

OCORRÊNCIA DE COLÔNIAS LAMELARES NOS SISTEMAS

Mo-Ru-Pd, Mo-Ru-Rh e Mo-Ru-Rh-Pd (1)

José Octávio A. Paschoal (2)
Angelo Fernando Padilha (2)

RESUMO

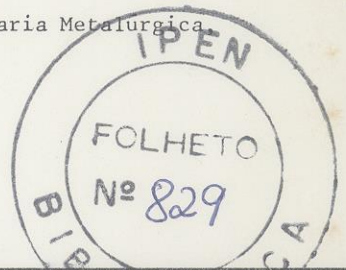
Durante a determinação de diagramas de fases envolvendo os elementos Mo, Ru, Rh e Pd, constatou-se a ocorrência de colônias lamelares após o resfriamento de numerosas amostras a partir de 1700°C. Este trabalho discute o modo de formação destas colônias lamelares. A comparação dos resultados com os modelos existentes sugere que as colônias se formaram por precipitação descontínua.

ABSTRACT

During the determination of phase diagrams involving the elements Mo, Ru, Rh e Pd, lamellar colonies that formed during cooling from 1700°C were observed in a large number of specimens. This paper discusses the manner of formation of these lamellar colonies. Comparison of the results obtained with existing models suggests that the lamellar colonies formed by discontinuous precipitation.

(1) Contribuição técnica submetida ao XXXIX Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, julho de 1984.

(2) Membro da ABM, Eng^o de Materiais, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Doktor-Ingenieur, Pesquisador do IPEN.



1. INTRODUÇÃO

Pastilhas sinterizadas da mistura de óxidos UO_2/PuO_2 , encamisadas em tubos de aço inoxidável austenítico, são utilizadas como combustível de reatores do tipo rápido regenerador refrigerado a sódio líquido. Durante a irradiação neutrônica (queima) deste combustível, estabelece-se um enorme gradiente térmico (radial e axial) na pastilha cerâmica, que determina a formação de um canal central, fruto da migração de poros para o centro da pastilha, bem como o aparecimento de trincas radiais como consequência das tensões térmicas (Fig. 1). Além disto, formam-se, o que é inerente ao processo de fissão nuclear, vários elementos químicos, denominados produtos de fissão. A formação desses produtos de fissão ocasiona mudanças nas propriedades químicas e mecânicas do combustível. Um grupo desses produtos de fissão, constituído pelos elementos Mo, Tc, Ru, Rh e Pd, se apresenta na forma de precipitados metálicos dispersos na matriz cerâmica (Fig. 2a). A concentração desses elementos na fase metálica varia bastante (Fig. 2b) e depende principalmente da relação $O/(U+Pu)$ inicial, do gradiente térmico e da taxa de queima do combustível. O conhecimento das relações de fase (diagramas de equilíbrio) existentes entre os elementos Mo, Tc, Ru, Rh e Pd é essencial para a interpretação e previsão de mudanças nas propriedades químicas durante a queima do combustível. Este foi o objetivo de trabalhos anteriores (1,2) de um dos autores. Nesses trabalhos foram determinadas experimentalmente seções isotérmicas a $1700^{\circ}C$ dos diagramas de equilíbrio ternários Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd, Mo-Rh-Pd e Ru-Rh-Pd, bem como do diagrama quaternário Mo-Ru-Pd-Rh. Durante a realização das experiências (1,2) verificou-se, em numerosas amostras, a existência de colônias lamelares formadas durante o resfriamento e após os tratamentos térmicos de homogeneização. A ocorrência destas colônias será objeto de discussão neste trabalho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para preparação das ligas foram utilizados pós metálicos com grau de pureza superior a 99,7%. Os parâmetros de rede dos metais puros em comparação com os obtidos da literatura são apresentados na tabela a seguir:

TABELA I - Parâmetros de rede dos metais Mo, Ru, Rh e Pd.

| ELEMENTO | ESTRUTURA | PARÂMETROS DE REDE (pm) | |
|----------|-----------|-------------------------|------------|
| | | Neste trabalho | Literatura |
| Mo | CCC | a= 314,43 ± 0,03 | a= 314,70 |
| Ru | HC | a= 270,40 ± 0,03 | a= 270,58 |
| | | c= 427,8 ± 0,1 | c= 428,11 |
| Rh | CFC | a= 380,4 ± 0,1 | a= 380,36 |
| Pd | CFC | a= 388,75 ± 0,08 | a= 389,08 |

Os pós foram misturados nas concentrações desejadas, compactados e as pastilhas obtidas foram fundidas em forno a arco em atmosfera de argônio. Em seguida as amostras foram homogeneizadas a 1700°C em alto vácuo (10^{-8} bar) por períodos entre 20 e 100 horas. O tipo de forno de tratamento térmico utilizado limitou a obtenção de diferentes velocidades de resfriamento. Por meio da circulação de argônio obteve-se uma velocidade média de resfriamento da ordem de 250°C/min entre 1700 e 800°C.

Para identificação, determinação da estrutura, parâmetros de rede, composição, quantidade e características morfológicas das fases presentes foram utilizadas várias técnicas complementares: difração de raios X, análise química das fases "in situ" (microsonda), microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microdureza. Devido à ampla faixa de composições estudadas vários ataques metalográficos foram utilizados. Amostras ricas em Mo foram atacadas com uma solução contendo 9 g de NaOH, 2,5 g de $K_3Fe(CN)_6$ dissolvidos em 380 ml de água destilada. Amostras ricas em Rh e Pd foram atacadas com água régia (HCl, HNO_3 ; 3:1) fervente. Para amostras ricas em Ru utilizou-se a técnica de ataque com gás (O_2 ou ar), devido à grande estabilidade química da fase ϵ hexagonal.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos sistemas estudados foram identificadas quatro fases sólidas: α (com estruturas CFC do Rh e Pd), β (com estrutura CCC do Mo), ϵ (com estrutura HC do Ru) e σ (com estrutura TCC do sistema Mo-Ru). Os campos de existência destas fases são mostrados nos diagramas de equilíbrio da Fig. 3. Características e propriedades destas fases podem ser encontradas em trabalhos anteriores (1,2). Em numerosas amostras dos sistemas Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd e Mo-Ru-(Rh_{0,5}-Pd_{0,5}), resfriadas a partir de 1700°C, com uma velocidade média de resfriamento de

250°C/min até 800°C, foi detectada a presença de colônias lamelares. Estas amostras estão indicadas nos diagramas da Fig. 3 por pequenos círculos. Por outro lado essas colônias não foram encontradas nos sistemas Mo-Rh-Pd e Ru-Rh-Pd. Análises por difração de raios X em amostras pulverizadas e análises "in situ" por comprimentos de onda (microsonda) mostraram que a fase lamelar era β e estava dispersa em uma matriz ϵ' com composição um pouco diferente da fase ϵ das regiões da matriz onde não havia ocorrido precipitação de β lamelar.

A seguir são discutidos quatro possíveis modos de formação dessas colônias lamelares: solidificação de eutético, decomposição eutetóide, precipitação descontínua e decomposição monoeutetóide. Como nas composições e temperaturas em que ocorreu a formação da fase β lamelar não havia nenhuma fase líquida envolvida, a hipótese de ocorrência da reação eutética foi afastada.

Em uma primeira análise poder-se-ia supor que as colônias lamelares fossem produto de decomposição eutetóide da fase σ : $\sigma \rightarrow \epsilon + \beta$ (vide Fig. 3a). Esta suposição era fortalecida pelo fato de que as colônias lamelares ocorriam nos sistemas Mo-Ru-Rh, Mo-Ru-Pd e Mo-Ru-(Pd_{0,5}-Rh_{0,5}), onde a fase σ é estável a 1700°C (não o sendo a temperaturas mais baixas tais como 1000°C) e não ocorriam nos sistemas Mo-Rh-Pd e Ru-Rh-Pd, onde a fase σ não aparece. Além disso a fase β não aparece no sistema Ru-Rh-Pd. Por outro lado havia evidências claras de que as colônias lamelares não eram produto da decomposição eutetóide da fase σ :

- i) Em amostras nas quais a fase σ não é estável ocorria, apesar disto, a formação das colônias lamelares no resfriamento;
- ii) Observou-se frequentemente que, em amostras com maior fração volumétrica de σ , a 1700°C, não ocorria necessariamente formação de maiores frações volumétricas de colônias lamelares, para as mesmas condições de resfriamento;
- iii) A observação metalográfica mostrou que as colônias lamelares se formavam nos contornos de grão de fase ϵ e não nas interfaces σ/ϵ (Fig. 4). Nas amostras em que a fração volumétrica de σ era muito alta e a fase ϵ se encontrava dispersa em σ (inexistindo portanto contornos ϵ/ϵ) não se constatava a presença das colônias lamelares (Fig. 5);
- iv) Finalmente deve-se mencionar que tanto a formação de σ como a sua decomposição são bastante lentas, sendo pouco provável sua decomposição durante o resfriamento.

Do exposto acima pode-se concluir que as evidências experimentais sugerem muito mais a ocorrência de uma reação do tipo $\epsilon \rightarrow \epsilon' + \beta$ do que de uma decompo

sição eutetóide ($\sigma \rightarrow \epsilon + \beta$).

A figura 6a mostra esquematicamente a precipitação descontínua. Nesse tipo de precipitação, os contornos de grão onde a reação se inicia, funcionam como frentes de reação que avançam nas regiões supersaturadas. O transporte de matéria se dá por difusão ao longo desses contornos. Geralmente as células são compostas de lamelas mas já foi constatada a ocorrência de bastonetes (5). O início da precipitação descontínua tem sido explicado com auxílio de dois modelos: modelo de Fournelle e Clark (6), ilustrado nas figuras 6b e 6c e modelo de Tu e Turnbull (7, 8), ilustrado na figura 6d. Enquanto o modelo de Tu e Turnbull pressupõe a existência de relações de orientação dos precipitados com a matriz (ou seja, uma baixa energia de interface), no modelo de Fournelle e Clark isso não é condição necessária. As micrografias ótica (Fig. 7a) e eletrônica de varredura (Fig. 7b) sugerem que os contornos de grão tenham se deslocado deixando atrás de si colônias lamelares de β . A formação de colônias nos dois lados do contorno pode ser explicada tanto pelo mecanismo do S de Fournelle (9) mostrado na figura 6e, como pelo mecanismo de Frebel (10,11), esquematizado na figura 6f. A figura 8 mostra a fase β (escura) estável a 1700°C e as colônias lamelares ($\epsilon' + \beta$) formadas no resfriamento. A 1700°C este corpo de prova está no campo trifásico ($\epsilon + \beta + \sigma$) como mostrado na figura 3f e a presença da fase σ foi confirmada por difração de raios X.

A ocorrência de uma reação monoeutetóide é pouco provável abaixo de 1700°C como sugerido pela análise global dos diagramas quaternários, ternários e binários, embora só se disponha das seções isotérmicas a 1700°C para os dois primeiros (Fig. 3). A ocorrência de colônias lamelares em vários campos de fase e em extensas regiões dos diagramas corroboram esta hipótese.

Um aspecto bastante controvertido é a previsão da ocorrência da precipitação descontínua. Boehm (12), trabalhando com ligas à base de cobre, constatou que só ocorreria precipitação descontínua quando o raio atômico do soluto diferisse por mais de 11%, comparado ao átomo de Cu da matriz. Numerosas exceções a este critério podem ser encontradas na literatura (13). A regra mais geral para ocorrência de precipitação descontínua parece ser a presença de altas supersaturações, aliada à dificuldade de nucleação comum (contínua) no interior dos grãos e à rápida difusão ao longo dos contornos de grão (14). Nos sistemas em discussão se levarmos em conta somente as diferenças de raio atômico entre Mo, Ru, Rh e Pd (a maior diferença de raio atômico e de densidade entre eles é menor que 4%) é difícil justificar a ocorrência de precipitação descontínua. Por outro lado a presença de altas supersaturações (as amostras foram resfriadas de 1700°C) parece mais uma vez ser o fator decisivo para a ocorrência deste tipo de precipitação.

BIBLIOGRAFIA

1. PASCHOAL, J.O.A. - Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 3473, 1981.
2. PASCHOAL, J.O.A.; KLEYKAMP, H.; THUEMLER, F. - Z.Metallkde, v. 74, p. 652, 1983.
3. LANDOLT-BOERNSTEIN, N.S. - Group III, v. 6 - Springer-Verlag, Berlin, 1971.
4. ANDERSON, E.; HUME-ROTHERY, W. - J. Less - Common Metals, v. 2, p. 443, 1966.
5. STILTZ, E. - Tese de Doutorado, Institut fuer Metallkunde der Universitaet Stuttgart, 1981.
6. FOURNELLE, R.A.; & CLARK, J.B. - Metall. Trans. v. 3, p. 2757, 1972.
7. TU, K.N.; & TURNBULL, D. - Acta Metall., v. 15, p. 369, 1967.
8. TU, K.N.; & TURNBULL, D. - Acta Metall., v. 15, p. 1317, 1967.
9. FOURNELLE, R.A. - Acta Metall., v. 27, p. 1135, 1979.
10. FREBEL, M. - Habilitationsschrift (tese de Livre Docência) .
Universitaet Muenster, p. 79, 1978.
11. FREBEL, M.; SCHENK, J. - Z.Metallkde, v. 70, p. 230, 1979.
12. BOEHM, H. - Z. Metallkde, v. 52, p. 518, 1961.
13. WILLIAMS, D.B.; & BUTLER, E.P. - International Metals Reviews, nº 3, p. 151
1981.
14. HORNBOGEN, E. - Metall. Trans. v. 3, p. 2717, 1972.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN