ferro fundido, pintada interiormente com uma suspensão aquosa a base de farinha de ossos calcinados.

As cargas de criolita, alumínio e óxido de tório foram pesadas com precisão de décimo de grama e os lingotes foram pesados, dentro da mesma precisão, antes e depois da remoção da escória solidificada que aderira ao topo dos mesmos.

As características de cada série de corridas são apresentadas na tabela III.

O óxido de tório de pureza técnica empregado nas reduções foi preparado por calcinação do oxalato de tório, a 700°C. O oxalato de tório foi obtido na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica (São Paulo), por precipitação com ácido oxálico, de solução de nitrato de tório. O nitrato de tório é produto do tratamento hidrometalúrgico das areias monazíticas brasileiras, processadas na usina da Administração da Produção da Monazita (CNEN), em São Paulo.

O pó de ThO_2 produzido pela calcinação do oxalato de tório apresentou densidades e composição granulométrica constantes das tabelas IV e V, respectivamente.

Os rendimentos das reduções foram calculados a partir de dados fornecidos pelas análises químicas dos lingotes produzidos. As reduções foram acompanhadas por exames metalográficos no sentido de se observar a microestrutura das ligas resultantes e de documentar os resultados alcançados. As técnicas de exame metalográfico adotadas foram as das ligas Al-U, já descritas em outra Contribuição Técnica. (27)

TABELA III — Características das corridas

Características	Série de corridas					
	1	2	3	4	5	6 (1)
número de corridas	9	4	4	2	8	3
temperatura (°C)	1000-1200	1000-1200	1000-1200	1200-1400	1000-1200	1000-1200
potência (kW)	10-12	10-12	10-12	12-15	10-12	10-12
tempo a temperatura (min)	10	10	5 e 20	10	10, 15 e 20	10
reduztor	Al	Al	Al	Al	Al-Th	—
escória	criolita	criolita + 16-22% Al ₂ O ₃	criolita	criolita	criolita 3:1 e 5:1	criolita já usada
relação criolita/ThO ₂	(2)	3:1	3:1	3:1		
cargas:						
Al (g) (3)	91,6	91,6	91,6	91,6	91,6	—
Al-10 a 22% Th (g)	—	—	—	—	88,9 a 517,3	—
ThO ₂ (g)	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4 e 97,4	—
criolita (g) (4)	11,4-205,2	34,2	34,2	34,2	34,2 e 487,0	—

Observações: (1) Essa série de corridas constou de refuções de ligas Al-Th e Al-U
 (2) As relações experimentais foram: 1:1, 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 e 18:1
 (3) Al-1100
 (4) criolita comercial

TABELA IV — Densidades solta, batida e limite do ThO₂ (g/cm³)

densidade solta	1,7
densidade batida	1,8
densidade limite	1,9

TABELA V — Análise granulométrica do ThO₂ empregado

fração granulométrica (malhas/polegada)	porcentagem retida (%)
+ 20	41,8
— 20 + 65	42,0
— 65 + 100	15,0
— 100 + 150	1,0
— 150 + 200	0,2
— 200	—

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos com as experiências realizadas serão, a seguir, apresentados concisamente, na forma de figuras e de tabelas, para maior facilidade de constatação dos efeitos exercidos pelos diversos fatores estudados sobre os rendimentos alcançados na redução do óxido de tório pelo alumínio.

A figura 5 ilustra o efeito da relação de massas entre criolita e óxido de tório sobre os rendimentos. Os pontos levantados correspondem a resultados obtidos com as corridas da Série 1.

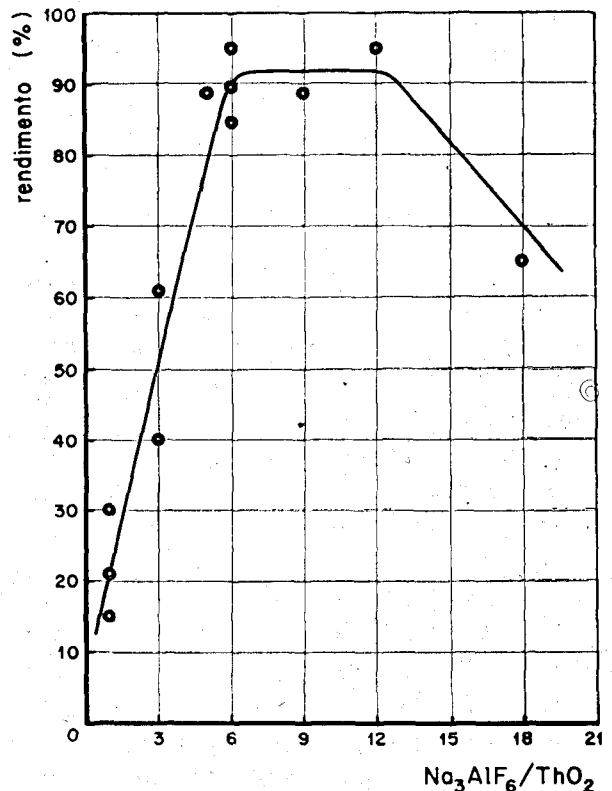


Fig. 5 — Influência da relação de massas entre criolita e óxido de tório sobre o rendimento da redução.

Para as condições da experiência verificou-se que a relação 6:1 levou a um rendimento de 90%. Verificou-se ainda que quantidades relativas menores de criolita conduziram a rendimentos mais baixos, enquanto que quantidades excessivas também contribuíram para um abaixamento do rendimento da redução do óxido de tório. No intervalo de valores das relações de 6:1 a 12:1 os rendimentos mantiveram-se elevados. O andamento da curva sugere o fato de, inicialmente, existir preponderância do efeito de uma atividade alta do Al_2O_3 , produzido na reação e solubilizado na criolita, bloqueando a redução. O abaixamento de rendimento verificado para valores acima de 12:1 justificar-se-ia pelo grande volume de criolita líquida dificultar o acesso do óxido de tório, adicionado, até a interface metal-escória, sede da reação de redução.

A tabela VI contém os valores das concentrações de tório contido na escória, para diversos rendimentos verificados. Verificou-se que mesmo quando se obteve um alto rendimento (95%), o teor residual de tório contido na escória foi de 4%. Essa é uma concentração relativamente alta, sugerindo um reaproveitamento da escória para retirar o tório contido.

TABELA VI — Concentração de tório na escória

rendimento (%)	teor Th (%)
46	12,8
52	9,0
95	4,0

O reaproveitamento de escórias, anteriormente obtidas, em corridas subseqüentes também é influenciado pela concentração de Al_2O_3 em solução na criolita. Procurou-se estudar isoladamente o efeito da concentração inicial de óxido de alumínio na criolita, durante as corridas da Série 2. Os resultados obtidos constam da tabela VII. Os rendimentos relativamente baixos verificados se deveram à relação de massas entre criolita e óxido de tório adotada (3:1). O rendimento correspondente a 16% Al_2O_3 é inferior ao correspondente a 21% Al_2O_3 , mas a diferença é pequena, podendo-se constatar que a presença de Al_2O_3 , inicialmente, na criolita interfere com o rendimento no sentido de abaixá-lo. Haverá, então, uma limitação para o reaproveitamento de escórias, pois o aumento do teor de óxido de alumínio em solução na criolita passará a influir negativamente sobre os rendimentos das reduções.

TABELA VII — Influência da concentração inicial de Al_2O_3 na criolita, sobre a redução

teor Al_2O_3 (%)	rendimento (%)
0	54
16	41
21	45

A influência do tempo sobre o rendimento foi estudada nas corridas da Série 3. Os rendimentos alcançados com tempos de 5 e de 10 minutos foram comparáveis (91,5% e 89,5%, respectivamente). Com 20 minutos houve até uma queda de rendimento, devida, provavelmente, à deficiência de agitação do banho.

Os resultados obtidos com as corridas da Série 4 evidenciaram que, a temperaturas de mais de 1.300°C, podem ser atingidos rendimentos superiores aos que são verificados quando se opera a 1.200°C. No caso das experiências realizadas chegou-se a 75% quando a temperatura foi de aproximadamente 1.300°C e a 55%, para temperatura de 1.200°C.

A influência do teor de tório inicialmente presente na fase metálica do sistema metal-escória é evidenciada com a figura 6. Com as corridas da Série 5 procurou-se observar não somente o teor final de tório alcançado na liga Al-Th, mas de que modo era afetado o rendimento da redução, quando já houvesse tório na liga redutora. As corridas foram realizadas, sucessivamente, usando-se a liga produzida anteriormente como fase metálica redutora, da corrida subseqüente.

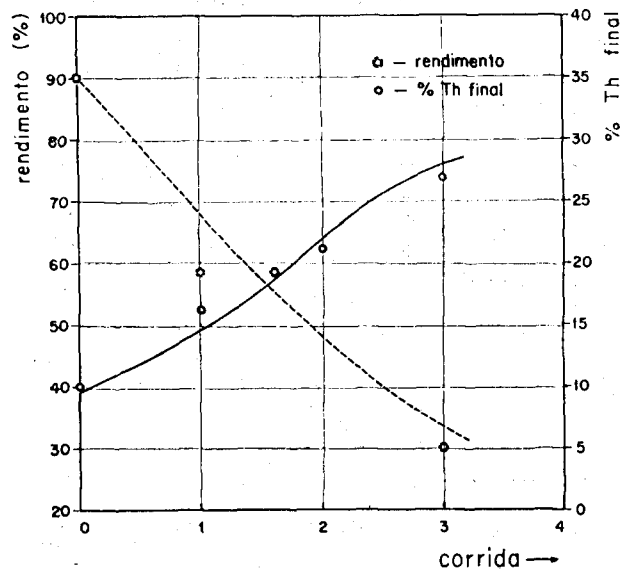


Fig. 6 — Influência do teor de tório inicial na liga redutora sobre o rendimento e a concentração final de tório alcançados.

As concentrações iniciais de tório em cada corrida constam da tabela VIII.

TABELA VIII — Concentração de tório na fase metálica redutora

corrida (n.º)	teór Th (%)
0	0
1	10
2	16
3	22

Observando-se o andamento das curvas da figura 6 e os dados da tabela VIII, conclui-se que houve uma diminuição do rendimento, com o aumento da concentração inicial de tório na liga.

Como experiência extra, foi realizada uma corrida na qual substitui-se o óxido de tório pelo tetrafluoreto de tório. O ThF_4 foi obtido por fluoretação do ThO_2 por HF, na Divisão de Engenharia Química do IEA. Procurou-se alcançar teores elevados de tório nas ligas Al-Th, adicionando-se, sucessivamente, cargas de ThF_4 e de NaF, cuja função foi de reequilibrar a composição da criolita, alterada pela formação de AlF_3 , na redução. Chegou-se a uma liga contendo 52,0% Th, com rendimento de 70% na redução.

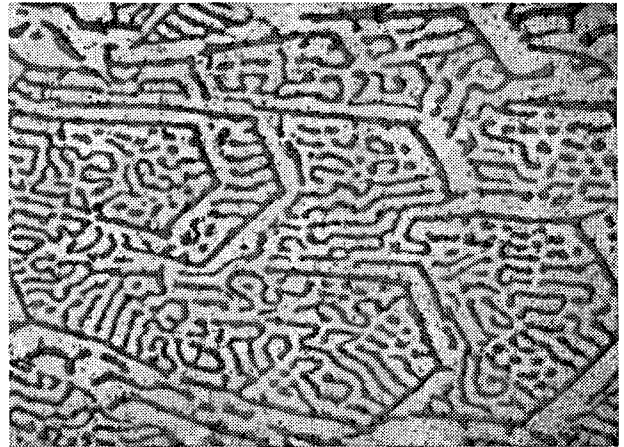


Fig. 8 — Micrografia de região eutética de liga Al-Th; ataque: 1% HF; aumento: 750 ×.

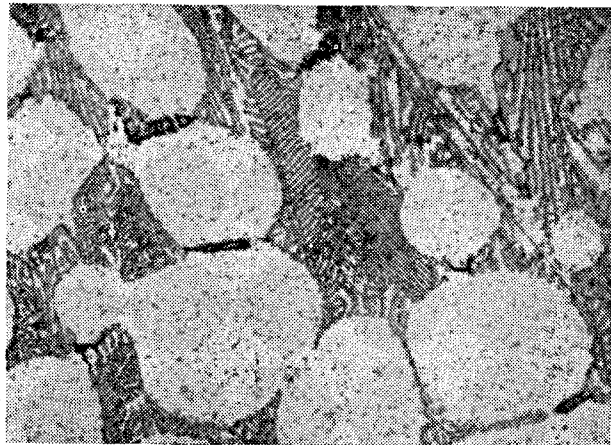


Fig. 7 — Micrografia de liga hipoeutética Al-10,7% Th, bruta de fusão; ataque: 1% HF; aumento: 640 ×.

As micrografias das figuras 4, 7 e 8 mostram as microestruturas características das ligas Al-Th no estado bruto de fusão. As ligas ternárias Al-Th-U obtidas nas corridas da Série 6 são características de cada uma das regiões A, B e C, mostradas no diagrama ternário da figura 9. As micrografias das figuras 10, 11 e 12 mostram as microestruturas das ligas ternárias obtidas.

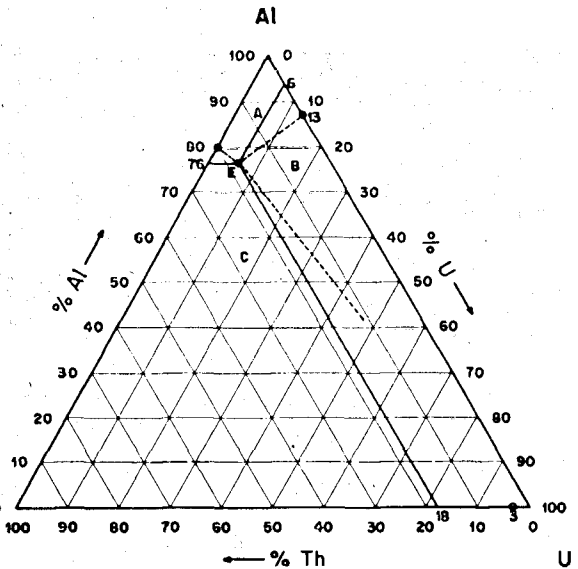


Fig. 9 — Projecção das superfícies de "liquidus" sobre a secção isotérmica eutética (630°C) do diagrama ternário Al-Th-U. (14)

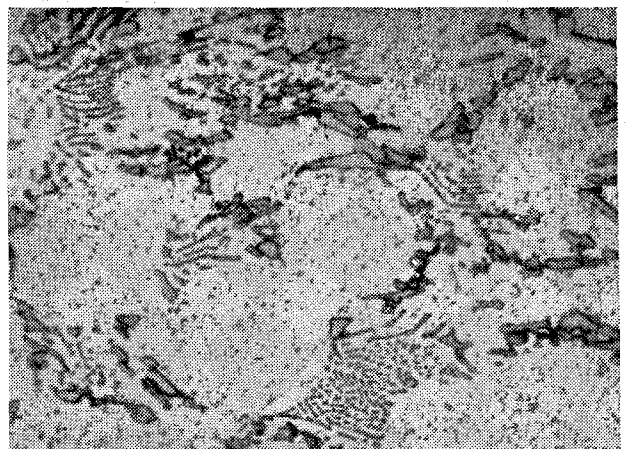


Fig. 10 — Micrografia de liga ternária Al-5,9% Th-6,8% U; ataque: 1% HF; aumento: 640 ×.

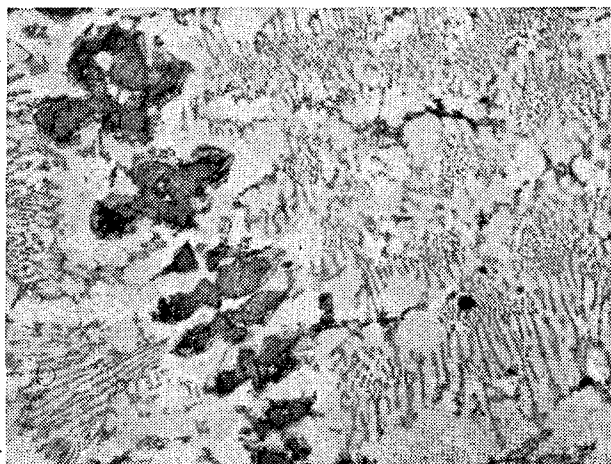


Fig. 11 — Micrografia de liga ternária Al-5,9% Th-25,3% U; ataque: 1% HF; aumento: 250 X.

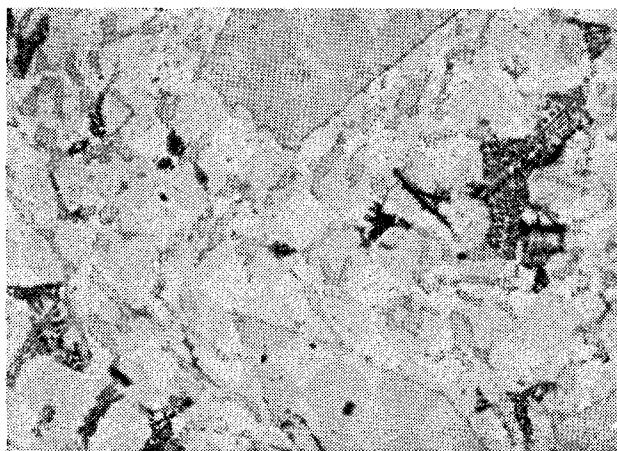


Fig. 12 — Micrografia de liga ternária Al-44,0% Th-3,2% U; ataque: 1% HF; aumento: 250 X.

7. CONCLUSÕES

As experiências realizadas permitem que sejam tiradas as seguintes conclusões:

(1) É possível reduzir-se ThO_2 e ThF_4 a Th metálico contido em liga Al-Th, usando-se Al ou liga Al-Th como agentes redutores em um sistema metal-escória.

(2) O processo adotado permite passar-se diretamente de ThO_2 à liga de tório sem a necessidade de fluoretação do óxido a ThF_4 e posterior redução deste sal a Th, por Mg ou Ca. Sem dúvida, a redução direta propicia a obtenção de liga metálica muito mais economicamente do que seria conseguido fundindo-se os constituintes da liga já sob a forma metálica.

(3) A preparação de ligas Al-Th, ricas em Th, pode ser conseguida usando-se ThO_2 e ThF_4

como fontes de Th e adicionando-se NaF para restaurar a composição da criolita, alterada pela formação de AlF_3 .

(4) Ligas Al-Th-U podem ser preparadas por redução direta de ThO_2 e de U_3O_8 pelo Al.

(5) A relação de massas entre criolita e óxido de tório influe sobre o rendimento da redução. Nas condições experimentais adotadas as relações que propiciaram maiores rendimentos foram 6:1, 9:1 e 12:1. Razões menores do que 6:1 e maiores do que 12:1 conduziram a rendimentos inferiores.

(6) A presença de Al_2O_3 na criolita e a de Th no alumínio reduzem o rendimento da redução.

(7) Nas condições experimentais, 5 minutos a 1.200°C , foram suficientes para se atingir rendimentos altos. Temperaturas mais elevadas e agitação mais vigorosa podem vir, contudo, facilitar a redução propiciando altos rendimentos, especialmente quando se quer chegar a teores finais de Th superiores a 30%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Alcídio Abrão, Chefe da Divisão de Engenharia Química do IEA, pelo empenho em atender às solicitações de análises químicas. Outrossim, desejam salientar a preciosa ajuda prestada pela Dra. Ludmila Federgrun no estabelecimento do melhor processo de determinação analítica de Th em ligas com Al e pelas suas ajudantes, particularmente, pela Srta. Suzana Irene Aronheim, na execução das análises químicas. Ao Dr. Eng.º Eduardo Calmon Costa e ao seu colaborador Eng.º Heleno Siqueira Corrêa, ambos da Divisão de Engenharia Química do IEA, os autores agradecem as amostras de ThF_4 fornecidas para as experiências.

BIBLIOGRAFIA

- HAYDT, H. M. — "Estado atual da tecnologia da produção de tório metálico" — ABM — Bol. Ass. Bras. Met., v. 19, n.º 77, p. 571-578, 1963.
- FREITAS, C. T.; HAYDT, H. M. & SOUZA SANTOS, T. D. — "Nota preliminar sobre a fabricação de pastilhas de berília, de tório e de soluções sólidas tório-urânio" — ABM — Bol. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 80, p. 557-566, 1964.
- SOUZA SANTOS, T. D., HAYDT, H. M. & FREITAS, C. T. — "Produção experimental de urânio e tório metálicos no Instituto de Energia Atômica" — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 21, n.º 87, p. 147-152, 1965.

4. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T.; CAPOCCHI, J. D. T. & PUCCINI, E. C. — “Estudo experimental da produção de pastilhas de ThO_2 , e de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ” — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 108, p. 883-888, 1966.
5. HAYDT, H. M.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTRA, S. H. L. & GENTILE, E. F. — “Nota preliminar sobre propriedades e estruturas de dispersões a base de tória” — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 25, n.º 135, p. 111-119, 1969.
6. GLASSTONE, S. & EDLUND, M. C. — “The Elements of Nuclear Reactor Theory” — p. 41, D. Van Nostrand Co., Inc., Ed. 1965.
7. GLASSTONE, S. & SESSONSKE, A. — “Nuclear Reactor Engineering” — p. 154 e 669, D. Van Nostrand Co., Inc., Ed. 1963.
8. JORDAN, I. — “Tecnologia da separação dos isótopos de urânio” — (não publicado) — Palestra realizada na Cidade Universitária, U.S.P. aos 16-11-67.
9. KAUFMAN, A. R. — “Fuel Elements Problems” — Nuclear Reactor Fuel Elements Metallurgy and Fabrication, p. 19, Interscience Publishers, 1962.
10. REDEKER, J. A. — “Cut-price nuclear fuel” — New Scientist, março 1968, p. 640-643.
11. MELLO, J. C.; URBAN, C. W.; KAGES, G. A. & BRITTO, S. S. — “Introdução à geração núcleo-elétrica” — p. 355 — Imprensa da Univ. Fed. de Minas Gerais, 1968.
12. FARKAS, M. S.; BAUER, A. A. & DICKERSON, R. F. — “Evaluation of Thorium and Thorium-Uranium Compounds as Thermal Breeder Fuels” — BMI — 1568, 1962.
13. GRIESENAUER, N. M.; FARKAS, M. S. & ROUGH, F. A. — “Thorium and Thorium-Uranium Compounds as Potential Thermal Breeder Fuels” — BMI — 1680, 1964.
14. BOBECK, G. E. & WILHELM, H. A. — “Alloys of Aluminum, Thorium and Uranium” — p. 22, ISC-832, 1965.
15. ISSEROW, S. — “Fluid-Fuel Systems” — Nuclear Reactor Fuel Elements Metallurgy and Fabrication, p. 638-642, Interscience Publishers, 1962.
16. GLASSNER, A. — “The Thermochemical Properties of the Oxides Fluorides and Chlorides to 2,500°K” — ANL-5750, 1957.
17. RALEIGH, D. O. — “Preparation of Thorium-Aluminum Alloys by Direct Thoria Reduction” — NAA-SR-5689, 1959.
18. RALEIGH, D. O. — “Equilibrium Studies in the Reduction of Thorium Oxide by Aluminum” — Journal of The Electrochemical Society, v. 109, n.º 6, p. 521-525, 1962.
19. MURRAY, J. R. — “The Thorium Aluminum System” — Journal of the Institute of Metals, v. 87, p. 349-352, 1959.
20. SALLER, H. A. — “Preparation, Properties and Cladding of Aluminum-Uranium Alloys” — Proc. Int. Conf. Peac. Uses Atom. Energy, v. 9, p. 214-220, ONU, 1956.
21. RUNNALS, O. J. C. & WAUCHOPE, K. L. — “Preparation and Sheeting of Plutonium-Aluminum Fuel Alloys for the NRX Reactor” — TID-7546, v. 2, p. 778-788, 1958.
22. FRESHLEY, M. D. — “Plutonium-Aluminum Fuel Element Development” — TID-7546, v. 2, p. 804, 1958.
23. MANOWITZ, B. B. — Nucleonics, v. 16, n.º 8, p. 97 e 99, 1958.
24. MITAMURA, N.; MARUYA, K. & KIMURA, J. — “Studies on Al-U Alloys” — NSJ-TR-6, p. 10, 1963.
25. SOUZA SANTOS, T. D. — “Redução de U_3O_8 em pó por alumínio líquido” — (Contribuição Técnica apresentada ao XXIV Congresso Anual da ABM, julho 1969, São Paulo, SP).
26. SOUZA SANTOS, T. D. — “Tratamento pirometalúrgico de elementos planos U_3O_8 — Alumínio” — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 25, n.º 143, p. 681, 1969.
27. GENTILE, E. F. — “Metalografia das ligas Alumínio-Urânio” — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 24, n.º 124, p. 201-211, 1958.

RESUMEN

Es resaltada la importancia de Th-232 para el ciclo de combustible de reactores regeneradores. Son discutidos los principios termodinámicos de la reducción de ThO_2 por Al y el papel que representa para la reducción la formación del compuesto intermetálico ThAl_3 . El procedimiento experimental adoptado, así como los resultados obtenidos son descriptos y comentados. Los factores estudiados experimentalmente son los siguientes: razón criolita/ ThO_2 , concentración inicial de Al_2O_3 en la fase salina, tiempo temperatura y concentración de Th en la fase metálica. Graficos, cuadros y microfotografías de las aleaciones obtenidas muestran los resultados.

RESUME

Les auteurs montrent l'importance du Th-232 pour le cycle combustible des réacteurs régénérateurs. Les principes thermodynamiques de la réduction du ThO_2 par l'aluminium et le rôle joué par le composé intermétallique dans la réduction sont présentés.

On étudie ensuite le rapport cryolite- ThO_2 , la concentration initiale d'oxyde d'aluminium dans la phase saline, le temps, la température et la concentration du thorium dans la phase métallique.

Les résultats obtenus sont présentés par des graphiques, tables et micrographies des alliages Al-Th et Al-Th-U.

ABSTRACT

The thermochemical principles of the direct reduction of thorium oxide by aluminum in the liquid aluminum-cryolite system are discussed. Additional free energy is made available in the proposed reaction by the formation of the intermetallic compound ThAl_3 . The applied experimental procedure and the achieved results are discussed. The following factors are studied; cryolite/thorium oxide ratio, initial aluminum oxide content in the salt phase, reduction time, temperature, and thorium content in the metallic phase. Graphics, tables, and micrographs of the Al-Th and Al-Th-U alloys are presented.