

A LIGA U_3Si_2 - CARACTERIZAÇÃO DE UM PRODUTO OBTIDO EM UM FORNO DE INDUÇÃO.

Adonis Marcelo Saliba Silva e Paulo Ernesto Lainetti

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049 - Pinheiros - CEP 05422-970 - São Paulo - Brasil
E-mail: adonis@net.ipen.br; lainetti@net.ipen.br

Resumo

O intermetálico U_3Si_2 é uma necessidade para a fase atual de modernização do reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Esta liga permitirá aumentar a potência deste reator de 2MW para 5 MW o que significará maior produção de radioisótopos utilizados na área de medicina nuclear. Esta liga será empregada na forma dispersa colaminada em uma matriz de alumínio. Este produto será, portanto, a base de confecção dos elementos combustíveis. Esta liga é obtida em forno de indução à vácuo e em atmosfera controlada. Foi feita uma fusão de U-8%Si, vazada em lingoteira tubular de cobre. Caracterizou-se este produto bruto de fusão, por meio de analisador de imagem, através de resultados de difração de R-X, microdureza, mas principalmente por microanálise em microscópio eletrônico de varredura. O resultado mostrou um produto com fração volumétrica acima de 90% em U_3Si_2 , mas com presenças das fases USi (superfície) e U- U_3Si (intergranular na região central).

Introdução

O IPEN realiza um programa de modernização do reator IEA-R1 e sua utilização na produção de uma gama maior de radioisótopos. Este programa implica no aumento da potência do reator dos atuais 2 MW para 5 MW, assim como alteração do modo de operação, que deve passar de intermitente para contínuo. Uma das atividades essenciais para tornar estes objetivos possíveis é a fabricação de combustíveis mais avançados em relação aos produzidos atualmente, com maior conteúdo de urânio.

O IEA-R1 é um reator de pesquisa do tipo piscina, moderado e refrigerado a água leve, que utiliza elementos combustíveis na forma de dispersões. Os elementos fabricados atualmente são constituídos de dispersões de U_3O_8 em alumínio, com concentrações de urânio de cerca de $1,9 \text{ g/cm}^3$ e aproximadamente 27 % de fração volumétrica da fase dispersa no núcleo. O enriquecimento do urânio empregado nos combustíveis é de $19,90 \pm 0,05$ % em peso de ^{235}U . O objetivo principal do programa do IPEN¹ em alterar a base de seu combustível para U_3Si_2 consiste em aumentar do conteúdo de urânio nos combustíveis comumente usados a base de dispersão. Tecnologicamente, poder-se-ia atingir até 45

Abstract

The U_3Si_2 intermetallic is a need for the present modernisation of research nuclear reactor IEA-R1 of IPEN/CNEN-SP. This product will allow the power increase of this reactor from 2MW to 5MW, meaning a bigger production of radioisotopes used in nuclear medicine. This alloy will be used in the cermet of an aluminium base matrix, producing production of fuel elements. The alloy is obtained by induction vacuum furnace. A melting of U-8%Si was poured in tubular copper mould. The as-cast product was characterized, using methods of image analyser, through X-ray diffractometry, microhardness, but mainly by MEV microanalysis. The results shown a product with more than 90% volume fraction of U_3Si_2 , but with presence of USi phase (surface) and U- U_3Si (intergranular in central region).

a 50 % ($3,2 \text{ g/cm}^3$) em fração volumétrica de U_3O_8 , mas surgem problemas de fabricabilidade (defeitos de laminação). Além disso, tais frações volumétricas implicariam em aumentar a possibilidade de ocorrer inchamento do elemento combustível ao ser irradiado. Utilizando-se o mesmo $3,2 \text{ g/cm}^3$ em U_3Si_2 ter-se-ia a mesma fração volumétrica (27% de fase dispersa) atualmente empregada no IPEN atualmente. O desenvolvimento do processo de produção de placas combustíveis constituídas de dispersões de U_3Si_2 -Al permitirá o aumento do conteúdo de urânio de cada placa, mantendo-se as características de projeto dos atuais elementos combustíveis.

Compostos como o U_3Si_2 , U_3Si , U_3SiAl e U_6Fe , devido à maior massa específica de urânio em relação ao UAl_x e ao U_3O_8 , além de temperaturas de fusão relativamente elevadas, entre outras propriedades, foram considerados promissores e investigados quanto aos processos de fabricação e desempenho sob irradiação². Dentre os silicetos, que vêm sendo empregados comercialmente em diversos reatores no mundo, o U_3Si_2 é o que apresenta o melhor comportamento, considerando-se a otimização dos diversos parâmetros envolvidos na fabricação e no desempenho do combustível em operação. O U_3Si_2 apresenta melhor compatibilidade com a matriz (Al) e excelente estabilidade sob irradiação. Os demais compostos de U-Si, tais como o U_3Si e U_3SiAl

também podem ser empregados na forma de dispersões em uma matriz de alumínio³. Ainda que possuam maior massa específica de urânio que o U₃Si₂, apresentam um comportamento dimensional inferior ao deste último. Uma propriedade interessante do U₃Si₂ é a sua fragilidade (facilidade de fragmentação), o que facilita significativamente a preparação dos pós por trituração e a obtenção de tamanhos de partículas dentro da faixa especificada (44 µm < Tamanho da partícula < 88 µm).

Caracterização das Ligas Urânio-Silício para elementos combustíveis.

De acordo com o diagrama binário⁴ U-Si, *figura 1*, o intermetálico U₃Si₂ tem a composição característica de 40 at%Si, equivalendo 7,29% em peso. Esta liga possui um ponto de fusão congruente em 1665°C e não possui nenhuma transformação em estado sólido. De acordo com o trabalho original de Zacharieasen⁵, este composto tem uma estrutura tetragonal (a₀= 7,3299±0,0004Å, c₀=3,9004±0,0005Å, c/a=0,532 e 10 átomos por célula unitária). A estrutura é considerada ser do tipo Cu₃Au deformado, com pares de átomos de silício substituindo átomos simples. Há ligações fechadas de Si-Si. O U₃Si₂ tem um ponto de fusão aproximadamente 1665°C e não sofre transformações no estado sólido. O U₃Si₂ é frágil e isto facilita a sua preparação como elemento combustível pois facilita a moagem. Na região do diagrama de fase entre 7,3 e 10,6% em peso de silício, existem as duas fases U₃Si₂ e USi, em equilíbrio. O produto sólido desta região é bifásico.

Para teores de silício menores do que 7,3% em peso, forma-se U₃Si por uma reação peritectóide (solução sólida). A liga no estado bruto consiste principalmente de U₃Si₂ com uma matriz eutética de solução sólida de urânio (U_{ss}) e U₃Si₂.

O tratamento térmico prolongado abaixo da temperatura peritectóide (925°C), o U_{ss}^a reage com o U₃Si₂ para formar U₃Si. O tratamento térmico dos lingotes por 72 Hs e 800°C tem sido suficiente para que a reação seja completa⁶. Abaixo de 3,9% peso de Si a liga termicamente tratada contém tanto U₃Si quanto U_{ss}. A fase U₃Si (dúctil) é formada pela seguinte transformação depois de um recozimento prolongado abaixo da temperatura peritectóide:



A presença de urânio puro é insatisfatória, porque ele tem baixa resistência a corrosão e apresenta anisotropia de propriedades, com problemas de inchamento e mudança de dimensões devido a transformações de fase no estado sólido. Mas esta afirmativa é contraditória e até se aceitam pequenas quantidades de urânio

metálico na estrutura, sendo esta fase considerada menos prejudicial⁷ do que o U₃Si.

O siliceto de urânio normalmente empregado no elemento combustível consiste de uma mistura de compostos intermetálicos, ou fases. A quantidade de cada fase presente depende da composição e homogeneidade da liga e do tratamento térmico recebido. As diferentes fases de siliceto de urânio comportam-se diferentemente sob irradiação. Empregam-se hoje misturas de fases de forma a se conseguir maiores densidades em urânio carregado. Uma mistura normalmente cogitada é a de U₃Si₂ e U₃Si correspondendo a uma composição intermediária (por ex. U₃Si_{1,5}). Uma composição geralmente aceita, além do U₃Si₂ é a seguinte:

- 2 a 3% em volume de Uss;
- 10% em volume de U₃Si;
- 15% em volume de USi

Obtem-se urânio metálico por magnesioterapia⁸ a partir do UF₄. A produção do intermetálico U₃Si₂ utiliza técnicas de elaboração de ligas em fornos de indução sob vácuo e com atmosfera controlada.

Tem sido geralmente adotado o processo de fusão por indução em cadinhos de alumina ou grafite, algumas vezes com um revestimento interior de berília ou zircônia. As composições hiperestequiométricas (>7,3% peso de silício) geralmente são escolhidas para compensar a perda de silício durante a fusão.

Fusão Experimental do U₃Si₂

Obteve-se uma liga através de um forno de indução a vácuo tipo Sindus, com um carregamento de 2622g de urânio e 228g de silício. Carregou-se pedaços de urânio por cima dos pedaços de silício, para evitar perda de silício, pois este elemento tem alta pressão de vapor. Este carregamento corresponde a uma liga hiperestequiométrica de 8% em peso. Ambos componentes com pureza acima de 99,5%. A fusão teve um patamar de 20KW por 10 min, subindo-se para um patamar de 40kW por mais 8 minutos. A liga fundiu após 2 min a 40KW. Manteve-se o banho com a potência 40kW até o momento do vazamento. O período total transcorrido desde o início até o vazamento foi de 27 minutos. A massa total do produto obtido foi de 2810g, correspondendo a 96,6% de rendimento em peso. O produto na sua maioria estava na forma cilíndrica com um diâmetro de 29,70mm. A análise química mostrou que o silício contido na liga foi de 7,66% em peso, na região analisado do lingote.

Caracterização do Produto Experimental - Resultados

O produto foi preparado em corpo metalográfico, com uma área de uma seção radial e também foi cominuído abaixo da malha #100 para análise em difração de raios X. A difração de raios X revelou uma

^aurânio em solução sólida (U_{ss})

estrutura mista de fases U-Si, sendo que a fase U_3Si_2 foi a predominante em fração volumétrica. O resultado de difração de R-X em comparação com os padrões está apresentado na figura 2. Os principais ensaios de caracterização foram feitos através das observações em um analisador de imagens e através de observação em microscopia eletrônica de varredura, equipado com EDAX e com microanálise quantitativa. Foi feita uma varredura de 1000 em $1000\mu m$, obtendo-se os espectros das fases presentes. O resultado da variação de silício ao longo da amostra está apresentado na figura 3. Foram feitas observações metalográficas no analisador de imagem. Notam-se algumas regiões distintas ao longo do raio da amostra. Uma primeira região (figura 4a) ocorre até aproximadamente $2000\mu m$ da superfície da barra. Existe uma região de transição, que é extremamente frágil, até aproximadamente $7500\mu m$. Deste ponto até o centro da amostra aparece uma microestrutura, como mostrada na figura 4c. A micrografia da figura 4a mostra uma área típica da região coquilhada (MEV com elétrons retroespalhados), com microanálises pontuais em fases presentes na região. Duas fases são características. Uma mais rica em silício (região clara-*sup1* e *sup2*) e outra mais pobre em silício (região escura: *sup3*). Por ensaios de microdureza Vickers, a fase escura apresentou 610 HV e a região clara até em torno de 900 HV. Estes valores são característicos das fases U_3Si_2 (região escura) e USi (região clara).

Observando-se a figura 4b, onde se apresenta a micrografia com elétrons secundários de uma região equivalente a da figura 4a, observa-se uma sub-fase dendrítica interna na região do líquido eutético. Conclui-se disto que esta região é característica da estrutura eutética do $USi-U_3Si_2$, em função da morfologia apresentada, dos valores de dureza obtidos e também e também pela micro-análise química. Os valores característicos, após a devida correção ZAF, apresentou na região escura (USi) aprox. 49,5at%Si e na região escura em torno de 40-42at%Si (U_3Si_2).

A figura 4c apresenta a região central da amostra. Até a região central as diversas microanálises feitas mostraram uma variação de 38 a 43at%Si. Os valores são característicos e próximos das proporções esperadas do U_3Si_2 , mas esperava-se que este intervalo de variação fosse menor. Realmente, há uma variação neste teor atômico de silício na estrutura deste intermetálico, pois as fases com menor teor de silício tem tons azulados e os com maior teor tons mais marrons. Realmente, os tons mais próximos do branco apresentam valores mais próximos de 40%. Isto confirma a observação de outros pesquisadores que o intermetálico U_3Si_2 é menos corrosivo, neste caso, em relação ao ataque químico.

A fase intergranular branca, na figura 4c, apresenta um espectro de urânio metálico. No diagrama U-Si, o urânio- γ é formado na solidificação do eutético a $985^\circ C$. Este urânio- γ se transforma em urânio- β e depois em urânio- α . A marca destas mudanças de fase

são vistas pela alteração acentuada de volume que este material sofre após estas transformações deixando um aspecto característico dos vazios causados por mudança volumétrica no corpo da fase (áreas escuras semelhantes a dendritas dentro da área branca). A área cinza em torno desta área branca foi analisada no MEV e revelou ter em torno de 20at%Si, tal fase é o U_3Si , que produto incipiente da reação peritética que ocorre abaixo de $935^\circ C$ (reação 1). Como a reação é lenta e em estado sólido, ela não se completou e ficou restrita a áreas de interface entre o urânio metálico e o U_3Si_2 .

Conclusões

A liga U-Si produzida com a intenção de se produzir U_3Si_2 foi caracterizada topologicamente em através de uma seção radial de um lingote cilíndrico com raio de $14850\mu m$. Mostrou-se que um anel cilíndrico com um raio interno de em torno de $12500\mu m$ possui uma região bifásica $USi-U_3Si_2$. Há uma outra região trifásica interna (raio do corpo cilindro em torno de $7500\mu m$) com uma fase $U+(U_3Si)+U_3Si_2$. A fase conjunta $U+(U_3Si)$ representa apenas de 2 a 4% em fração volumétrica, na região central. O estudo continuará em outras experiências e em regiões diferentes dos lingotes produzidos, visando-se confirmar os resultados obtidos até o momento presente.

Referências

- [1] LAINETTI, P.E.O.; SOUZA, J.A.B.; JÚLIO JR, O. Desenvolvimento do Processo de Fabricação de Miniplacas com alta concentração de urânio contendo U_3Si_2 . 5º CGEN, Rio de Janeiro-RJ, 28 de agosto - 02 de setembro, 1994.
- [2] SNELGROVE J. L. (ANL), Overview of reduced-Enrichment Fuels - Development, Testing and Specification in Session: High-Density Reduced-Enrichment Fuels for Research Reactors, Trans. Am. Nucl. Soc., vol 55, Nov 1987, 274-275
- [3] TRAVELLI, A. ET AL., "US Reduced-Enrichment Research and Test Reactor Program", Trans.Am.Nucl.Soc., 30, 735 (1978)
- [4] DWIGHT A. E., "A Study of the Uranium-Aluminium-Silicon System", ANL-82-14, Argonne National Lab. (Set 1982).
- [5] ZACHARIASEN, W.H. "Crystal Chemical Studies of 5f-Series of Elements VIII. Crystal Structural Studies of Uranium Silicides and of CeSi, NpSi₂, PuSi₂", Acta Cryst. (1949) 2, 94-99
- [6] DOMAGALA R.F., WINCEK, T.C., THRESH, H.R. "U-Si and U-Si-Al Dispersion Fuel Alloy Development for Research and Test Reactors", Nuclear Technology, 62, 353 (1983)
- [7] SILVA, A.M.S. E LAINETTI, P.E., "Produção de Urânio Metálico para Modernização do Reator IEA-R1 do IPEN/CNEN", trabalho nos anais do 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 9-13 Set 96

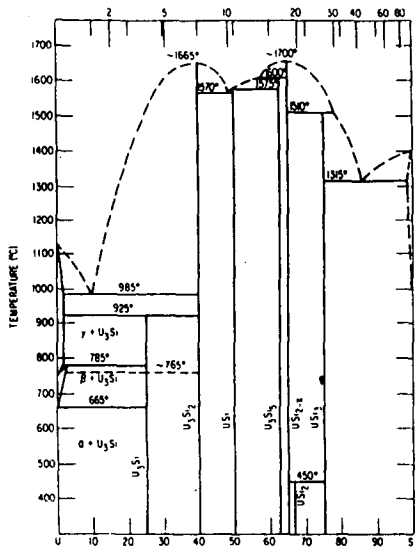


Figura 1- Diagrama Urânio-Silício

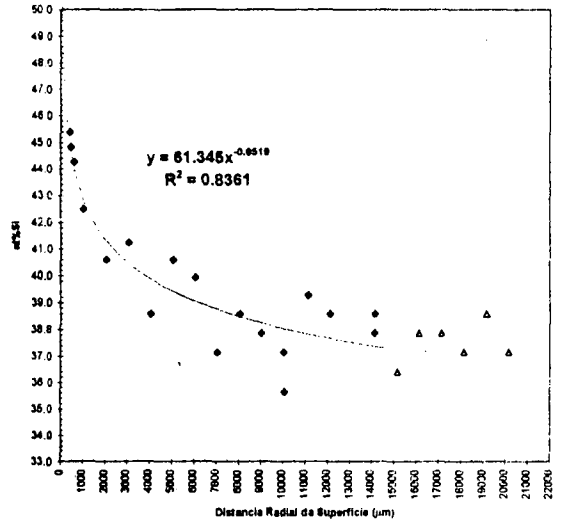


Figura 3- Variação radial do teor atômico de silício, na liga experimental de U₃Si₂ - Medidas no MEV-Edax

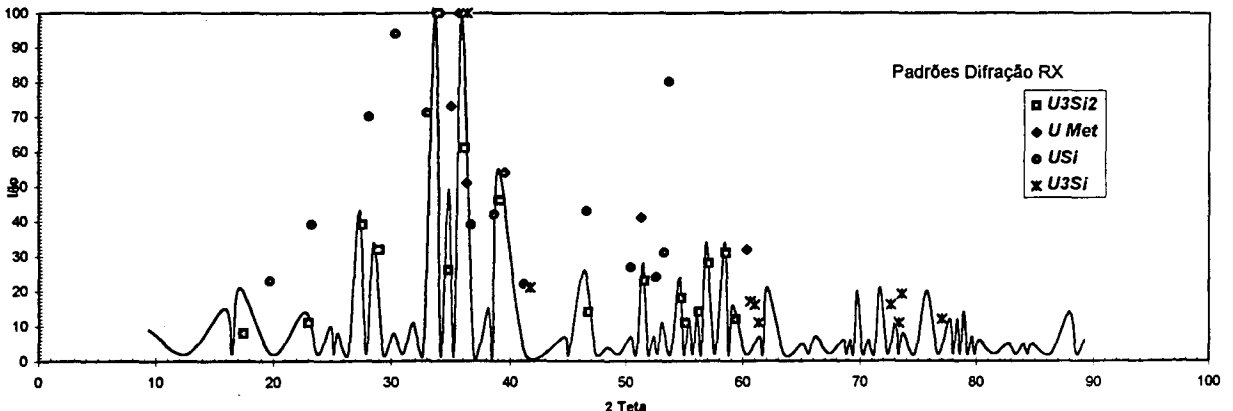


Figura 2 - Difração de Raio X da liga U₃Si₂ produzida na fusão UNSi02. Notam-se de uma forma predominante a presença da fase U₃Si₂ em relação as demais, conforme indicado pelos padrões de difração R-X das diversas ligas possíveis de U-Si.

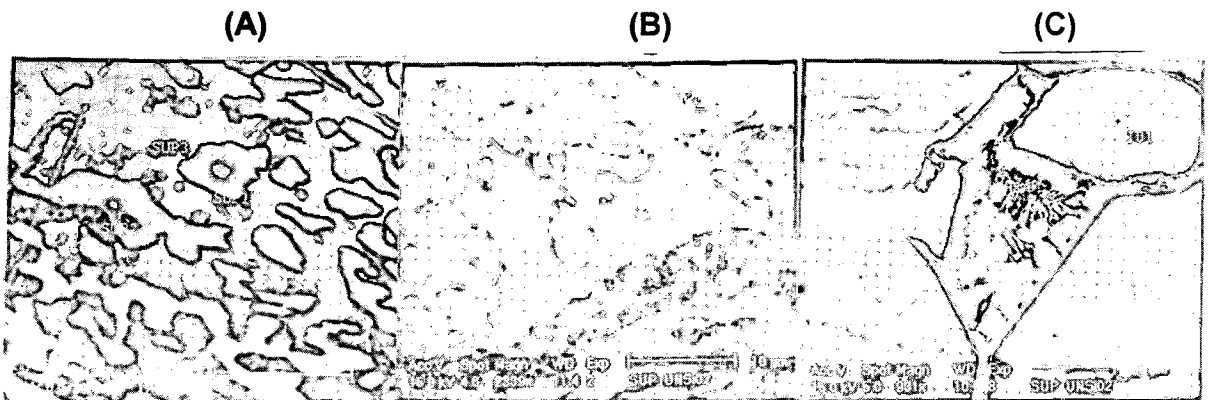


Figura 4 - Micrografias do MEV com indicações das condições das fotos e regiões de microanálise. Ataque a base de ácido cítrico. (a)Região da Superfície; (b)Região da Superfície (eletrons secundários); (c)Região Central da amostra.