



**NOTA PRELIMINAR SÔBRE O EMPRÊGO DE APISOADOS A
BASE DE MgO PARA REVESTIMENTOS DE BOMBAS DE
REDUÇÃO DE UF_4 POR Mg**

EDUARDO MORAES, JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI

PUBLICAÇÃO IEA N.º 191
Dezembro — 1969

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

NOTA PRELIMINAR SÔBRE O EMPRÊGO DE APISOADOS A BASE DE MgO
PARA REVESTIMENTOS DE BOMBAS DE REDUÇÃO DE UF₄ POR Mg

Eduardo Moraes
José Deodoro Trani Capocchi

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

Publicação IEA Nº 191
Dezembro - 1969

* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", Vol. 25 - nº 145, dezembro, p. 953/957, 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			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto				

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

NOTA PRELIMINAR SÔBRE O EMPRÊGO DE APISOADOS A BASE DE MgO PARA REVESTIMENTOS DE BOMBAS DE REDUÇÃO DE UF₄ POR Mg⁽¹⁾

EDUARDO MORAES⁽²⁾

JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI⁽³⁾

RESUMO

Os autores justificam a pesquisa de diferentes materiais refratários para a confecção de revestimentos de bombas de redução de tetrafluoreto de urânio por magnésio e, a seguir, descrevem as experiências realizadas na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, sobre apisoados a base de MgO. Os apisoados foram preparados com misturas refratárias ligadas com 17% de silicato de sódio e 4% de água. São analisados os aspectos do comportamento de refratário em si e da escória obtida, quando há excesso de MgO na mesma.

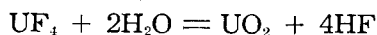
1. INTRODUÇÃO

A produção de urânio metálico pode ser realizada pela redução de tetrafluoreto de urânio ("sal verde") por magnésio⁽¹⁾. A reação é exotérmica e se processa com o desenvolvimento de altas pressões, devidas aos vapores de magnésio. É, pois, necessária a confinamento do sistema em um recipiente estanque. Usam-se bombas de aço, revestidas com material refratário interiormente.

Os reagentes são carregados no estado sólido, e os produtos da reação formam-se e separam-se no estado líquido, pois, subsistem diferenças de ponto de fusão e de densidade entre U e MgF₂ favoráveis à separação. Quando a bomba é resfriada à temperatura ambiente e aberta, observa-se um botão de urânio coalescido no fundo e uma camada de escória solidificada sobre o mesmo.

Usualmente empregam-se bombas com capacidade de 130 kg (botões de 10 cm de altura por 30 cm de diâmetro), podendo-se, inclusive, ter-se bombas para a produção de botões de 1500 kg.⁽¹⁾

Industrialmente, o refratário mais usado é o próprio fluoreto de magnésio obtido como subproduto de reduções anteriores. Durante o período de 1942 a 1952, era usada dolomita eletrofundida com baixo teor de boro, como refratário de bombas.⁽¹⁾ Apesar das boas características refratárias, a higroscopicidade do material exigia cuidadoso controle de umidade. O excesso de umidade acarreta a hidrólise de UF₄, conforme a seguinte reação:



Essa reação paralela diminui o rendimento da redução.

A partir de 1952 passou-se a usar o fluoreto de magnésio como refratário⁽²⁾. O revestimento é formado no interior da bomba inserindo-se um mandril de aço na mesma e o pó de MgF₂ é colocado no intervalo entre a parede da bomba e o mandril. Uma máquina vibratória, acionada a ar comprimido, efetua o trabalho de compactação do revestimento, vibrando o conjunto. O revestimento à base de fluoreto de magnésio é mais barato do que o de dolomita eletrofundida e tem a vantagem adicional de não introduzir impurezas estranhas na bomba de redução. O ponto de fusão de MgF₂ é de 1263°C enquanto que o da dolomita é de 2316°C, contudo, pode-se contornar essa aparente dificuldade adotando-se maiores espessuras de parede de revestimento à base de MgF₂, para compensar a eventual fusão localizada do mesmo, no processo. Como o fluoreto de magnésio é melhor condutor de calor do que a dolomita eletrofundida, um revestimento mais espesso não interfere muito com o regime de aquecimento da bomba.

Têm sido investigados diversos materiais refratários para possível emprêgo em bombas de redução. Por exemplo, as reduções realizadas com cálcio adotam refratário de CaF₂. A grafita, por ter boa resistência mecânica, ótima condutividade térmica, grande resistência aos choques térmicos e elevado ponto de fusão, pode ser usada como material refratário, tanto na forma de cadinho como na de apisoado^(3, 4). Por ser cara e por introduzir contaminações de carbonetos, seu uso se restringe a alguns casos especiais.

A redução de pequenas quantidades de U-235 e de U-233 é realizada em bombas revestidas com óxido de magnésio ou com óxido de cálcio⁽⁵⁾. Os revestimentos nestes casos são apisoados, ou cadinhos pré-fabricados por técnicas de barbotina.

Dentro do Programa Anual de Pesquisas e Treinamento na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo,

(1) Contribuição Técnica n.º 843. Apresentada ao XXIV Congresso Anual da ABM; São Paulo SP; julho de 1969.

(2) Bolsista da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo; Engenheiro do Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

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

tidade excessiva de sal insolúvel e oxalato de amônio presente no "sal verde" (6), magnésio oxidado, umidade, etc. A influência do refratário sobre o rendimento não pode ser considerada importante a ponto de se rejeitar o emprêgo de MgO com tal finalidade. Não obstante, pode-se dar a seguinte reação: (7)



A energia livre para essa reação é dada por:

$$\Delta G = 94.400 - 57,0 T$$

e a pressão de equilíbrio do vapor de magnésio por:

$$\log P_{Mg} \text{ (atm)} = -\Delta G/9,15 T$$

As temperaturas reinantes no interior da bomba propiciam a redução de MgO pelo U havendo, então, certa quantidade de UO_2 em presença de MgF_2 formado pela redução de UF_4 . Outrossim, o próprio "sal verde" contém certa quantidade de UO_2 , de U_3O_8 e de UO_2F_2 , cuja reação com o magnésio acarreta a formação de MgO (8).

A presença de MgO na escória de MgF_2 , tanto conseqüente da redução do refratário pelo urânio, como pela redução de óxidos presentes no tetrafluoreto de urânio empregado, ou ainda, pela desagregação do revestimento, pode acarretar um aumento da viscosidade da escória, a ponto de dificultar a boa separação desta do metal. O diagrama de equilíbrio MgO-MgF₂ mostra um ponto eutético a 1224°C e 5,5% MgO (fig. 2).

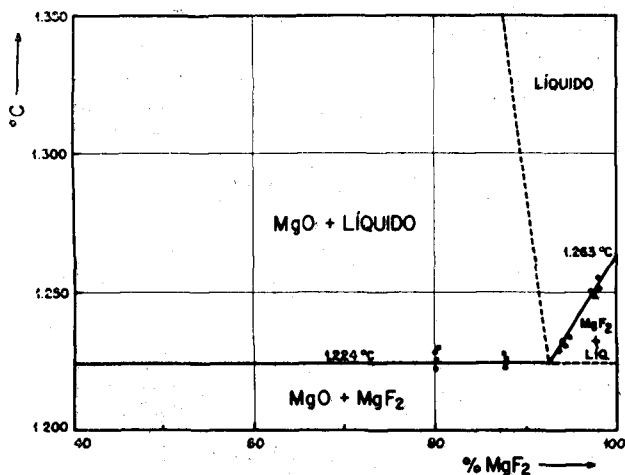


Fig. 2 — Trecho do diagrama MgO — MgF₂ (8).

4. CONCLUSÕES

Podem ser tiradas as seguintes conclusões:

1) Revestimentos a base de MgO podem servir a pequenas bombas destinadas à produção de urânio metálico enriquecido nos isótopos U-235

ou U-233, bem como para a obtenção de urânio metálico ou enriquecido, isento de inclusões de carbonetos.

2) Os apisoados devem ser suficientemente "curados" para não desagregarem indo contaminar a escória com quantidade excessiva de MgO, responsável pela diminuição da viscosidade da mesma, devido à presença de partículas sólidas em suspensão do MgF_2 fundido. Alta viscosidade da escória retém urânio metálico em gotículas.

3) Bombas revestidas com refratário a base de MgO podem levar a rendimentos razoáveis, desde que se alie a um revestimento homogêneo e resistente, cuidados outros tais como:

- Contrôlo do teor de insolúveis (UO_2F_2 e UO_2 principalmente) do sal verde;
- Compactação da carga de modo a se obter densidades não inferiores a 3,0 g/cm³;
- Otimização da temperatura de pré-aquecimento e da velocidade de aquecimento para as características específicas da carga e da bomba de redução utilizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Cerâmica São Caetano, na pessoa de seu Diretor, o Sr. Eng.º Prof. Dr. Felipe J. V. de Azevedo Franceschini, pela concessão de amostras de material refratário necessário às experiências, bem como pela orientação prestada em diversos momentos do desenvolvimento das mesmas.

BIBLIOGRAFIA

1. HARRINGTON, C. E. & RUEHLE, A. E. (Ed.) — "Uranium Production Technology" — Cap. 8, p. 244-270, D. Van Nostrand Co. Inc., N.Y., 1959.
2. PIPER, R. & RUEHLE, A. E. — "Uranium Metal by Bomb Reduction: III. Slag and Liner Studies". USAEC, Rep. NYO — 1333, Mallinckrodt Chemical Works, 1952.
3. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M. & FREITAS, C. T. — "Produção experimental do urânio e tório metálicos no Instituto de Energia Atômica" — Metalurgia, Rev. Ass. Bras. Met. v. 21, n.º 87, p. 147-152, 1965.
4. FREITAS, C. T. — "Redução de tetrafluoreto de urânio por magnésio: Estudo experimental de algumas variáveis" — Metalurgia, Rev. Ass. Bras. Met., v. 24, n.º 123, p. 131-137, 1968.
5. PATTON, F. S.; GOOGIN, J. M. & GRIFFITH, W. L. — "Enriched Uranium Processing". p. 43 e 44, Pergamon Press, Oxford, 1963.
6. Ref. (1), p. 259.
7. RAND, M. H. & KUBASCHEWSKI, O. — "The Thermochemical Properties of Uranium Compounds", p. 85, Oliver and Boyd, Edimburgo, 1963.

8. PENNISTON, J. T. & NEWMAN, N. F. — "*MgF₂-MgO Phase Diagram*" — MCW — 1410, Proc. Dev. Quart. Rep., 1960.

DISCUSSÃO

T. D. SOUZA SANTOS (1) — À margem da excelente contribuição técnica que foi apresentada, gostaria de fazer uma pergunta relativamente aos níveis de recuperação que obteve, no rendimento da redução nessa bomba de capacidade limitada. Quais foram as cargas máximas?

EDUARDO MORAES (2) — Em torno de 1.300 a 1.400 g.

(3) T. D. SOUZA SANTOS — Num congresso realizado, há pouco, na Espanha, notei a tendência de se empregar um tipo de magnésio completamente diferente desse que nós utilizamos, que procede da desintegração de coroa Pidgeon. Esse magnésio que utilizamos, e que importávamos do Canadá, resulta da desintegração de coroa Pidgeon. Mostraram-me na Espanha, no Centro de Energia Nuclear, que rendimentos mais elevados estão sendo obtidos com magnésio arrancado por meio de uma ferramenta de corte especial. Esse tipo particular de magnésio está sendo fornecido por um produtor da Inglaterra, e deveremos receber, em breve, uma amostra, para compararmos a reatividade desse magnésio com a do que utilizamos.

A observação que queria fazer é sobre a questão da granulometria que teria sido empregada com relação ao óxido de magnésio. Li rapidamente o trabalho, mas creio não está aqui bem claro se teria uma parcela grande de material — 200 malhas por polegada linear. A análise granulométrica está — 65.

E. MORAES — Como o material de que dispúnhamos não era muito, para que houvesse uma uniformidade de revestimento nas experiências procuramos reproduzir, em cada experiência, a granulometria do material de que dispúnhamos, a fim de manter aquela característica de revestimento. Essa porcentagem abaixo de 65, grande parte dela é abaixo de 200 malhas por polegada linear.

FELIPPE J. V. A. FRANCESCHINI (3) — Gostaria de fazer alguns comentários. Um deles se prende exatamente à questão da granulometria. Mesmo que a totalidade da fração abaixo de 200, por hipótese, fossem os 16%, seria essa uma porcentagem muito baixa para se ter uma densidade elevada. As experiências mostram que, para obter massas de alta densidade, é necessário ter, digamos, da ordem de 25 a 20% abaixo de 200 malhas por polegada linear. Então, realmente, é muito provável que densidades maiores seriam obtidas com uma quantidade muito maior de finos. Quer dizer, um estudo de granulometria continua ou descontínua, mesmo, poderia, talvez, facilitar bastante o problema. Pergunto qual a densidade inicial do grão.

J. D. TRANI CAPOCCHI (4) — Nós utilizamos uma marca comercial, de forma que não dispomos desse dado.

F. AZEVEDO FRANCESCHINI — Realmente não são materiais especialmente densos. Devem ter, no máximo, 3,1, 3,2. Seria, eventualmente, muito melhor usar óxido de magnésio muito mais denso desde o início. Também, quem sabe, se o preço não for de grande influência, poder-se-ia usar magnésia fundida, que é encontrada facilmente, e sua densidade — não me recordei bem — deve ser da ordem de 3,5 ou 3,6 talvez, conforme a composição. Isso poderia, eventualmente, dar melhores resultados. Todavia, como as experiências são muito promissoras mesmo com esse material de baixa densidade, tudo indica que um aperfeiçoamento da mistura granulométrica, ou dos detalhes de execução do cadinho, poderiam ser vantajosos. Eu sugeriria que cada cadinho tivesse controle de densidade aparente do grão. Esse fator pode ser de tal influência que venha a ser, isoladamente, talvez um dos fatores preponderantes no resultado. Um estudo de granulometria (aliás estudos já existem feitos; vários autores apresentam elementos sobre isso) — acho que poderia também aperfeiçoar. Visivelmente essa composição granulométrica não é máxima, e não poderá dar máxima densidade.

Outrossim, o formato do soquete tem uma importância extraordinária. O soquete bisel, como todos sabem, pode dar densidades muito grandes. Eu lembraria, ainda, que no cadinho não foi feito um adicional para socar até a máxima altura possível, e depois cortar a parte mais socada até um nível considerado ótimo. Essa técnica é usual para socar um cadinho de refratário. Tenho a impressão de que a parte menos socada do seu cadinho eventualmente será a parte superior, porque não tem material acima para ser socado.

E. MORAES — Retiramos muito pouco; um centímetro.

F. J. V. A. FRANCESCHINI — Lembraria também a conveniência de ser feito um adicional de 3 ou 4 cm e socar rigorosamente com uma ferramenta (soquete bisel). Parece que esses cuidados de natureza quase de técnica de fabricação de peças refratárias de cerâmica, com eventuais variantes ou colagem, que parece estão sendo pensados, poderiam ser muito úteis.

Outra observação que faço é quanto ao teor de silicato de sódio. Parece-me realmente alto esse teor, de 17%.

E. MORAES — Começamos com teores menores, mas havia o problema de esboroamento antes da fase de sinterização. Então, fomos crescendo até níveis compatíveis.

F. J. V. A. FRANCESCHINI — Na retirada do mandril houve alguma dificuldade?

E. MORAES — À medida que socávamos, íamos girando um pouco o mandril, cônico.

F. J. V. A. FRANCESCHINI — A retirada do mandril cobrindo a parte superior socada e cortada com anel pode ser muito útil para evitar o abalo. Esse fato de ir soltando o mandril pode, de um lado, ser interessante, mas, de outro, pode ser também prejudicial para a própria rigidez do cadinho. Há detalhes que poderão ainda ser estudados e que talvez possam produzir resultados melhores do que os que os senhores obtiveram.

C. TRENCH DE FREITAS (5) — Gostaria de saber qual a origem do UF₄ que utilizaram.

E. MORAES — É canadense.

(5) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista; Pesquisador da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA; São Paulo SP.

(1) Conselheiro da ABM. Engenheiro Civil; Professor Catedrático e Chefe do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP; Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA; São Paulo SP.

(2) Co-autor da CT.

(3) Conselheiro da ABM. Engenheiro Civil; Livre Docente da Escola Politécnica da USP; Diretor da Cerâmica São Caetano; São Paulo SP.

(4) Co-autor da CT.

C. TRENCH DE FREITAS — Há quanto tempo estaria armazenado? Este realmente é um ponto importante. Constatamos, em experiências anteriores, que o UF_4 perde sua efetividade com o armazenamento. Isso poderá ter grande influência nos níveis de rendimento de redução. Talvez seja este ponto que deva ser observado futuramente. Outra pergunta: o senhor reduziu este UF_4 utilizando o revestimento de grafita nas mesmas condições em que se fez reduções com revestimento de MgO ?

E. MORAES — Não. Nossas experiências se restringiram à utilização de revestimentos de MgO .

C. TRENCH DE FREITAS — Esta seria mais uma sugestão que faria ao senhor.

J. TRANI CAPOCCHI — Gostaria de complementar a observação feita pelo Eng.º Trench de Freitas, no sentido de que análises químicas, realizadas depois de este trabalho ter sido impresso, revelaram teores de

óxidos de urânio e de oxifluoreto de urânio de aproximadamente 16%, o que é absolutamente proibitivo do ponto de vista operacional. As reações secundárias que tiveram lugar devido à presença desse produto realmente empanaram o rendimento de recuperação.

F. J. V. A. FRANCESCHINI — A intervenção do Eng.º Trench de Freitas faz lembrar que também o óxido de magnésio é bastante sensível à hidratação. Então, esse material deve ser utilizado quando sinterizado não há muito tempo, ou pelo menos quando estocado em condições muito bem cuidadas. Isso pode ser um fator de importância no tocante à qualidade do cadinho. Lembro que quanto mais denso o grão inicial, menor a hidratabilidade. Realmente, ele não é tão hidratável, mas é hidratável, sem dúvida. Outra observação a ser feita é que, quanto maior a densidade do cadinho, muito mais condutora é a sua parede. Então, temos aí dois efeitos que seriam desejáveis simultaneamente: maior densidade, menor porosidade; menor ataque por corrosão, maior condutibilidade térmica.

RESUMEN

Los autores justifican la investigación de diferentes materiales refractá- rios para la confección de revestimientos de bombas de reducción de tetrafluoruro de uranio por magnésio y describen las investigaciones realizadas en la División de Metalurgia Nuclear del Instituto de Energia Atômica, São Paulo, sobre revestimien- tos de MgO .

Los revestimientos fueron confeccionados con mezclas refractarias aliadas con 17% de silicato de sodio y 4% de agua.

Son analizados los aspectos del comportamiento del refractario en si y de la escoria obtenida, cuando hay exceso de MgO en la misma.

RESUMÉ

Les auteurs justifient la recherche de différents matériaux réfractaires pour la fabrication de revêtements de pompes utilisées pour la réduction du tetra- fluorure d'uranium avec le magnésium et, en suite, présentent les expériences réa- lisées avec revêtements d'oxyde de magnésium par la División de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

Les revêtements ont été préparés en mélangeant des matériaux réfractaires liés avec 17% de silicate de sodium et 4% d'eau.

On analyse les aspects du comportement du réfractaire lui-même, et de la scorie obtenue, lorsqu'il y a un excès d'oxyde de magnésium.

ABSTRACT

The authors justify the research of various refractory materials for lin- ing the reduction bombs of uranium tetrafluoride by magnesium. They describe the experiences realized at the División de Metalurgia Nuclear of the Instituto de Ener- gia Atômica, São Paulo related to MgO liners. These liners were prepared with MgO mixtures agglomerated with 17% sodium silicate and 4% water. The aspects of the refractory behavior and of the resultant slag are analyzed, when there is excess of MgO in this slag.