



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS MICROESTRUTURAIS SOBRE INTERAÇÕES QUÍMICAS  
NA LIGA U-Mo COM Al**

**ILSON CARLOS MARTINS**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva**

**São Paulo  
2010**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**ESTUDOS MICROESTRUTURAIS SOBRE INTERAÇÕES  
QUÍMICAS NA LIGA U-Mo COM Al**

**Ilson Carlos Martins**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva

SÃO PAULO

2010

*À minha esposa Gislaine, a minha filha Isabele, ao meu filho Jean que entregaram meus passos a Deus e com apoio e paciência alimentaram os meus atos para cumprir esta etapa de minha vida.*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva, por acreditar neste trabalho e incentivar este desenvolvimento tecnológico, agindo não só como orientador, mas, também, como facilitador nesta difícil tarefa de conhecer um novo combustível nuclear.

Ao departamento de pós-graduação IPEN/USP, pela estrutura de apoio colocada à nossa disposição para o avanço deste estudo científico, que é uma relevante contribuição para o programa de tecnologia nuclear nacional.

À CNEN-IPEN/SP e aos gerentes do CCN (Centro do Combustível Nuclear), pelo apoio pessoal e a infraestrutura colocada à disposição para os ensaios.

Ao corpo técnico e amigos dos laboratórios de processamentos químicos, ligas especiais, processamentos metalúrgicos e laboratório de metalografia do IPEN/CCN, que não mediram esforços para apoiar a realização de tarefas relacionadas a este estudo, em especial a Eneas Tavares de Oliveira e José Vicente Pereira pelo contínuo suporte técnico e a Davilson Gomes da Silva por colocar toda a sua larga experiência em fabricação de elementos combustíveis no IPEN, facilitando a montagem dos arranjos experimentais deste estudo.

Aos Drs. Luis Filipe C. P. de Lima, Fábio Branco Vaz de Oliveira e Christina A. L. G de O. Forbicini, pelos aconselhamentos e sugestões para o aprimoramento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Michelângelo Durazzo, pelas sugestões no levantamento de dados experimentais tão relevantes para o estudo e pela revisão dos resultados obtidos no trabalho.

Ao Prof. Helio Goldenstein, pela revisão e sugestões para a melhoria dos resultados do trabalho.

Ao corpo técnico do laboratório de imagens e de difração de RX do IPEN/CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais), em especial aos analistas Glauson Aparecido F Machado e René Ramos de Oliveira, pelo trabalho de caracterização das amostras deste estudo.

Ao corpo técnico do laboratório de difração de RX do IPEN/CCCH (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio), ao analista Dionísio Furtunato da Silva, pelas amostras analisadas.

Ao corpo técnico dos laboratórios químicos do IPEN/CQMA (Centro de Química e Meio Ambiente), pelo interesse no desenvolvimento de métodos para a caracterização das amostras envolvidas neste trabalho.

Ao Bruno M. Aguiar, por facilitar a análise de amostras metalográficas referentes a este trabalho, no CDTN/MG.

# ESTUDOS MICROESTRUTURAIS SOBRE INTERAÇÕES QUÍMICAS NA LIGA U-10Mo COM Al

**Ilson Carlos Martins**

## RESUMO

Objetiva-se, com a pesquisa da liga U-Mo, a obtenção de material nuclear para confecção de elementos combustíveis de alta densidade de urânio para reatores de pesquisa de alto desempenho. A política internacional de não proliferação de armas nucleares limita o nível de enriquecimento para reatores de pesquisa em 20%  $U^{235}$ . Ligas de U-Mo com 6-10 % peso de Mo podem levar a uma densidade de até  $9 \text{ gU/cm}^3$ , no núcleo da placa combustível. As placas do elemento combustível MTR (Materials Testing Reactor), são fabricadas a partir de briquetes (U-Mo + pó Al) encapsulados em placas de Al, soldadas e laminadas. No entanto, a liga U-Mo é muito reativa na presença de Al. Os produtos dessa reação são indesejáveis, do ponto de vista nuclear, pois geram uma camada de interação química (IL) formada durante ciclagens térmicas e exposição a fissões nucleares. Como a IL tem baixa condutividade térmica, falhas estruturais no elemento combustível, em operação, podem ser causadas. O presente estudo oferece uma nova técnica de formação de pares de interdifusão que promove os contatos da liga U-Mo, na forma de tabletes, envolvidos em matriz de Al (placas), selada por laminação. Criam-se, assim, condições ideais para a investigação da difusão, com reduzida possibilidade de oxidação nas interfaces de contato, simulando-se, ainda, as condições de laminação a quente no primeiro passe de redução, durante a fabricação da placa combustível MTR. Optou-se por trabalhar com um teor de Mo de 10% em peso na liga U-Mo, para se garantir uma maior formação da fase  $\gamma$ , uma vez que esse teor favorece uma maior estabilidade química dessa fase. A liga de Al utilizada como matriz dos pares de interdifusão foi a AA1050, por apresentar menores teores de impureza. Os pares de interdifusão U-10Mo/AA1050 foram tratados, termicamente, em duas faixas de temperaturas ( $150^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ ) e em três tempos de aquecimento (5h, 40h e 80h), visando-se simular o processo de interdifusão e formação da camada de interação química. As análises da camada de interação U-10Mo/AA1050, feitas por MEV/EDS e por difração de Raios X, revelaram uma interdifusão de baixa evolução em Al (cerca de 8% atômico), na região U-Mo. Não houve a formação dos produtos típicos esperados, como  $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_{x=2,3,4}$ . Associou-se esse fato, provavelmente, à presença do silício na liga AA1050 que, potencialmente, criou uma barreira de poucos micrômetros, impedindo o Al de se difundir de for-

ma mais efetiva para o interior da liga U-10Mo. Sugeriu-se a possível formação de um produto intermetálico de Al com Si, U e Mo. Em especial, foi citada a possibilidade da ocorrência do intermetálico  $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ , causando esse efeito de bloqueio.

# MICROSTRUCTURAL STUDIES ON CHEMICAL INTERACTIONS IN U-10Mo ALLOY WITH AL

**Ilson Carlos Martins**

## **ABSTRACT**

This research refers to the study of U-Mo alloy as an alternative material for producing nuclear fuel elements with high density of uranium, for research reactors of high performance. The international non-proliferation of nuclear weapons has enrichment level limited to 20%  $U^{235}$ . U-Mo alloys with 6-10 wt% Mo can lead to a density up to  $9 \text{ gU/cm}^3$ , inside the fuel core. The MTR fuel element plates are made from briquettes (U-Mo powder + Al) encapsulated in Al plates, then welded and rolled. However, the U-Mo alloy is very reactive in the presence of Al. The reaction products of this interaction are undesirable from the standpoint of nuclear usage, since they cause a chemical interaction layer (IL) formed during thermal cycling and exposure to nuclear fission neutrons. As the IL has low thermal conductivity, they may cause structural failure in the fuel element during operation. The present study provides a new preparation technique for interdiffusion pairs made by hot rolling. The U-Mo alloy, in tablet format, is involved by matrix Al-plates, which is sealed and then hot rolled. This way to prepare the diffusion couples is an ideal condition to avoid the oxidation at the contact interface at U-Mo/Al. The hot rolling preparation also simulates the first reduction pass during MTR fuel plate manufacture. We chose to work with a Mo content of 10 wt% in U-Mo alloy to ensure greater  $\gamma$  phase formation, since this level favors a greater chemical stability in this phase. The Al alloy matrix was used as the AA1050 since it contains small impurity amounts. The interdiffusion couples U-10Mo/AA1050 were thermally treated in two temperature ranges ( $150^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$ ) and three soaking times (5h, 40h and 80h) to simulate the interdiffusion process and formation of chemical interaction layer. The analysis of the interaction layer U-10Mo/AA1050 was made by SEM/EDS and X-ray diffraction. It revealed a general trend of low interdiffusion of Al (about 8 atomic %) inside U-Mo. There was no formation of typical products as expected  $(\text{U, Mo})\text{Al}_{x=2,3,4}$ . This fact is probably linked to the silicon presence, co-diffusing in the system. Connected with this fact, there was the presence of silicon in the alloy AA1050, which potentially created a barrier that prevented Al to diffuse more effectively,



beyond few micrometers into the U-10Mo bulk. A possible formation of intermetallic Al with Si, U and Mo was suggested. In particular, the occurrence of the intermetallic  $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ , causing this blocking effect, was mentioned.

## Sumário

1. Introdução.....	14
2. Objetivos.....	17
3. Revisão bibliográfica.....	18
3.1. Reatores de Pesquisa.....	18
3.2. Combustíveis Nucleares para Reatores de Pesquisa.....	21
3.3. Urânio metálico nos combustíveis.....	22
3.4. Alumínio nos combustíveis nucleares.....	25
3.5. Combustíveis de alta densidade para reatores de pesquisa.....	28
3.6. Liga U-Mo.....	31
3.7. Interação Química U-Mo/Al.....	38
3.8. Efeito da Interação Química na Condutividade Térmica.....	48
3.9. Cominuição da liga U-Mo.....	49
4. Metodologia experimental.....	51
4.1. Materiais.....	51
4.2. Tratamentos térmicos para a liga U-10Mo.....	58
4.3. Montagem dos pares de difusão U-10Mo/AA1050.....	59
4.4. Metalografia e Análise de DRX.....	66
4.5. Técnicas de caracterização química.....	66
5. Resultados e Discussão.....	67
6. Conclusões.....	83
7. Trabalhos futuros.....	85
8. Bibliografia.....	86
Apêndice 1 - Evolução da pesquisa dos combustíveis U-Mo LEU.....	93
Apêndice 2 – Ficha de Difração de Raio-X [PDF] do composto $Al_{3,21}Si_{0,47}$ .....	96

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Ciclo de potência para U-10Mo, em forno de indução (potência máxima de 15KW) .....	56
Tabela 2. Relação de amostras U-10Mo para montagem de pares com AA 1050, por laminação. ....	62
Tabela 3. Relação de passes de laminação dos conjuntos de amostras UMo-10/AA1050..	63
Tabela 4. Pares de difusão U-10Mo/AA1050, para tratamento térmico- (processo de laminação).....	65
Tabela 5. Resultados de impurezas metálicas para a liga AA1050 .....	68
Tabela 6. Resultados de impurezas metálicas para o U <sup>0</sup> e Liga U-10M0.....	68

## Lista de figuras

Figura 1. Estrutura Urânio $\alpha$ (20) .....	23
Figura 2. Estrutura urânio $\beta$ . (21) .....	23
Figura 3. Estrutura urânio $\gamma$ . (22) .....	24
Figura 4. Elemento combustível MTR (IPEN). (16) .....	28
Figura 5. Densidade do Urânio em função da concentração em volume da fase dispersa na matriz de alumínio (para densidades teóricas da fase e da matriz). (32) .....	32
Figura 6. Diagramas U-Mo: completo e detalhe da fase $\gamma$ .....	34
Figura 7. Diagrama de transformação térmica da liga U-Mo, apresentado com as composições em porcentagem atômica. (26) .....	35
Figura 8. Estrutura molecular da fase ordenada metaestável $U_3Mo$ , correspondente a U-10Mo. (37). .....	36
Figura 9. Difratoograma de R-X para a liga U-10Mo, após laminação a quente. (38) .....	37
Figura 10. Difratoograma de R-X revelando as fases $\alpha$ -urânio (ortorrômbica) e $\gamma$ - $U_2Mo$ (tetragonal), em conjunto com a fase $\gamma$ cúbica. (38) .....	37
Figura 11. Efeito da interação química UMo-Al com tratamento térmico a 550 <sup>0</sup> C. (a) tratamento por 40 min; (b) tratamento por 240 min.; (c) efeito da interação química U Mo-Al com irradiação neutrônica, no reator HANARO (Coreia do Sul). (41) .....	40
Figura 13. Diagrama de fases U-Al. (9).....	41
Figura 12. Efeito de interdifusão em par U-Mo + Al, após tratamento térmico medido por MEV+EDAX. (41).....	41
Figura 14. Diagrama ternário U-Mo-Al. (9) .....	42
Figura 15. Aumento médio de espessura (%) do núcleo combustível, normalizado para 1021 fissões/cm <sup>3</sup> , em função da temperatura central do cerne combustível. (39).....	42
Figura 16. Microestruturas na porção central do cerne combustível, mostrando o efeito da temperatura de irradiação. (39) .....	43
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura, posições: (1, 5, 8, 10) interação UMo-Al; (2, 4, 6, 7,9) UMo, (3) Matriz Al; (8) região amorfa. (43) .....	44
Figura 18. Detalhe alíquotas de UF <sub>4</sub> (pó verde)+Mg (grãos prateados). .....	52
Figura 19. Detalhe mistura UF <sub>4</sub> (pó verde)+Mg(grãos prateados). .....	52
Figura 20. Detalhe do cadinho de grafite contendo a mistura UF <sub>4</sub> +Mg. ....	52
Figura 21. Reator de redução, posicionamento em forno poço. ....	53
Figura 22. Ilustração do conjunto de redução, posicionado no forno de redução. ....	54

Figura 23 (a) - Urânio+Escoria ( $MgF_2$ ) - (b) Lingote de urânio metálico.....	55
Figura 24. Cortadora de disco diamantado para urânio e suas ligas.....	55
Figura 25 (a) Detalhe do cadinho de zircônia + $U^0$ + cilindros de Mo – (b) forno de indução (15KW) – (c) cadinho de zircônia posicionado na bobina do forno indução.....	56
Figura 26. Tarugo de U-Mo produzido por fusão a indução.....	57
Figura 27. U-10Mo, fracionado em cortadeira de disco diamantado.....	57
Figura 28. Forno tubular para tratamento térmico da liga U-10Mo.....	58
Figura 29. Evidência de formação de oxidação na liga U-10Mo, quando exposta ao ar, por um dia.....	60
Figura 30. Pares de difusão U-10Mo/AA1050l preparados por fusão de alumínio, em forno de indução.....	61
Figura 31. Conjunto de chapas AA1050 fresado + U-10Mo ao centro.....	62
Figura 32. Conjunto soldado U-10Mo/AA1050.....	63
Figura 33. Laminação do conjunto U-10Mo/AA1050.....	64
Figura 34. Matriz de AA1050 + U-10Mo encapsulado.....	64
Figura 35. Radiografia da matriz AA1050 + U-10Mo (centro).....	64
Figura 36. Área sugerida para corte dos pares de difusão U-10Mo/AA1050.....	65
Figura 37. Pares de difusão U-10Mo/AA1050 seccionados, a serem polidos.....	65
Figura 38. Micrografia MEV, mostrando o plano de interface do par U-10Mo/AA1050.....	66
Figura 39. Microestrutura MEV da liga U-10Mo apresentando as fases $\alpha$ (cinza mais escuro) e fase $\gamma$ , com dégradé cinza na região mais clara.....	69
Figura 40. Ampliação da área contendo a fase $\alpha$ .....	69
Figura 41. Difração de RX da liga U-10Mo bruta de fusão e tratadas a $1000^{\circ}C$ , durante 72h.....	70
Figura 42. Comparação de difrações de R-X da liga obtida U10Mo, tratada a $1000^{\circ}C$ , por 72h e as fases $UMo_2$ ( $I4/mmm$ tetragonal - $a= 3,437 \text{ \AA}$ , $c = 9,834 \text{ \AA}$ ; $Z = 2$ ) e $\gamma U$ (cúbico $Im-3m$ - $a= 3,5420 \text{ \AA}$ ; $Z=2$ ).....	71
Figura 43. SEM e EDS medições de U-10Mo cercado por Al e Al-(U, Mo), subprodutos que formam a camada de interação. Entre as marcas de 2 e 4, presumivelmente, está a região de subprodutos em uma faixa de cerca de $50 \mu m$ .....	72
Figura 44. SEM/EDS medições de U-10Mo/AA1050 (método laminação), encharque de 15min, a $540^{\circ}C$ (lado claro, liga UMo).....	73

Figura 45. Par de interdifusão U-10Mo/AA1050 após o tratamento térmico de 80h, a 550 ° C. (A) vista geral e ampliação no lado direito mostra a camada de interação, (b) análise EDS da mesma amostra. ....	75
Figura 46. EDS mostrando linha de perfil U, Al e Si. ....	76
Figura 47. Difrátogramas de raios X dentro da área U-10Mo, próximo ao plano de interface para a liga original e aquelas tratadas, termicamente, a 150°C, durante 40h , a 550°C, durante 5h, 40h e 80h.....	80
Figura 48. (a) Detalhamento da região do pico $2\theta=38.40^\circ$ (região de Al e liga Al-Si) para os diversos difratogramas, com tratamento na faixa de 550°C, nos tempos de encharque indicados no próprio diagrama; (b) [PDF 41-1222] $Al_{3,21}Si_{0,47}$ ; (c) Picos de $2\theta$ entre 36 e 39°, mostrando a região de U-10Mo e a região característica do Al e da liga Al-Si, onde ocorre o surgimento um novo pico, após 80h de tratamento a 550°C, sugerindo a formação da fase $Al_{3,21}Si_{0,47}$ .....	81

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de conversão de reatores de pesquisa tipo HEU para LEU<sup>1</sup>, em escala mundial, abriu frentes de pesquisa com o objetivo de se buscarem alternativas de elementos combustíveis de alta densidade de urânio.

Nos anos 70, a preocupação da comunidade internacional era que os elementos combustíveis tipo HEU poderiam ser desviados de seu propósito original para fins militares, produzindo armas nucleares devido à possibilidade de reprocessamento do material físsil Pu<sup>239</sup> dos combustíveis (1). Em 1978, foi criado o programa RERTR (*“Reduced Enrichment for Research and Test Reactors”* - Enriquecimento Reduzido para Reatores de Teste e Pesquisa) (2). Esse programa, através de seus vários congressos anuais, passou por várias fases de desenvolvimento de novos combustíveis, para avaliação da substituição dos combustíveis de reatores de pesquisa de HEU para LEU. Ainda fez parte do programa RERTR a substituição gradativa dos combustíveis antigos, de forma que esses operassem ao lado dos novos combustíveis que estavam sendo desenvolvidos. Dentro desse quadro técnico-político em que o RERTR se desenvolveu, houve, também, a necessidade de se limitarem exportações e trâmites de material enriquecido entre os diversos países. Com essa finalidade, o aumento da densidade de urânio no núcleo foi uma constante preocupação para suprir os reatores de forma que operassem continuamente, respeitando a quantidade do isótopo físsil U<sup>235</sup> e mantendo o desenho dos combustíveis já existentes. Tecnicamente, o desenvolvimento de um núcleo mais denso em urânio permitiria maior densidade no fluxo de nêutrons e uma menor quantidade de combustíveis irradiados, devido a ciclos de queima mais longos, levando-se a uma diminuição na quantidade dos combustíveis a serem armazenados nos repositórios (3).

Dentro deste contexto, trabalhando-se com enriquecimento de urânio a 20% de U<sup>235</sup>, têm-se procurado desenvolver diferentes compostos de urânio de forma a manter os atuais reatores de pesquisa de alto desempenho com a mesma produtividade que se obtêm ao se utilizar combustíveis HEU.

---

<sup>1</sup> Reatores de Pesquisa HEU (High Enriched Uranium) são aqueles que utilizam quantidades altas de isótopo físsil U<sup>235</sup> na liga combustível. Os reatores de pesquisa LEU (Low Enriched Uranium), utilizam combustíveis de reatores de pesquisa com quantidades máximas de 20% em U<sup>235</sup>.

As densidades de urânio do cerne do elemento combustível (4), caracterizado como LEU no programa RERTR foram: conjunto  $UAl_x$ -Al de 1.7 a 2.3 g/cm<sup>3</sup>; conjunto  $U_3O_8$ -Al de 1.3 a 3.2 g/cm<sup>3</sup>; conjunto  $UZrH_x$  de 0.5 a 3.7 g/cm<sup>3</sup>; conjunto  $U_3Si_2$ -Al 3,0 a 4,8 g/cm<sup>3</sup>.

Historicamente, esses combustíveis foram sendo desenvolvidos gradativamente e utilizados nos diversos reatores de pesquisa no mundo. O combustível intermetálico  $U_3Si_2$  tem sido o mais utilizado na atualidade e é fabricado, rotineiramente, para mais de 20 reatores de pesquisa (5). O IPEN/CNEN (Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares), fabricou, basicamente, todos os materiais combustíveis citados acima, exceto o  $UZrH_x$ . O  $U_3Si_2$  é o material combustível utilizado, presentemente, no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN (5). Esse elemento tem o ciclo de fabricação totalmente brasileiro: o CTM-SP (Centro Tecnológico da Marinha) fornece o  $UF_6$  enriquecido ao IPEN. A liga  $U_3Si_2$  e o elemento combustível com esse material são fabricados no Centro de Combustível Nuclear (CCN/IPEN) (6). O fluxo de reatividade alcançado com este tipo de combustível satisfaz os requisitos de uma grande parte dos reatores de pesquisa em operação no mundo. No entanto, altos fluxos em reatores de pesquisa de alta potência e produtividade necessitam de elementos com uma densidade maior em urânio do que aquela conferida pelo intermetálico  $U_3Si_2$ .

Uma nova classe de elementos combustíveis está sendo desenvolvida, exatamente, para suprir essa necessidade dos reatores de alto fluxo neutrônico, respeitando os níveis de enriquecimento de  $U^{235}$  e adequando-se aos desenhos dos combustíveis nucleares que operam atualmente. Entre as opções promissoras para material combustível está a liga U-Mo, com teores entre 6-10 % de Mo (7), apresentando bons resultados em estudos de irradiação e podendo fornecer densidades de até 9g U/cm<sup>3</sup>, no núcleo da placa combustível. Isso representaria uma densidade de, aproximadamente, 1,5 vezes maior do que a obtida com o  $U_3Si_2$ .

A liga U-Mo tem um excelente potencial para ser utilizada como combustível nuclear porque, além da sua alta capacidade de carga na placa combustível, oferece vantagens de boas propriedades físicas e químicas, sob irradiação. Se comparado aos combustíveis atuais, o reprocessamento do urânio dos combustíveis queimados é mais facilmente realizado. A atual confecção dos combustíveis LEU (tipo MTR) utiliza, no núcleo da placa do elemento combustível, dispersões de pó da liga U-Mo e Al, encapsulada em chapas de Al soldadas e laminadas a quente. As pesquisas mostram que a liga U-Mo é muito reativa na presença de



Al no processo de ciclagem térmica e sob irradiação, promovendo uma reação química entre a liga U-Mo e sua matriz de Al (8). Os produtos desta reação são indesejáveis do ponto de vista da energia nuclear devido à sua baixa condutividade térmica, que aumenta a interação U-Mo/Al, levando a danos estruturais nos combustíveis nucleares (inchaço) e afetando a operação dos reatores

Esta interação no sistema U-Mo/Al é devida à interdifusão entre Al e a região de U-Mo, formando produtos de reação (9). Diversas pesquisas comprovam esta interação em experimentos no interior de reatores de pesquisa (“*in-pile*”) (8). No entanto, testes como esse são realizados em um reator de alto desempenho com longa duração e são caros, dependendo de célula quente, com equipamentos de avaliação metalográfica, para que se faça a análise dessa interação. Normalmente, esses experimentos (“*in-pile*”) são feitos para materiais em fase final de avaliação. Do ponto de vista de estudos laboratoriais de avaliação das interações, realizam-se experiências (“*out-of-pile*”) com base em tratamentos térmicos com tempos variados, tentando simular as condições de trabalhos dos reatores nucleares (9).

As fases que são mais observadas como produto da interação química U-Mo/Al são (U, Mo)Al<sub>2</sub>, (U, Mo)Al<sub>3</sub> e (U, Mo)Al<sub>4</sub> (10).

A validação da liga U-Mo como combustível nuclear deve ocorrer em um futuro próximo. No entanto, estudos de interação do U-Mo/Al continuam sendo realizados, para desenvolvimento de técnicas baseadas em combustíveis à base de dispersões e o combustível monolítico, onde o núcleo da placa combustível é formado por uma chapa metálica da própria liga, sem a utilização de dispersão.

Diante da preocupação em se entender o mecanismo da interação química U-Mo/Al, existe a necessidade de trabalhos que possam contribuir com este estudo, principalmente, com experimentos laboratoriais de pares de interdifusão em condições de tempo e temperatura que simulem a fabricação e a operação dos combustíveis nucleares nos reatores (método *out-of-pile*).

## **2. OBJETIVOS**

Nesse trabalho, propõem-se estudar e analisar, estruturalmente, o processo de interdifusão micro-estrutural, que ocorre na liga U-10Mo em contato com Al (AA1050), sob condições térmicas controladas nas temperaturas de 150 e 550°C, com tempos de tratamento pré-estabelecidos em 5, 40 e 80 horas. Também, objetiva-se simular o passe inicial de laminação a quente de produção de uma placa combustível MTR e analisar, micro - estruturalmente, os efeitos dessa operação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa revisão, será feita uma abordagem da tecnologia e pesquisa dos elementos combustíveis de alta densidade U-Mo para reatores nucleares de pesquisa de alto desempenho. Nesse contexto, serão comentados os desenvolvimentos em pesquisa de combustíveis de alta densidade, bem como, os problemas físico-químicos que surgem na utilização das ligas U-Mo em matriz de Al, quando operadas em regime de fluxo neutrônico. Além disso, serão discutidos os métodos de simulação “*out-of-pile*” utilizando tratamentos térmicos em pares de interdifusão U-Mo/Al.

#### 3.1. *Reatores de Pesquisa*

Muitos dos reatores nucleares do mundo são utilizados para pesquisa, treinamento, ensaios de materiais e produção de radioisótopos para a medicina. Eles são, basicamente, fábricas de nêutrons (11). Essa fonte de nêutrons é utilizada, tecnologicamente, em irradiação por várias técnicas, tais como, difração de nêutrons, irradiação de alvos para medicina nuclear e transmutação atômico-molecular, entre outras metodologias.

Os reatores de pesquisa são pequenos em relação aos reatores de potência<sup>2</sup>. Atualmente, a potência total do mundo, em 283 reatores de pesquisa em funcionamento, é de pouco mais de 3000 MW (11).

A importância dos reatores de pesquisa é evidenciada pelas seguintes atividades:

1. Feixes de nêutrons são especialmente adequados para estudar a estrutura e a dinâmica de materiais no nível atômico. O espalhamento de nêutrons permite analisar amostras sob diferentes condições, tais como, sob variação de pressão, em altas e baixas temperaturas e sob campo magnético.
2. Usando a análise de ativação de nêutrons, é possível medir baixas quantidades de um elemento com uma meia vida desejada. Essa técnica é utilizada para produzir radioisótopos importantes para a indústria e a medicina, por meio de bombardeamento neutrônico. Por exemplo, microesferas <sup>90</sup>Y são utilizadas para tratamento de câncer de fígado e são produzidas por bombardeamento neutrônico a partir do <sup>89</sup>Y. O isótopo mais utilizado em medicina nuclear é o <sup>99</sup>Tc, que é um produto resultante

---

<sup>2</sup> Utilizados para produção de energia elétrica e térmica.

do decaimento de  $^{99}\text{Mo}$ ; esse elemento, por sua vez, é um dos produtos da reação de fissão nuclear do urânio no reator de pesquisa.

3. Os reatores de pesquisa podem, também, ser usados para processamento industrial, como o “*Doping*”. Essa técnica é uma transmutação de nêutron em que os cristais de silício se tornam mais condutores para uso em componentes eletrônicos.
4. Em reatores de pesquisa, testam-se materiais sob intensa irradiação de nêutrons para pesquisa de transformações micro-estruturais.

Comparando, ainda, os reatores de pesquisa com os de potência, pode-se dizer que os reatores de pesquisa têm um projeto de engenharia mais simples e operam em temperaturas mais baixas. Eles precisam de menos combustível, mas, por outro lado, exigem urânio mais enriquecido do que aquele utilizado em reatores de potência.

Em meados de 2009, havia 250 reatores de pesquisa em operação no mundo e um reator em construção. Além destes, 248 reatores de pesquisa estão sendo desativados (em descomissionamento) e 170 já foram desativados. Dois terços dos reatores em operação têm mais de 30 anos em atividade. A Rússia tem a maioria dos reatores de pesquisa [62] em operação, seguida por EUA [54], Japão [18], França [15], Alemanha [14] e China [13].

No Brasil, atualmente, existem quatro reatores de pesquisa em funcionamento (12) e a previsão da construção de um quinto.

### ***Reator IEA-RI***

Esse reator de pesquisa é do tipo “*Piscina Aberta*”, com potência de 5 MW, fabricado por: Babcock & Wilcox Co (EUA). A primeira criticalidade foi alcançada em 16 de setembro de 1957. Ele está localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e adquiriu seu nome do antigo Instituto de Energia Atômica (IEA), na USP. O combustível utilizado, atualmente, é o tipo LEU na forma de  $\text{U}_3\text{Si}_2$  de placas planas, produzidas a partir da laminação de um conjunto laminado em alumínio, contendo um briquete produzido com dispersão de  $\text{U}_3\text{Si}_2$  em pó de alumínio e contendo  $3,0 \text{ gU/cm}^3$ . Outros materiais combustíveis já utilizados nesse reator foram:  $\text{U}_3\text{O}_8$  até 2006 e, atualmente, com a carga plena em  $\text{U}_3\text{Si}_2$ , produzido no ciclo de combustível totalmente nacional. O reator possui refletor de grafite, moderador  $\text{H}_2\text{O}$ , refrigerante  $\text{H}_2\text{O}$ , blindagem  $\text{H}_2\text{O}$  e concreto.

**Reator IPR-R1**

Esse reator é do tipo TRIGA-MARK-I ("*Training Research Isotope Production General Atomic*") foi fabricado por General Atomic e está localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN-CNEN/MG), antigo Instituto de Pesquisa Radioativas (IPR/MG). Tem potência de 100 kW, o núcleo do combustível é um cilindro sólido de U-ZrH, urânio (8% em peso, enriquecido a 20% em  $U^{235}$ ); zircônio (91% em peso) e hidrogênio (1% em peso); o revestimento é feito com a liga de alumínio 1100F, na forma tubular, com refletor grafite, moderador de hidreto de zircônio (principal) e  $H_2O$ ; Refrigerante  $H_2O$ , blindagem  $H_2O$ , concreto e o solo. A primeira criticalidade ocorreu em 11 de outubro de 1960.

**Reator ARGONAUTA**

Esse reator é do Tipo Reator de Pesquisa ARGONAUTA ("*Argonne's Nuclear Assembly for University Training*"). Localização: Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), Ilha do Fundão, Rio de Janeiro /RJ. Potência 100 Kw; usa, para seu combustível, placas de alumínio envolvendo uma mistura de pó de alumínio com  $U_3O_8$  (enriquecido a 20% em  $U^{235}$ ), refletor grafite, moderador  $H_2O$ , refrigerante  $H_2O$ , blindagem  $H_2O$  e concreto. A primeira criticalidade foi em 20 de fevereiro de 1965; fabricante: projetado por técnicos brasileiros.

**Reator IPEN/MB-01**

Reator experimental, operando em nível muito baixo de potência (inferior a 1 kW) e não necessita de um refrigerante; é, também, chamado de conjunto crítico ou unidade crítica. Produz pouca radioatividade. A função principal dessas instalações é permitir estudos das características neutrônicas para diferentes composições e configurações de núcleos de reatores de potência, mediante simulação em escala de potência zero.

**Tipo de Reator Potência Zero Tanque**

Localização: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP); potência: 100 W; as varetas combustíveis do reator são constituídas de tubos de aço inox AISI-304, contendo em seu interior um total de 52 pastilhas combustíveis de  $UO_2$ , enriquecidas a 4,3 % combustível  $U^{235}$ , refletor  $H_2O$ , moderador  $H_2O$ , blindagem concreto. A primeira criticalidade ocorreu em nove de novembro de 1988; fabricante: projetado e construído, inteiramente, com tecnologia nacional (inclusive os combustíveis), pelo IPEN/CNEN-SP em conjunto com a Marinha do Brasil (CTMSP).

### ***Reator Multipropósito Brasileiro (RMB)***

Diante da necessidade de atender a demanda brasileira de radioisótopos, que são utilizados na produção de radiofármacos, cuja produção, hoje, é feita principalmente no reator IEA-R1. Este reator tem uma vida útil estimada até 2020, tornando-se indispensável a construção de um novo reator que o substitua. O Brasil conduz o projeto do RMB, que está sendo desenvolvido pelos institutos de pesquisa da CNEN em parceria com o Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), com previsão de construção em área vizinha à do Centro Experimental de Aramar, em Iperó/SP, para funcionamento no ano de 2016 (13). Possivelmente, o combustível a ser utilizado seja  $U_3Si_2$  LEU, com  $4,8gU/cm^3$  de densidade.

A importância deste projeto vai além da produção de radioisótopos. O RMB poderá, também, ser usado para teste de irradiação de combustíveis nucleares e materiais estruturais utilizados em reatores de potência, bem como para realização de pesquisas com feixes de nêutrons em suporte a várias áreas do conhecimento.

### ***3.2. Combustíveis Nucleares para Reatores de Pesquisa***

Normalmente, os elementos combustíveis dos reatores de pesquisas são do tipo LEU. No entanto, alguns reatores mais antigos ainda usam HEU, devido a dificuldades de mudança de projeto, requerendo densidade de potência elevada no núcleo.

Na concepção dos combustíveis nucleares, os reatores exigiam combustíveis níveis HEU e seus combustíveis baseavam-se em ligas de U-Al, revestidas por Al. Com as diretrizes do RERTR para limitação dos níveis de enriquecimento empregados nos reatores de pesquisa (14), houve a necessidade do desenvolvimento de novos compostos combustíveis com densidades mais elevadas: os combustíveis LEU. Primeiramente, introduziu-se a dispersão de  $U_3O_8$  em matriz de alumínio e, em seguida, passou-se ao desenvolvimento das dispersões de  $U_3Si_2$  e  $U_3Si$ , tendo o alumínio como matriz metálica e Al como revestimento do combustível (15). Atualmente, o combustível à base de  $U_3Si_2$  com  $4,8 gU/cm^3$  é, comercialmente, o mais avançado nos dias de hoje. Particularmente, o IPEN direciona suas pesquisas para que se possa produzir e qualificar combustíveis com esta característica, em um momento futuro (16).

Na melhoria das características dos combustíveis, compostos com densidades de urânio mais elevadas para reatores de alto desempenho vem sendo testados, com base no desenho

dos atuais combustíveis que utilizam dispersões metálicas. As pesquisas neste campo, nas últimas décadas, buscam evoluções para melhoria das propriedades dos combustíveis, levando a aumento de suas queimas nos reatores (17).

### ***3.3. Urânio metálico nos combustíveis***

O urânio metálico puro, apesar de ser o material mais desejável do ponto de vista de irradiação em reatores de pesquisa de alto desempenho, não é utilizado nessa forma devido a uma série de instabilidades causadas pela variação estrutural de mudanças de fases. O urânio puro, abaixo do ponto de fusão, encontra-se sob três formas alotrópicas distintas, dependendo da temperatura (18):

O urânio metálico puro, face ao elevado inchamento (“swelling”), oriundo primariamente das variações alotrópicas sofridas, apresenta um baixo desempenho sob irradiação, não sendo passível de aplicação como combustível nuclear para reatores de potência, dada à substancial limitação de sua queima (“burnup”). Pesquisas em literatura (19) assinalam ocorrência de inchamento superior a 60% para combustíveis intensamente irradiados.

Além disso, o urânio metálico é extremamente reativo do ponto de vista químico, possuindo, a altas temperaturas, compatibilidade somente com alguns tipos de refrigerantes, tais como os gases He e o CO<sub>2</sub>.

#### ***Fases do Urânio Metálico***

**Urânio Alfa:** Estrutura ortorrômbica (20), conforme Figura 1 ( $a = 2,8545 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,8681 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,9566 \text{ \AA}$  a 25°C), grupo espacial Cmcn, com 4 átomos por célula unitária, densidade de 19,12 g/cm<sup>3</sup>, sendo estável até 662°C. Esta estrutura cristalina do urânio  $\alpha$  é única entre os materiais metálicos, contendo certo grau de ligações covalentes. Cristalograficamente, não é muito favorável à formação de soluções sólidas, mesmo quando o tamanho e a valência do átomo soluto são favoráveis.

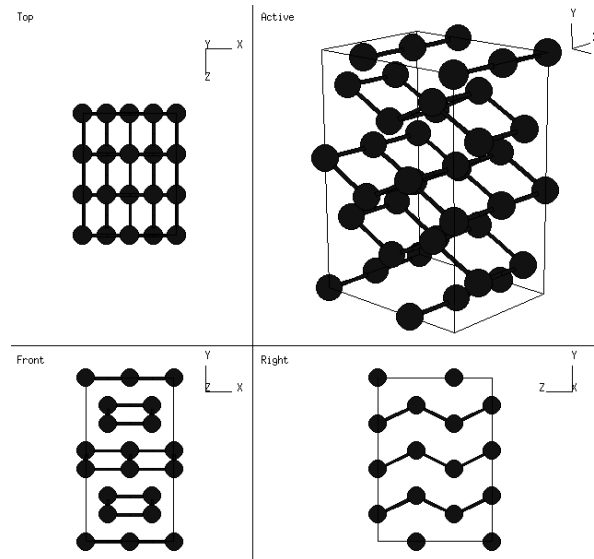


Figura 1. Estrutura Urânio  $\alpha$  (20)

**Urânio Beta:** Essa fase tem uma estrutura tetragonal complexa, conforme Figura 2, ( $a = 10,759 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,656 \pm 0,001 \text{ \AA}$  a  $720^\circ\text{C}$ ) com o grupo espacial  $P4/mmm$  contendo 30 átomos por célula unitária. A densidade dessa fase é  $18,11 \text{ g/cm}^3$  a  $720^\circ\text{C}$  e tem dureza elevada, devido a certo volume de ligações não-metálicas, como ocorre com o urânio alfa. Sua faixa de estabilidade é de  $662^\circ\text{C}$  a  $769^\circ\text{C}$ . O Vanádio e o Nióbio (pentavalentes), bem como, o Cromo e o Molibdênio (hexavalentes) conseguem reter a fase Beta após resfriamento até a temperatura ambiente (21).

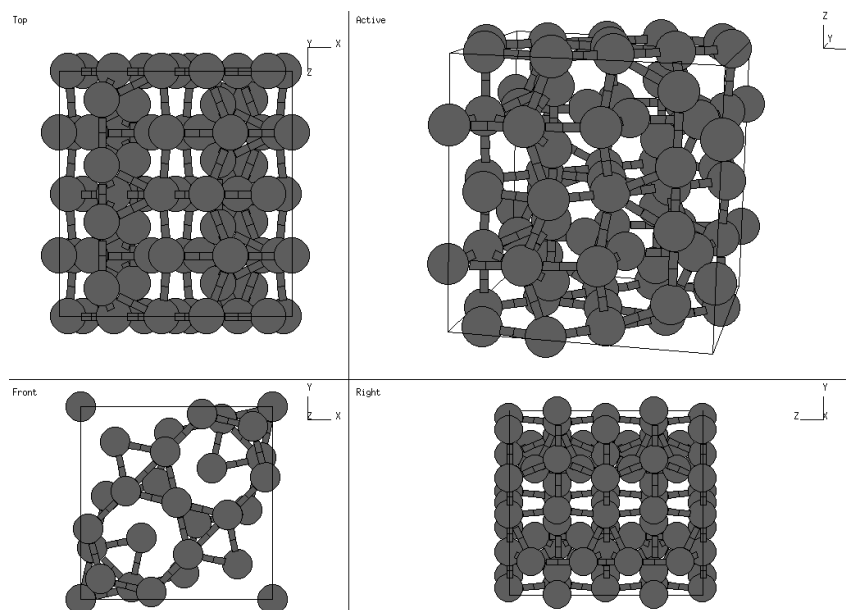


Figura 2. Estrutura urânio  $\beta$ . (21)



**Urânio Gama:** Estrutura cúbica de corpo centrado, conforme Figura 3 ( $a = 3,474 \text{ \AA}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), grupo espacial B2, com 2 átomos por célula, com densidade de  $18,06 \text{ g/cm}^3$  (22). Nesta fase, o urânio encontra-se no estado químico/cristalográfico mais próximo do comportamento de um material metálico típico e sua faixa de estabilidade ocorre de  $769^\circ\text{C}$  até o ponto de fusão, em  $1132^\circ\text{C}$ . A fase gama do urânio apresenta, em geral, valência de 5, 6 ou 8, dependendo dos elementos de liga, que variam com base no tamanho atômico, estrutura cristalina e número de valência. Espera-se que as formações de soluções sólidas consideráveis sejam:

- No grupo 4B (Titânio, Zircônio e Háfnio);
- No grupo 5B (Vanádio, Nióbio e Tântalo);
- No grupo 6B (Cromo, Molibdênio e Tungstênio).

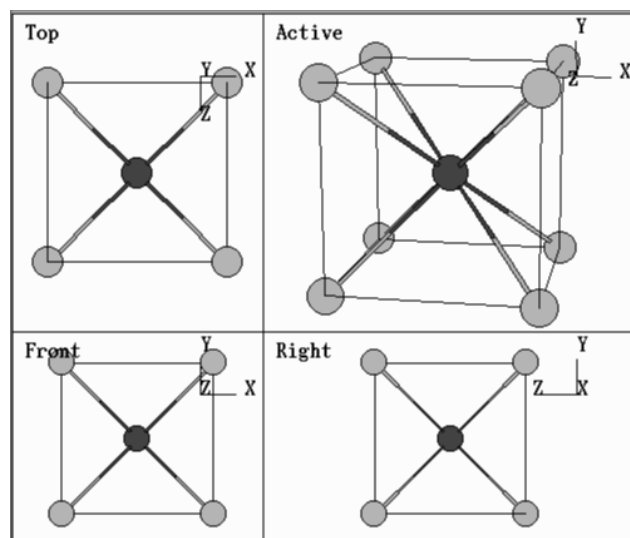


Figura 3. Estrutura urânio  $\gamma$ . (22)

A fase  $\alpha$  do urânio é altamente susceptível à corrosão e é anisotrópica, gerando instabilidade dimensional durante ciclagem térmica e irradiação. A fase  $\beta$  possui uma maior isotropia que a fase  $\alpha$ , porém, a fase  $\gamma$  é dimensionalmente isotrópica e estável.

Portanto, a estrutura cristalina anisotrópica promove variações geométricas consideráveis durante irradiação e ciclagem térmica, promovendo tensões no encamisamento dos elementos combustíveis. Em consequência, o uso de urânio puro, sem elementos de liga, torna-se limitado para utilização como material combustível em reatores que dependem de alta estabilidade estrutural, como os reatores de pesquisa.

Dessa forma, o objetivo principal em se adicionar elementos de liga ao urânio, como o caso do Mo, seria a procura de melhor estabilização da fase  $\gamma$  (isotrópica), em temperaturas de operação dos reatores de pesquisa.

### ***Fabricação de Urânio Metálico***

Devido à grande importância do urânio metálico para a fabricação de elementos combustíveis, a sua produção, ao longo dos anos, foi realizada a partir de diferentes reações. Durante as décadas de 1930-40, foi desenvolvido o processo de redução de U por metalotermia utilizando Na e Ca com o  $UCl_4$ . Na década seguinte, utilizaram-se outros processos, como a eletrólise de  $KUF_5$ , a metalotermia de  $UO_2$  com Ca e Mg e, também, a metalotermia de  $UF_4$  com Ca e Mg (23).

Atualmente, no IPEN, a tecnologia desenvolvida para o urânio metálico, na fabricação de ligas combustíveis é o processo de redução metalotérmica com Mg, técnica desenvolvida por considerações de economia e segurança (23).

A reação do  $UF_4$  com o Mg é exotérmica e ocorre de acordo com a seguinte reação:



Essa reação é realizada em um cadinho fechado de grafite, inserido em um reator metálico devidamente vedado e sem contato com o meio exterior. O conjunto é aquecido, gradualmente, em um forno poço, até que se atinja a temperatura de ignição da reação (entre 600-650°C). Durante a redução magnesiotérmica, os produtos se fundem e o urânio metálico forma um lingote no fundo do cadinho, com o  $MgF_2$  (3.17 g/cm<sup>3</sup>) menos denso que o urânio (19 g/cm<sup>3</sup>), solidificando na parte superior do lingote metálico (23).

### ***3.4. Alumínio nos combustíveis nucleares***

No contexto da fabricação de elementos combustíveis nucleares, o alumínio destaca-se nos projetos de engenharia por suas propriedades de baixa absorção de nêutrons e baixa corrosão aquosa. Assim como o reator IEA-R1 (IPEN/Brasil), numerosos reatores de pesquisas em todo o mundo utilizam elementos combustíveis tipo MTR (“*Material Testing Reactors*”)<sup>3</sup>. Esses reatores, usualmente, empregavam placas combustíveis contendo núcleos de ligas urânio-alumínio fabricadas por laminação de um conjunto formado por núcleo, moldura e revestimento de Al, demonstrado na Figura 4 (16).

---

<sup>3</sup> Combustível MTR utilizado em reatores para treinamento de pessoal, teste de irradiação de materiais e produção de radioisótopos para medicina.

Como o Al tem baixa seção de choque, ele não impede, significativamente, a passagem de nêutrons. Logo, a irradiação neutrônica interage, preferencialmente, com o material combustível durante a operação do reator. O alumínio tem provado ser eficiente em uso intensivo nos reatores de baixa temperatura.

Neste contexto, a escolha de um determinado material para a confecção dos elementos combustíveis deve levar em consideração fatores de características positivas, como:

1. **Baixa Seção de Choque Absorção de Nêutrons:** Do ponto de vista neutrônico, o revestimento, assim como outros elementos com função estrutural, adiciona reatividade negativa ao núcleo do reator via absorção parasita de nêutrons. A adoção de materiais de baixa seção de choque de absorção de nêutrons, como o alumínio, visa promover uma maior economia de nêutrons no reator.
2. **Elevada Condutividade Térmica:** O emprego de material de revestimento com elevada condutividade térmica, como o alumínio, reduz a resistência térmica entre o cerne combustível e o refrigerante, levando a menores gradientes de temperaturas nas seções de troca térmica do revestimento. A operação do combustível, em temperaturas mais baixas, promove a redução nos níveis de danos estruturais e de outros efeitos adversos relacionados à irradiação a quente.
3. **Boa Estabilidade Mecânica:** O material deverá possuir boas características mecânicas (resistência mecânica, tenacidade, limite de fadiga, etc.) para garantir a integridade estrutural do revestimento face aos diferentes tipos de carregamentos previstos para o combustível. O alumínio confere boa estabilidade mecânica ao elemento combustível.
4. **Boa Estabilidade Térmica:** Em reatores de potência, a temperatura desempenha papel relevante no desempenho do combustível, pois influi decisivamente no comportamento de algumas variáveis, tais como resistência mecânica, tenacidade, estabilidade dimensional e resistência à corrosão. Não é interessante, por exemplo, do ponto de vista de projeto, que a dilatação térmica seja de grande monta, de forma a se garantir a manutenção da estabilidade dimensional do combustível (cerne+revestimento).
5. **Boa Estabilidade à Irradiação:** A irradiação do revestimento poderá acelerar o comprometimento da integridade estrutural do combustível, face às alterações me-

talúrgicas introduzidas em sua rede cristalina. Modificações significativas podem ocorrer nas propriedades mecânicas do revestimento, reduzindo a capacidade deste em resistir a fenômenos, tais como, o inchamento e a distorção que causam variação de forma.

6. **Boa compatibilidade com o cerne de combustível:** O material empregado no revestimento deve possuir boa compatibilidade com o cerne combustível, minimizando interações físico-químicas, como a interdifusão atômica ocorrida na interface entre este e o cerne combustível.
7. **Baixa Corrosão ou Boa Compatibilidade com o Refrigerante:** O revestimento deve apresentar elevada resistência aos processos corrosivos, que podem ser catalisados por ação do meio refrigerante.

Do ponto vista térmico, o alumínio possui condutividade térmica cerca de 10 vezes superior ao do zircônio, que normalmente é utilizado em ligas estruturais de reatores de potência. Entretanto, o alumínio tem baixo ponto de fusão ( $660^{\circ}\text{C}$ ), inviabilizando o seu emprego nesses reatores. Entretanto, o alumínio cumpre bem o seu papel estrutural em reatores de pesquisa.

No IPEN, as ligas de alumínio utilizadas no reator de pesquisa (IEA-R1) seguem o sistema de classificação desenvolvido pela AA (*“Aluminum Association”*). A série 1XXX identifica o alumínio comercialmente puro em diferentes graus, desde 99,00% (denominado 1000) até 99,99 % (denominado 1099). Nesse sistema, os dois últimos algarismos referem-se ao grau de pureza da liga, ou seja, até a casa centesimal acima de 99,00 % (24). Ligas de alumínio comercialmente puras, com mais de 99,50 % de alumínio, são, normalmente, as ligas empregadas para confecção dos elementos combustíveis. O IPEN já utilizou a liga AA1050 e, atualmente, utiliza a liga ASTM6061 no reator IEA-R1, com a dispersão do composto combustível  $\text{U}_3\text{Si}_2$ , na forma de pó, em mistura com pó de Al. Esta mistura é homogeneizada e prensada para a formação do chamado briquete que, por sua vez, é colocado no centro de uma moldura de Al: o conjunto moldura mais briquete forma o núcleo da placa de elemento combustível, que é envolto por duas placas de Al. Após soldagem das três placas para formação do estojo, lamina-se esse conjunto até a espessura final. Os elementos combustíveis contêm 18 placas combustíveis, no caso do reator IEA-R1 do IPEN dentro de um conjunto estrutural, também, de Al. A fabricação do elemento combustível do tipo placa MTR, à base de dispersão, está sumarizada na Figura 4 (16).

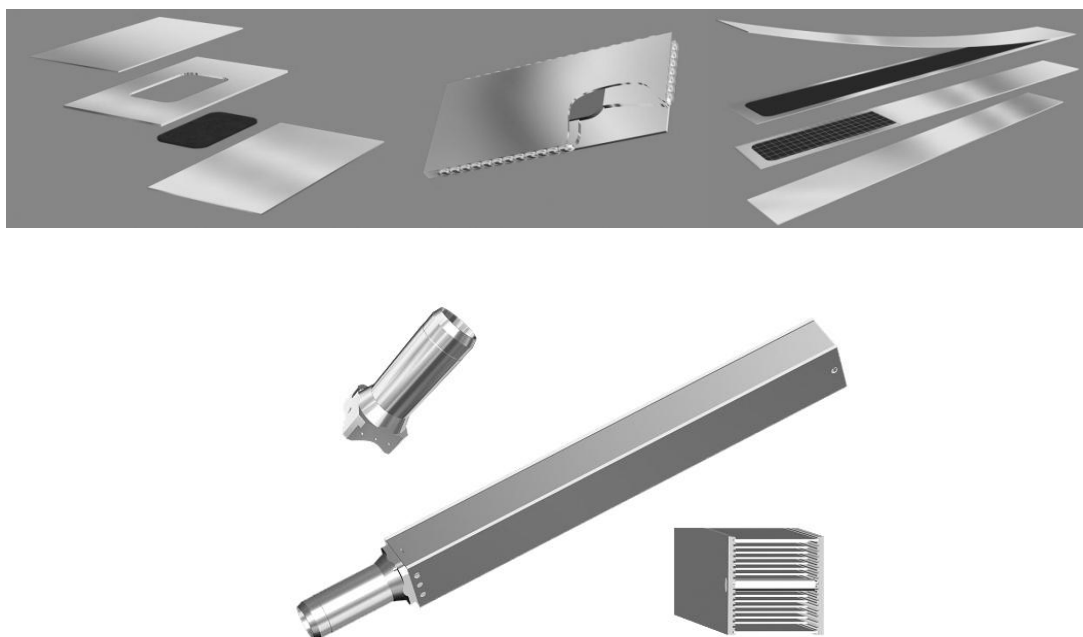


Figura 4. Elemento combustível MTR (IPEN). (16)

### 3.5. *Combustíveis de alta densidade para reatores de pesquisa*

Os reatores de pesquisa, em contínuo desenvolvimento, precisam cada vez mais obter melhor desempenho produtivo, tais como a necessidade de produção de radionuclídeos, principalmente, dedicados à área médica. Nesse sentido, são exigidos materiais combustíveis de alto desempenho, com otimização do tempo de irradiação do elemento combustível, sem colocar em risco a segurança de operação. Respeitando-se os níveis permitidos de enriquecimento para reatores de pesquisa, os desenvolvimentos nesta área objetivam maiores densidades de urânio em seus núcleos.

Assim, as diretrizes do RERTR impulsionaram o estudo e desenvolvimento de novos combustíveis, baseados em ligas metálicas de alta densidade de urânio, com especificações tipo LEU (14), que colocam como meta a redução do nível de enriquecimento dos compostos de urânio. O desenvolvimento tecnológico nesta área objetiva conseguir materiais candidatos que possam fornecer maiores densidades de urânio no núcleo do combustível nuclear. Dessa forma, permitem-se ciclos de operação com durações similares ou superiores às configurações utilizadas com combustíveis HEU.

A teoria sugere que o material ideal seria urânio puro, mas este tem pouca estabilidade estrutural. O urânio tem uma variação volumétrica de 8,81% entre transformações de fase

(de  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ ), de 25°C até o ponto de fusão (25). Isso o desqualifica para sua utilização como material combustível, pois poderia comprometer o sistema estrutural durante o processo de irradiação neutrônica.

Como analisado no item 3.3 desta dissertação, a fase  $\gamma$  de urânio, cúbica de corpo centrado, é densa. Estudos em projetos de ligas nucleares sugerem que elementos de liga, tais como, Mo, Nb e Zr, podem estabilizar a fase  $\gamma$  na faixa de temperatura usual de operação dos reatores de pesquisa, bem como, durante as variações de temperatura que ocorrem no processo de fabricação dos elementos combustíveis (26). Esse equilíbrio metaestável da fase  $\gamma$  é necessário para a maior estabilidade mecânica e química do combustível nuclear.

Resultados obtidos por HOFMAN et al (26), com metais de transição dos grupos V a VIII da tabela periódica, mostraram que esses elementos permitem a retenção da fase  $\gamma$  (ccc = cúbica de corpo centrado) abaixo da isoterma de equilíbrio  $\gamma$ - $\alpha$  do urânio, por formarem solução sólida com o mesmo. A fase  $\gamma$  do urânio puro não é estável durante resfriamento, com as adições dos metais de transição: HOFMAN mostrou que essa fase pode ser mantida de forma metaestável durante resfriamento. De forma genérica, constatou-se que o poder estabilizante desses elementos aumenta com o número atômico. Assim, há também interações químicas do urânio com esses metais de transição, produzindo compostos intermetálicos metaestáveis, que permitem estabilizar adequadamente a fase  $\gamma$  do composto. Por outro lado, a solubilidade desses compostos decresce com o aumento na diferença do tamanho atômico do soluto na matriz de urânio.

Dentro da avaliação de modelos teóricos, verifica-se que o molibdênio é o elemento que apresenta boa solubilidade em U (~ 35% at.), tendo, assim, uma boa faixa de composição para estabilizar a fase  $\gamma$ , entre os demais candidatos intermetálicos para combustível nuclear. Dessa forma, a ligas U-Mo poderiam se tornar materiais candidatos para os combustíveis tradicionais, substituindo outros de menor densidade de urânio no cerne do elemento combustível, como o intermetálico  $U_3Si_2$ .

Como já mencionado anteriormente nesta dissertação, atualmente, a base dos elementos combustíveis de reatores de pesquisa em operação no mundo é o  $U_3Si_2$  (siliceto de urânio). Apesar do  $U_3Si_2$  possuir excelente comportamento sob irradiação, o nível da densidade

limite é modesto, para os objetivos do RERTR (27) A maior densidade factível do  $U_3Si_2$ <sup>4</sup>, contendo 43% em volume da dispersão do briquete, é de  $4,8 \text{ gU/cm}^3$  no núcleo do elemento combustível (16). O volume da carga de 43% no briquete é considerado o limite superior para operações de laminação com continuidade estrutural. No entanto, os reatores de pesquisa de alta produtividade objetivam uma densidade de 8 a  $9 \text{ gU/cm}^3$  no núcleo da placa combustível, para poderem substituir os combustíveis HEU com maior eficiência. O U-Mo apresenta esses níveis pretendidos de densidade no núcleo. É, também, muito desejável que haja estabilidade estrutural em altos ciclos de queima. Isso pode ser conseguido com as ligas U-Mo, que possuem estabilidade da fase  $\gamma$  em temperaturas, relativamente, altas. O Mo, por outro lado, tem a característica nuclear positiva de ser um dos elementos com menor seção de choque para absorção de nêutrons, tornando-o adequado para utilização em reatores nucleares de pesquisa. Essas ligas, comparadas aos silicetos, possuem vantagens quanto à recuperação do urânio das placas combustíveis, que podem ser reprocessadas com maior facilidade, pois se dissolvem em meios ácidos com maior facilidade. A recuperação de silicetos traz problemas de ordem química, uma vez que complexos estáveis, que dificultam a remoção de urânio, são formados.

Dentro do cronograma de estudos dos combustíveis de alta densidade, os diversos programas de teste buscam propriedades de alta densidade de urânio no núcleo do combustível sem gerar inchamento: este é causado pela instabilidade estrutural no combustível, devido aos gases produzidos durante a fissão. Deve-se ter, também, como característica positiva para a liga, uma interação química minimizada do material nuclear com a matriz de Al.

Diante do exposto, esforços internacionais estão em andamento para desenvolver e qualificar combustíveis de alta densidade. As principais organizações envolvidas são: o *DOE/EUA*, com o programa RERTR desde 1996; o programa francês U-Mo: *CEA, CERCA, COGEMA, Framatome-ANP e Technicatome*), desde 1999 e o da Argentina, desenvolvido pela *Comisión de Energía Atómica (CNEA)*, desde 2000. Este trabalho de desenvolvimento está comprometido com o fornecimento de combustíveis, pretendendo estender o uso do LEU a reatores que requerem densidades mais elevadas do que as dispersões com siliceto.

---

<sup>4</sup> O  $U_3Si_2$  tem densidade física de  $12,2 \text{ g/cm}^3$ . A densidade de urânio nesse intermetálico é igual a  $11,2 \text{ g/cm}^3$ . Portanto, o limite superior de siliceto é igual a  $0,43 \times 11,2 = 4,81 \text{ gU/cm}^3$ .

O U-Mo mostrou-se, assim, um candidato promissor devido ao bom desempenho sob irradiação. Esta liga está em testes de irradiação desde 2003, mas, ainda não ocorreu a liberação definitiva pelo RERTR até a presente data, pois tem ocorrido instabilidade estrutural devido à interação do U-Mo com a matriz de alumínio (17).

### **3.6. Liga U-Mo**

Segundo YEMELYANOV et al, (28) há três tipos de interação observados nas ligas de urânio com outros elementos: 1- a formação de uma solução sólida; 2- a formação de um componente intermetálico; 3- a formação de um eutético simples. Essa última pode acontecer, simultaneamente, com a primeira e a segunda. Quando ocorrer interações, a solução sólida promove alterações físicas, químicas e estruturais na liga de urânio, que influenciam na resistência, dureza, condutividade térmica, elétrica e outras propriedades desta liga.

A fabricação dos elementos combustíveis tipo MTR, por laminação a quente, submete os elementos combustíveis a temperaturas da ordem de 450 a 550°C. Sob condições de irradiação, as temperaturas no núcleo podem atingir 100°C ou mais (16). Portanto, a fase  $\gamma$  deve ser estabilizada. Há várias possibilidades de se empregar diversos elementos, como assinalado na Figura 5. No entanto, a introdução do molibdênio como elemento de liga no urânio promove a retenção da fase  $\gamma$  metaestável em uma ampla faixa de temperatura, permitindo uma operacionalidade do reator mais segura. A obtenção de estabilidade desta fase evita transformações cristalinas decorrentes das ciclagens térmicas, sofridas pelos elementos combustíveis durante a irradiação neutrônica. Caso essas transformações ocorressem, elas poderiam levar a um comprometimento estrutural dos referidos combustíveis.



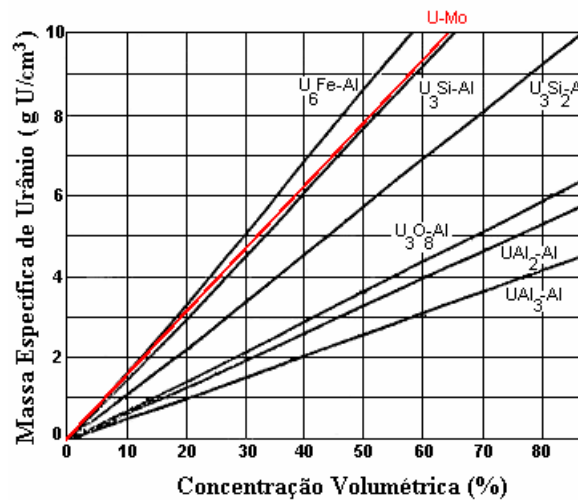


Figura 5. Densidade do Urânio em função da concentração em volume da fase dispersa na matriz de alumínio (para densidades teóricas da fase e da matriz). (32)

A liga U-Mo tem sido cogitada para utilização como combustível nuclear desde os trabalhos de CARG (29) e relatados por SNELGROVE (30), que revelaram sua potencialidade de utilização como material nuclear para combustível. HOFMAN et al (31), reforçou a grande potencialidade dessas ligas combustíveis de U-Mo, pois tinham compatibilidade com o revestimento durante os processos de fabricação, assim como o bom desempenho do combustível sob irradiação. Análises das propriedades mecânicas dos compostos combustíveis, quanto ao seu comportamento frente ao inchamento, mostram que as ligas U-Mo apresentam maior resistência mecânica se comparadas a outras ligas, como U-Nb e U-Zr.

Normalmente, a liga U-Mo tem sido estudada na faixa de teores 6-10% peso Mo (7). Teores menores de Mo são desejáveis por haver mais urânio no cerne do elemento combustível. No entanto, há um limite técnico de 6% Mo para se garantir uma menor formação de fase  $\alpha$ , como pode ser visto no diagrama binário U-Mo, da Figura 6. A fase  $\alpha$  é indesejável do ponto de vista nuclear, pois nessa fase há maior probabilidade de formação de bolhas de irradiação (“*blisters*”) que provocam o inchamento (“*swelling*”) do elemento combustível.

TEIXEIRA et al (32) destacam a importância das ligas U-Mo dentro do desenvolvimento dos combustíveis nucleares. Países detentores da tecnologia nuclear têm concentrado esforços no estudo da dispersão de U-Mo/Al. Considerando uma dispersão de densidades de urânio de até 8 gU/cm<sup>3</sup> (vide Figura 5), o estudo tem a preocupação de tornar a liga U-Mo como uma alternativa para substituir as dispersões de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al e U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Al nos reatores de pesquisa de alta potência e com alto fluxo neutrônico. O valor de 8 gU/cm<sup>3</sup> é um valor que

representa cerca de 50% em volume da fase dispersa U-Mo na matriz de Al, valor este considerado limitante para se garantir a integridade mecânica das placas combustíveis.

Além das dispersões, o uso de ligas metálicas leva a uma segunda forma de utilização de combustíveis, os chamados combustíveis monolíticos. HOFMAN (7) propôs a adoção de cernes monolíticos de U-Mo, para se reduzir o volume total de matriz estrutural danificada. Essa redução está relacionada a uma redução da área de contato da liga U-Mo com a matriz de Al. Portanto, a densidade de urânio no núcleo seria dada pela densidade da própria liga, com valor médio entre 15,4 e 16,4 gU/cm<sup>3</sup> (33). Esta é uma tecnologia que está sendo estudada e já foi patenteada em países como a Argentina, Coréia, França e Estados Unidos.

A utilização da liga U-Mo como combustível foi alvo de muita pesquisa e desenvolvimento científico nas últimas décadas (1997-2010), conforme está registrado no Apêndice 1. Todo esse desenvolvimento reflete o empenho do programa RERTR para comissionar os elementos combustíveis LEU U-Mo.

#### ***Diagrama de fases da Liga U-Mo***

No sistema U-Mo, existem três soluções sólidas primárias baseadas nas três formas alotrópicas do urânio. Existe, também, uma fase intermediária de estrutura ordenada baseada na composição U<sub>2</sub>Mo ( $\gamma'$ ). O diagrama de fase, na Figura 6, para liga binária U-Mo, apresenta as diversas fases formadas à temperaturas ambiente, quando resfriadas a partir da fase  $\gamma$ , em um processo de equilíbrio (34). Nesse caso, prevalecem as transformações difusionais [ $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ ] (35).

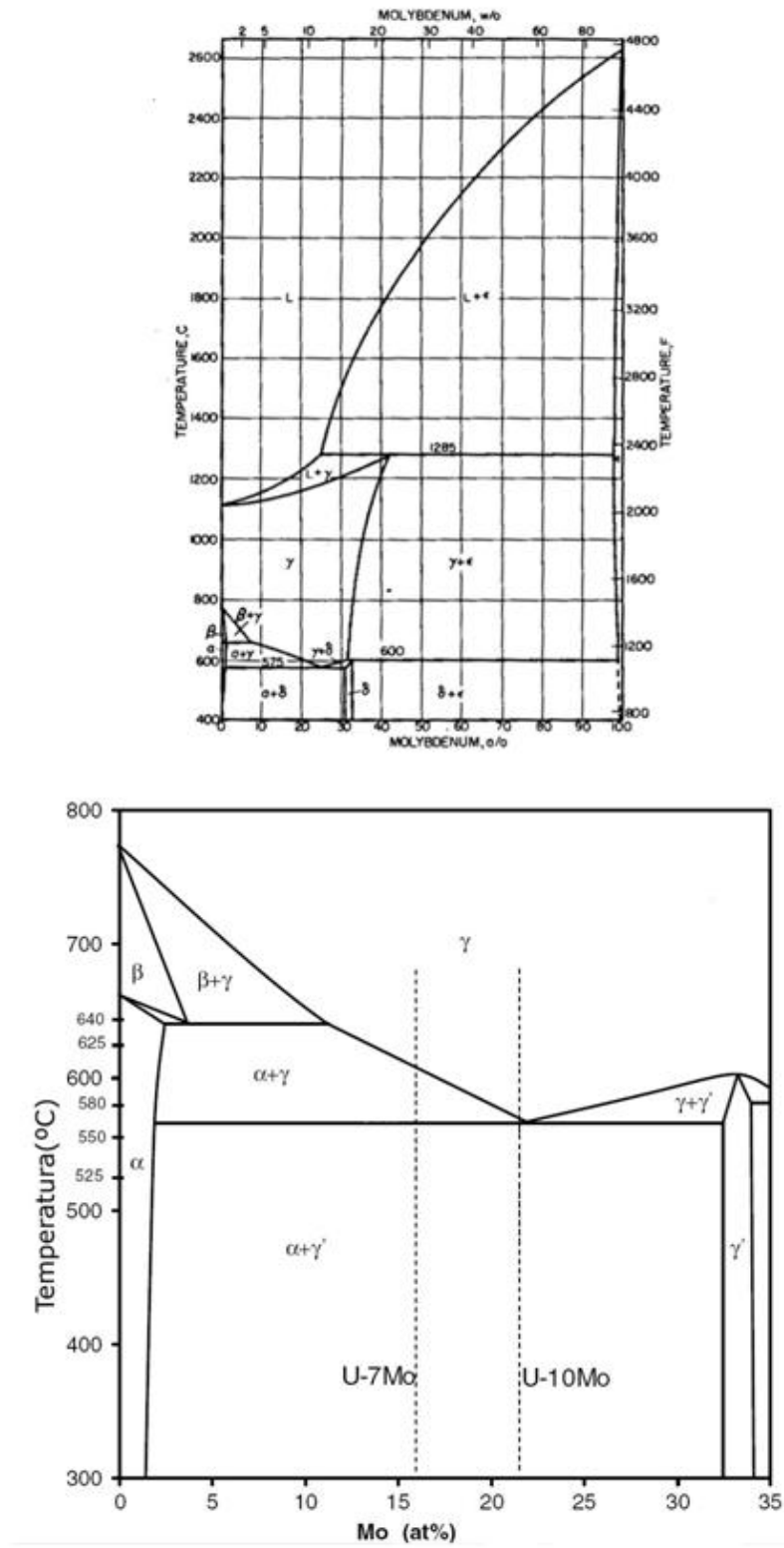


Figura 6. Diagramas U-Mo: completo e detalhe da fase  $\gamma$ .

No entanto, com maior velocidade de transformação, os processos de formação de fases, normalmente, são não-difusionais. A Figura 7 mostra as condições de tempo e temperatura para manutenção da fase  $\gamma$  metaestável, para diferentes composições atômicas da liga U-Mo (26), verificando-se o comportamento de estabilidade da liga U-10%p Mo (= U-22%at Mo).

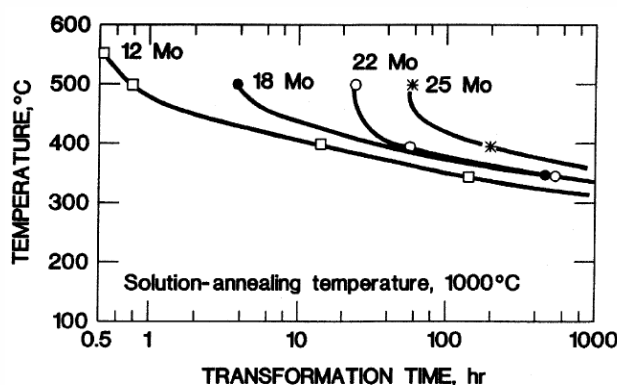


Figura 7. Diagrama de transformação térmica da liga U-Mo, apresentado com as composições em porcentagem atômica. (26)

Ligas de urânio contendo até 4,7% peso Mo, aproximadamente, quando temperadas a partir da fase  $\gamma$ , são chamadas de ligas de "fase  $\alpha$ ", uma vez que as estruturas das fases metaestáveis obtidas são ligeiras variações da rede ortorrômbica do urânio  $\alpha$ . Ligas acima de 4,7% Mo são chamadas de ligas da "fase  $\gamma$ ", pois as estruturas das fases metaestáveis formadas após a têmpera, a partir da fase  $\gamma$ , são variações da rede cúbica de corpo centrado do urânio  $\gamma$ .

O efeito da introdução de átomos de Mo na rede de urânio, conforme explicado por TANGRI (35), descreve que adições crescentes de Mo endurecem o reticulado do urânio de forma progressiva, tornando-o mais resistente ao cisalhamento. O aumento da taxa de resfriamento causa o mesmo efeito.

Como já destacado, o ideal de um material combustível é trabalhar com urânio puro ou, no máximo, em uma região próxima a 100% de U no diagrama binário. Sabe-se que nessas condições, como visto no diagrama U-Mo da Figura 6, haveria somente a fase  $\alpha$ . Como a presença de fase  $\alpha$  leva ao inchamento nos combustíveis, deve-se, portanto, evitar a formação dessa fase na liga U-Mo. Para esse fim, deve-se otimizar a quantidade de fase  $\gamma$ , que confere maior estabilidade do combustível e, ao mesmo tempo, evitar a diminuição da densidade da liga, que ocorre com maior quantidade de molibdênio.

Como já relatado, a fase  $\gamma$  tem estrutura cristalina CCC. Essa é a fase mais densa do diagrama e, portanto, a de maior interesse para o projeto do material combustível. Nas faixas de 8 a 10% de adição de Mo, as ligas apresentam um alto poder de estabilização da fase  $\gamma$  e permanecem estáveis, estruturalmente, nas condições usuais dos combustíveis em temperatura operacional nos reatores, o que fica na ordem de 100 a 200°C.

Sabe-se que, quando dois metais estão em contato, uma zona de interação pode se desenvolver, formando-se novas fases e produzindo alterações físico-químicas e, assim, alterando, substancialmente, as propriedades mecânicas das ligas U-Mo (36).

SEONG et al (37) sugeriram que a fase formada para U-10Mo é  $U_3Mo$ , com as características estruturais do grupo espacial P-4m2 (tetragonal 115:  $a=b=4,8305 \text{ \AA}$ ;  $c=3,418 \text{ \AA}$ ). Sugeriu-se um modelo cristalográfico de posicionamento atômico, conforme mostrado na Figura 8.

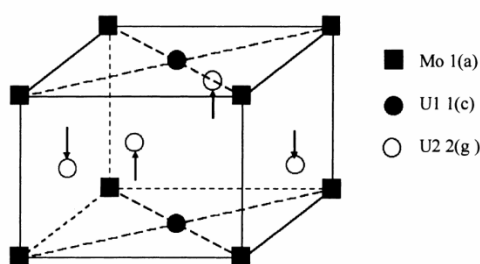


Figura 8. Estrutura molecular da fase ordenada metaestável  $U_3Mo$ , correspondente a U-10Mo. (37).

SINHA, V. P. et al. (38) estudaram ligas U-Mo, contendo 8 a 10%Mo, em relação à retenção da fase  $\gamma$  cúbica. Concluíram que essa fase é mantida, na sua forma metaestável, acima de 8%Mo e enfatizaram que quanto maior o teor de Mo, maior é a extensão da retenção da metaestabilidade dessa fase, confirmando o trabalho anterior de HOFMAN (39). SINHA obteve um difratograma de Raios-X para a liga U-10Mo após laminação a quente a 900°C, apresentado na Figura 9. SINHA sugere, como parâmetro de rede, uma estrutura  $\gamma$  cúbica para essa fase U-10Mo metaestável, com  $3,4141 \text{ \AA}$  e com um volume de reticulado cristalino de  $39,7950 \text{ \AA}^3$ . Verifica-se que há certa discordância sobre a estrutura da fase  $\gamma$  metaestável entre as afirmativas de SEONG, que sugere tetragonal, e as de SINHA, que sugere cúbica simples.

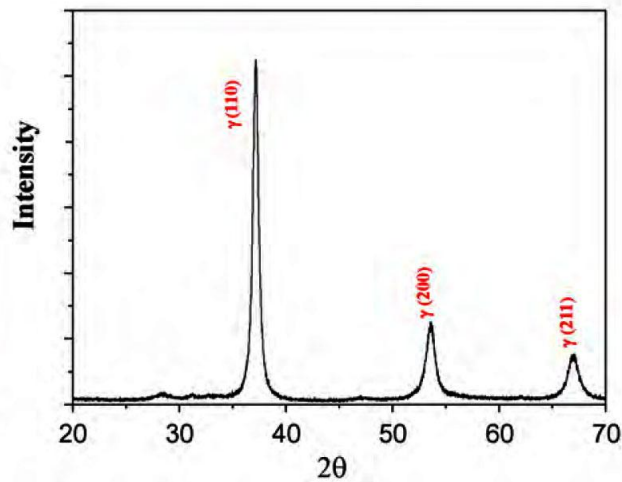


Figura 9. Difratoograma de R-X para a liga U-10Mo, após laminação a quente. (38)

Adicionalmente, SINHA fez estudos de tratamentos de longa duração em 500°C, durante 260h e mostrou que a fase metaestável começa seu processo de transformação da fase metaestável  $\gamma$  cúbica apresentando as fases  $\alpha$ -urânio (ortorrômbica) e  $\gamma$ -U<sub>2</sub>Mo (tetragonal), em conjunto com a fase  $\gamma$  metaestável cúbica. O difratograma de R-X na Figura 10 mostra essa estrutura após tratamento em temperatura abaixo da linha eutetóide da liga U-10Mo, mostrando o aparecimento das fases que compõem essa região de equilíbrio.

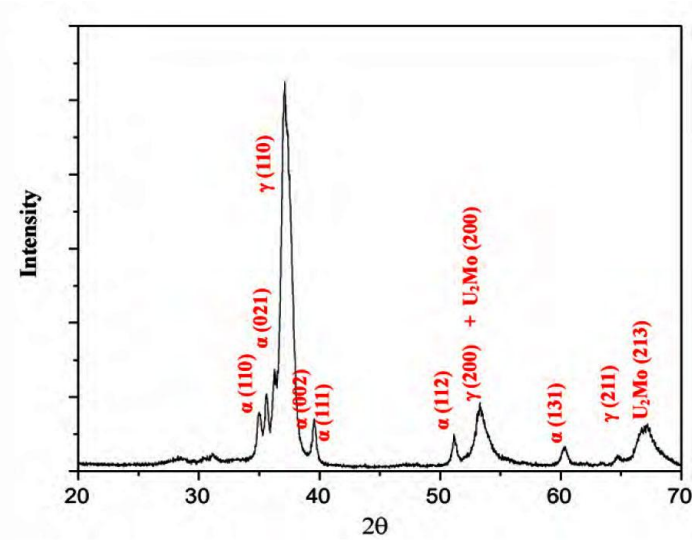


Figura 10. Difratoograma de R-X revelando as fases  $\alpha$ -urânio (ortorrômbica) e  $\gamma$ -U<sub>2</sub>Mo (tetragonal), em conjunto com a fase  $\gamma$  cúbica. (38)

### 3.7. *Interação Química U-Mo/Al*

A liga U-Mo interage quimicamente com o Al sob condições térmicas e, de forma semelhante, sob irradiação. Ela forma um grande número de fases ternárias de Al-U-Mo que causam danos nos elementos combustíveis. Essa interação tem sido o objeto de esforços de pesquisas, pois a camada formada diminui, substancialmente, a condutividade térmica do combustível, o que resulta em um aumento da temperatura no cerne do elemento combustível, levando a uma diminuição acentuada do processo de irradiação neutrônica e de transferência de calor. Essa fenomenologia afeta, substancialmente, a estrutura do combustível em operação inviabilizando, potencialmente, sua continuidade nos reatores de pesquisa, podendo, inclusive, ocorrer acidentes nucleares. Normalmente, tais situações são mais críticas nos reatores de alto fluxo neutrônico, que trabalham com grandes concentrações de urânio no núcleo do combustível.

A avaliação de testes de irradiação de liga U-Mo mostrou resultados significativos quanto ao comportamento sob irradiação. Essa liga mantém sua estrutura cristalina cúbica da fase  $\gamma$ -U, ou seja, como estrutura CCC. Abaixo de 560°C, a estrutura estável do U-Mo é uma mistura de  $\alpha$ -U e fase  $\gamma'$  ( $U_2Mo$ ). Como esta fase  $\gamma$  é metaestável, pode ser mantida durante a fabricação do elemento combustível e, sob irradiação, ela apresenta boa compatibilidade estrutural com a matriz de Al.

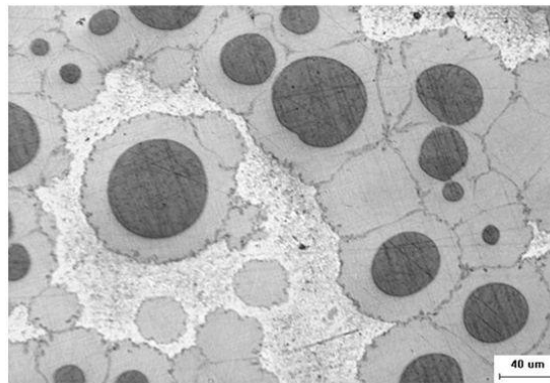
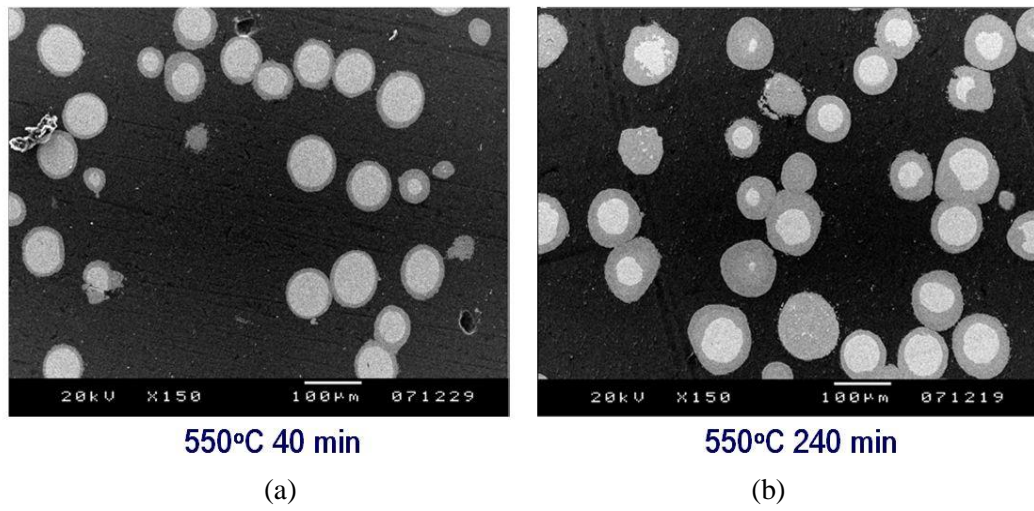
No entanto, ao se estabelecerem as condições térmicas e neutrônicas durante o processo de irradiação, verifica-se a formação de uma camada de compostos de U-Mo/Al que se desenvolve em torno das partículas de U-Mo. Sua presença deteriora o comportamento do combustível porque a sua densidade é inferior à da liga original e, conseqüentemente, o crescimento da camada intermetálica menos densa, provocando um inchamento da placa combustível. Além disso, a condutividade térmica do intermetálico é inferior a aquela do material combustível e a da matriz. Isto provoca um aumento gradual na temperatura da placa, durante a operação de irradiação. Sob irradiação, o efeito de formação da camada de interação é acelerado, devido a uma destruição da estrutura por danos de irradiação. Essa fenomenologia foi verificada nos diversos testes de irradiação do RERTR e, também, através de ensaios térmicos de amostras U-Mo/Al, simulando as condições de irradiação.

As Figura 11 (a, b) e as micrografias de U-10Mo, em dispersão com Al, evidenciam o efeito da interação da liga U-Mo (partículas atomizadas) em matriz de Al, nos testes realizados no KAERI (Coréia do Sul). Verifica-se, na Figura 11(a), que as partículas de tonalidade clara correspondem à liga U-Mo com pó atomizado. A região escura corresponde ao Al da

matriz combustível. A camada de reação de cor cinza formou-se entre a liga U-Mo e o Al da matriz, com o tratamento térmico de 550°C, durante 40 min. Na Figura 11(b), foi verificado que o aumento do tempo de aquecimento para 240 min promoveu um aumento da interação química, chegando, inclusive, a consumir, completamente, as partículas da liga U-Mo. A Figura 11(c) mostra a microestrutura do combustível após a irradiação neutrônica, feita no reator HANARO, Coreia do Sul, com um burnup de 50%. Nesse caso, revela-se o efeito da interação química do Al com a liga U-Mo, sob irradiação. O fato está diretamente ligado ao que a literatura registra (9 e 40) como interatividade química do Al com as ligas U-Mo. Esse efeito forma uma zona de compostos intermediários que surgem em altas temperaturas, sob fluxos neutrônicos. A Figura 12 mostra os perfis de concentração de U-10Mo, com relação à difusão do Al. Podem-se ver as camadas intermediárias de reação ocorridas no par U-Mo/Al, após tratamento térmico. Na Figura 13, é mostrado o diagrama de fase de interação do U e Al apresentando os compostos intermetálicos  $UAl_2$ ,  $UAl_3$ ,  $UAl_4$ (9). Na Figura 14, apresenta-se um diagrama ternário U-Mo-Al em que se mostram as possibilidades de compostos que a liga U-Mo/Al pode gerar (41).

As fases que têm sido observadas com maior frequência no sistema UMo/Al são  $(U,Mo)Al_2$ ,  $(U,Mo)Al_3$  e  $(U,Mo)Al_4$  (10,38).





**Figura 11. Efeito da interação química UMo-Al com tratamento térmico a 550°C. (a) tratamento por 40 min; (b) tratamento por 240 min.; (c) efeito da interação química U Mo-Al com irradiação neutrônica, no reator HANARO (Coreia do Sul). (41)**

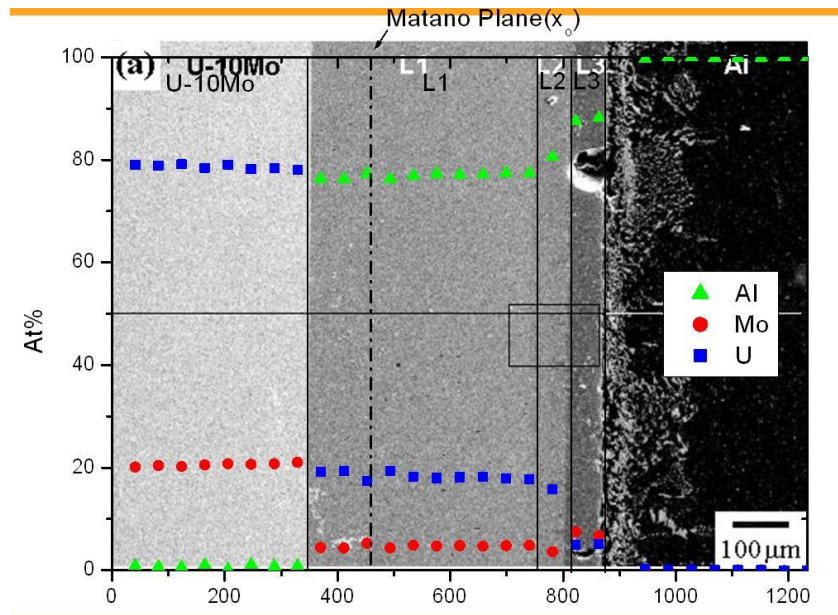


Figura 12. Efeito de interdifusão em par U-Mo + Al, após tratamento térmico medido por MEV+EDAX. (41)

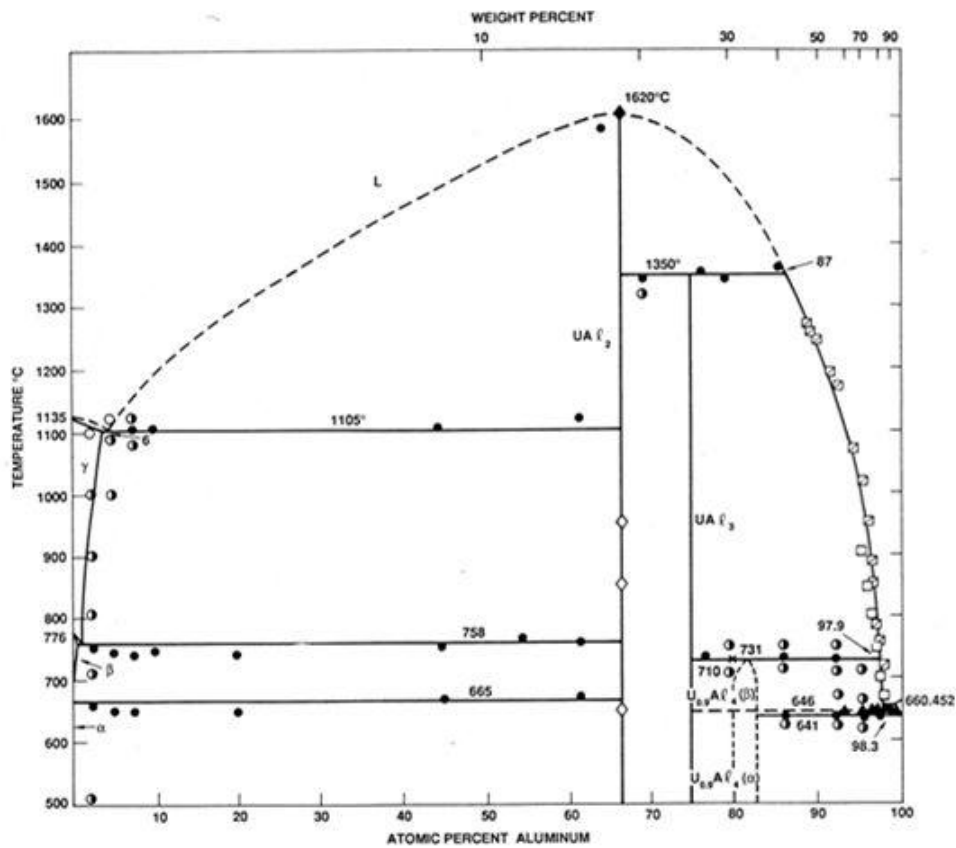


Figura 13. Diagrama de fases U-Al. (9)

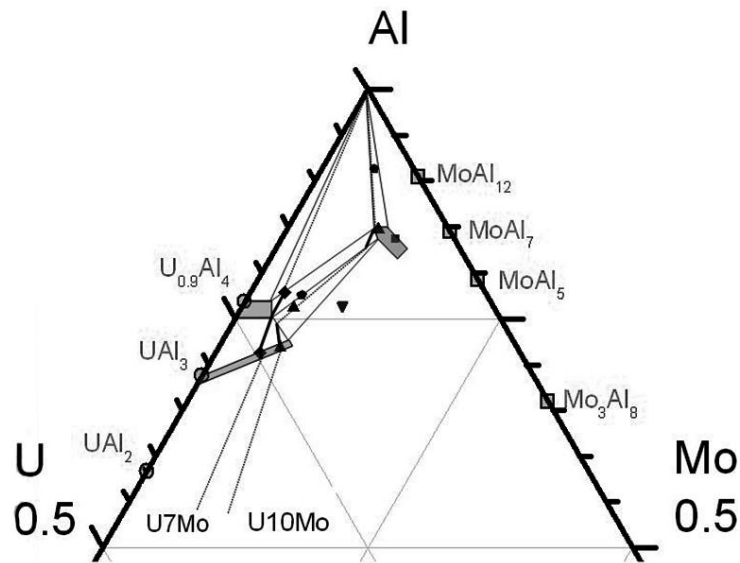


Figura 14. Diagrama ternário U-Mo-Al. (9)

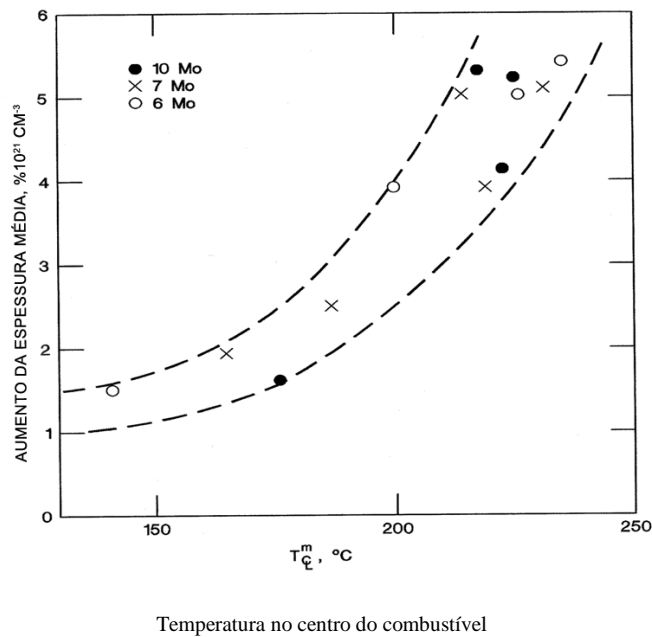
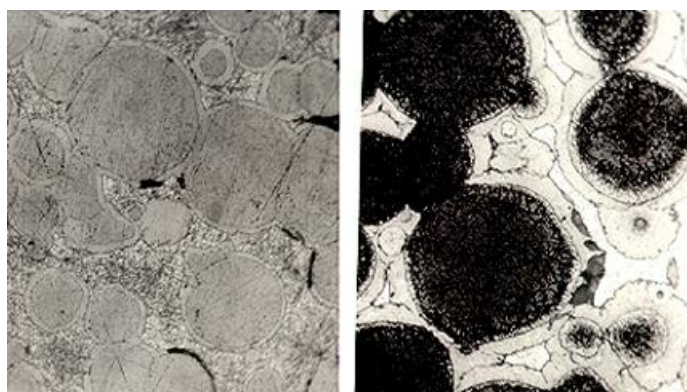


Figura 15. Aumento médio de espessura (%) do núcleo combustível, normalizado para 1021 fissões/cm<sup>3</sup>, em função da temperatura central do cerne combustível. (39)

Resultados do exame de pós-irradiação dos combustíveis à dispersão com alta densidade, testados no RERTR-3, sob temperaturas maiores de irradiação (até ~ 250<sup>0</sup>C), revelaram as bases fenomenológicas das interações químicas no sistema U-Mo/Al (42). Esses experimentos utilizaram ligas U-Mo com 6-10% Mo, bem como algumas ligas ternárias 6%Mo-1,7%Os e 6%Mo-0,8%Ru, em diferentes temperaturas. Após atingir a taxa de queima de

aproximadamente 40%, as microestruturas foram analisadas e notou-se que havia uma forte dependência do inchamento à temperatura imposta ao combustível U-Mo, em matriz de alumínio. Tal dependência, no entanto, não foi devida à composição da liga binária de U-Mo, conforme mostra a Figura 15, mas, a outras causas. Mostrou-se que há dois efeitos da irradiação que induzem ao inchamento, agindo individual ou conjuntamente e que, potencialmente, seriam responsáveis pela dependência da temperatura observada do inchamento. Um desses efeitos é a formação de gases de fissão oriundos da liga U-Mo<sup>5</sup>. O outro seria devido a um volume maior de produtos de fissão com densidade menor. Essas fases são os produtos resultantes da interação U-Mo/Al, induzidas pela irradiação neutrônica.

A análise de micrografia da amostra com U-10Mo é mostrada abaixo, na Figura 16. Microestruturas na porção central do cerne combustível, mostrando o efeito da temperatura de irradiação. (39), com a formação da camada de interação que leva, potencialmente, à alteração estrutural, causando inchamento nas placas combustíveis.



U-10Mo a 175<sup>0</sup>C (400 x) – U-10Mo a 217<sup>0</sup>C

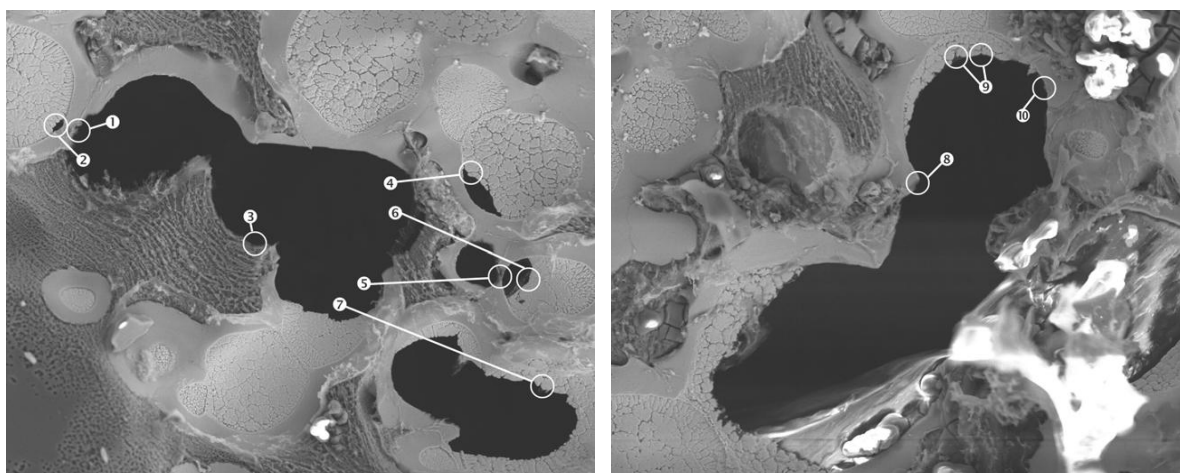
**Figura 16. Microestruturas na porção central do cerne combustível, mostrando o efeito da temperatura de irradiação. (39)**

Pode-se, ainda, constatar na Figura 16 que um aumento da temperatura (cerca de 42°C) no cerne combustível, com um mesmo nível de queima, eleva consideravelmente a espessura das zonas de interação química na liga U-10Mo. Pequenas bolhas (pontos pretos na Figura 16) são resultantes do acúmulo de produtos gasosos de fissão, que ocorrem nas regiões intersticiais do material combustível. Percebe-se, também, que o aumento na densidade das bolhas deve-se, exclusivamente, ao aumento de queima, não sendo observada qualquer dependência entre a temperatura e o aumento do volume dos gases de fissão gerados.

<sup>5</sup> O inchaço devido aos produtos de fissão sólidos pode ser considerado atômico.

Constata-se, assim, que a dependência do inchamento da placa combustível à temperatura deve-se, majoritariamente, à geração de fases de interação química entre o composto combustível (U-10Mo) e sua matriz metálica (Al), ocorrida devido à interdifusão promovida pela irradiação neutrônica.

Adicionalmente, o trabalho de BERGHE et al (43), fundamentado em testes de irradiação (*FUTURE*) do programa Francês do combustível U-Mo, lançado em 1999, realizou várias irradiações de placas de U-7Mo com grau de enriquecimento de 19,8% em  $U^{235}$  e com cargas em dispersão de até  $8,5 \text{ g/cm}^3$ , fato considerado como uma prova de que combustíveis U-Mo, em dispersão de alumínio, não são estáveis sob irradiação nas temperaturas de operação. A análise micro-estrutural dessa liga através de microscopia eletrônica de transmissão, após testes de irradiação, revelou forte interação química do U-Mo/Al, conforme apresentado na Figura 17. Demonstrou-se que as estruturas se tornam amorfas sob irradiação e formam vazios ocupados por bolhas de gás, levando ao inchamento nas placas de combustível.



**Figura 17.** Microscopia eletrônica de varredura, posições: (1, 5, 8, 10) interação UMo-Al; (2, 4, 6, 7,9) UMo, (3) Matriz Al; (8) região amorfa. (43)

Em alguns trabalhos (44), com o objetivo de se reduzir a reação entre o U-Mo e Al, outras ligas ternárias U-Mo-X e binárias Al-X têm sido estudadas. Com base em testes preliminares antes da irradiação, a eficácia da adição de elementos como Si, Al e Zr na liga de U-7Mo foi investigada, com a finalidade de se conhecer a estabilidade da fase  $\gamma$  e o comportamento da interação química. Foi observado (45) que a adição de uma pequena quantidade em peso de Si ( $\sim 0,2\%$ ) melhora a estabilidade da fase  $\gamma$  em U-7Mo de forma significativa.

Como já mencionado, outra maneira de se resolver o problema da interação seria o desenvolvimento do combustível U-Mo monolítico, quando tem sido relatado um comportamento muito estável nas condições de irradiação, com uma fina camada de interação (46), propiciando trabalhar com densidade máxima de urânio no cerne do combustível, na faixa da obtenção da liga.

Com a finalidade de se obter informações sobre o sistema U-Mo/Al e determinar os parâmetros físicos envolvidos, alguns trabalhos foram realizados com experimentos de contato plano do par metálico liga combustível com matriz de Al (47). Uma das técnicas laboratoriais, habitualmente, empregadas consiste em pressionar as amostras de U-Mo com ligas de Al, para formarem pares de interdifusão. Esses pares de interdifusão são submetidos a tratamentos térmicos sob temperaturas de fabricação e de operação dos combustíveis nucleares (de 100 a 600<sup>0</sup>C), em intervalos progressivos de tempo, simulando o tempo de criticidade no reator. Esses experimentos são denominados “*out-of-pile*”. A zona de reação é, então, analisada para determinar seu crescimento progressivo e a composição das ligas ternárias formadas.

MAZAUDIER et al (8) relataram que existem dificuldades para se criarem barreiras físico-químicas que minimizem a interação química entre U-Mo e Al. As principais razões dessa dificuldade são:

1. Em temperaturas inferiores a 565<sup>0</sup>C, a fase  $\gamma$  no sistema U-Mo sofre a transformação metaestável  $\gamma\text{-UMo} \rightarrow \alpha\text{-U} + \gamma\text{-UMo}$  ou  $\gamma$ , a decomposição eutetóide-U-Mo  $\rightarrow \alpha\text{-U} + \text{U}_2\text{Mo}$  ( $\gamma'$ ). Assim, o tempo de tratamento das amostras dos pares de difusão deve ser bem observado em relação à interação da fase  $\gamma$ -U-Mo, que forma pares de difusão com Al;
2. O intervalo de temperatura em que esses pares foram investigados (440-600<sup>0</sup>C) está perto do ponto de fusão do Al e pode levar a uma deformação plástica do Al dos pares de difusão;
3. A termodinâmica do U-Mo/Al em um sistema ternário é, ainda, um processo de investigação científica em andamento.

Alguns estudos de ligas binárias de urânio, abordando a difusão em pares de Al, foram realizados na década de sessenta. Nesse sistema,  $\text{UAl}_3$  é a fase observada na temperatura de difusão e Al é a fase que se desloca dentro do sistema.



MIRANDOU et al. (48) estudaram a interação entre U-7Mo e Al a 580°C, em atmosfera de alta pureza de ar. Utilizaram tempos de tratamento de até 4 h, que foram escolhidos para evitar a decomposição da fase  $\gamma$ -U-Mo. Eles relataram que a zona de interação que atingiu a espessura 175  $\mu\text{m}$ , após 4 h de aquecimento, era composta por três camadas: a partir de U-Mo ao Al, uma primeira camada L1 (contendo 3,4 at%Mo e 19,6% menos % U), uma segunda L2 (camada contendo 2,6 at. Mo e 15,1% menos U%) e L3, uma camada muito fina ( $e \approx 1 \mu\text{m}$ ), perto do Al, cuja composição não foi determinada. Os compostos que constituem ambas as camadas, L1 e L2, foram identificados como (U, Mo) Al<sub>3</sub>, (U, Mo) Al<sub>4</sub> e UMo<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>, mas, não foram fornecidos maiores detalhes sobre a constituição de cada camada. Quando a liga U-7Mo foi usada em composição não homogênea, durante a decomposição da fase  $\gamma$ -UMo, ocorreu um aumento considerável da camada de reação (~700  $\mu\text{m}$ , após 4 h em temperatura de tratamento). A camada de interação foi considerada uma mistura indeterminada de fases (U,Mo)Al<sub>3</sub> e U<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Al<sub>43</sub>. Embora ocorra a fase UAl<sub>4</sub>, constata-se a presença de (U,Mo)Al<sub>3</sub> e (U,Mo). Muitas vezes, assume-se no sistema U-Mo/Al a co-participação do Mo, mas, essa participação do Mo em UAl<sub>3</sub> e UAl<sub>4</sub> não tem sido bem detalhada. Isto significa que se UAl<sub>3</sub> e UAl<sub>4</sub> são compostos estequiométricos, em seguida, camadas L1 e L2 podem ser compostas por mais de uma fase. Assim, fica a questão a esclarecer: se as camadas L1 e L2 são monofásicas ou não.

PARK et al (49) relataram experiências de difusão U-7Mo/Al realizada em vácuo, a 580 e 600°C. As camadas de reação são regulares e esses autores afirmam que a espessura total a 580°C (145  $\mu\text{m}$  após 5 h de aquecimento) é menor do que a obtida por MIRANDOU et al (48). A relação Al/(U + Mo) aumenta ao longo da camada de interação dentro da fase  $\gamma$ -UMo, até chegar à interface U-Mo/Al.

RYU et al (50) realizaram experimentos de difusão de U-10-Mo/Al a 550°C, por 5 e 40 h, em vácuo. Os autores relataram, praticamente, as mesmas conclusões sobre a morfologia das três camadas descritas anteriormente. No entanto, a espessura total da zona de interação, após 5 h de aquecimento ( $e \approx 540 \mu\text{m}$ ), é muito maior do que a obtida por MIRANDOU (48) ( $e \approx 175 \mu\text{m}$ ) e por PARK (49) (145  $\mu\text{m}$ ), em temperatura mais elevada (580 °C). Ainda nesse trabalho, RYU (50) estudou, também, o tratamento térmico de combustível atomizado disperso em alumínio (U-10Mo/Al). Entre 500 e 550°C, a camada de reação é dividida em duas camadas: uma interna (próxima a U-Mo), semelhante ao (U, Mo) Al<sub>3</sub> e uma camada externa, rotulada (U, Mo) Al<sub>4,4</sub>. Calculou-se a energia de ativação global de

cerca de  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Esta energia de ativação é, substancialmente, maior do que o processo de interdifusão no sistema U/Al binário ( $60\text{-}80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

MAZAUDIER et al (8) sugerem que, em todos estes estudos, nem a estrutura fina da zona de interação (distribuição espacial), nem a dinâmica do sistema e do caminho de difusão estão ainda bem descritos. No entanto, os trabalhos de RYU (50) e MIRANDOU (48) foram importantes para delinear as condições de tratamento de pares de interdifusão U-Mo/Al.

Por um lado, RYU et al (50) simularam uma linha de estudos baseada em tratamento térmico do crescimento da camada de interação na liga U-10Mo/Al em combustíveis em dispersão, verificando que a taxa de crescimento destas camadas teve a energia de ativação para o constituinte  $\text{UAl}_3$  como  $277\text{-}316 \text{ kJ / mol}$ . A estrutura da fase  $\text{UAl}_3$  foi caracterizada como uma fase predominante durante os tratamentos de  $550^\circ \text{ C}$ , durante 40h. O estudo de interdifusão demonstrou a existência de três níveis de extensão da camada de interação, a partir do plano de contato dos dois componentes: Al e a liga U-10Mo. A camada L1 tinha uma profundidade de  $\sim 500 \mu\text{m}$ , exibindo  $\text{UAl}_3$  (77,5%at Al) como a mais estruturada, com mais de  $> 400 \mu\text{m}$  de extensão dentro da liga U-10Mo. Perto da região de contato, surgem duas outras camadas L2( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) com 81,6 at% Al ( $\text{UAl}_4$ ) e L3, junto à linha de contato ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ), com 88,3at% Al.

MIRANDOU (48) estudou tratamentos térmicos a  $580^\circ \text{ C}$ , em pares de U-7Mo/Al, utilizando microscopia óptica e eletrônica de varredura. A interdifusão térmica a  $580^\circ \text{ C}$  promoveu a formação de  $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_3$  e  $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_4$ , como produtos da reação. Observou-se, também, uma camada muito fina perto da linha de contato como sendo  $\text{Al}_{20}\text{UMo}_2$ , sugerindo ser a fase de contato (terceira camada) do trabalho de RYU et al (50), comentado acima. Foi sugerido, utilizando difração de raios X, que durante a decomposição de  $\gamma(\text{U},\text{Mo})$  surgiram várias fases na camada de reação como sendo  $(\text{U},\text{Mo})\text{Al}_3$ ,  $\text{U}_6\text{Mo}_4\text{Al}_{43}$ ,  $\gamma(\text{U},\text{Mo})$  e  $\alpha(\text{U})$ . Como MIRANDOU et al (48) estudaram pares U-7Mo/Al-6061 e U-7Mo/Al-A356 a  $550^\circ \text{ C}$  e  $340^\circ \text{ C}$ , foi confirmada a presença de fases de Si ( $\text{U}_3\text{Si}_5$ ) na camada de interdifusão, silício esse proveniente da matriz de alumínio. As profundidades da camada de interação química nesses trabalhos apenas desenvolveram alguns micrômetros. Essa restrição ao maior desenvolvimento dessa camada foi alegada ser causada pelo silício, que abaixou substancialmente a difusão de Al na liga U-Mo. Dessa forma, o silício passou



a ser cogitado como um potencial elemento de liga necessário, não só para a liga U-Mo, mas, também, nas ligas de alumínio utilizadas para matriz dos elementos combustíveis.

### ***3.8. Efeito da Interação Química na Condutividade Térmica***

Os estudos de análise da interdifusão térmica feitas no KAERI, Coreia (51) permitiram que se obtivessem informações sobre o comportamento dos combustíveis à base de dispersão U-Mo, simulando-se o processo de irradiação, bem como, forneceram dados de calor específico, densidade e estimativa dentro do processo de interação U-Mo-Al. Esses experimentos foram feitos em faixas de temperaturas de ambiente até 500<sup>0</sup>C, utilizando quantidades de molibdênio de 6% a 10% em peso, com frações volumétricas de pó de U-Mo, disperso em Al, com volumes de 10 a 50%. Eles mostraram que a condutividade térmica do conjunto aumenta com a temperatura, mas, que a condutividade cai com o aumento do percentual de U-Mo na dispersão e com o tempo de tratamento. Conseqüentemente, afastando-se, substancialmente, da condutividade da matriz de Al. No entanto, a diminuição mais sensível da condutividade é devida à reação das partículas do combustível U-Mo com o Al da matriz, formando prováveis compostos de (U, Mo)Al<sub>x</sub> em que 2 ≤ x ≤ 4. Esses produtos de reação atuam como isolantes térmicos que induzem à expansão volumétrica e degradação das placas combustíveis em operação.

No estudo de propriedades físicas relacionadas à interação química entre combustível e matriz, pode-se explicar o aparecimento de poros na matriz e placas de Al, com conseqüente expansão volumétrica das mesmas. Essa porosidade é causada pela maior difusividade dos átomos Al da matriz para o interior das partículas de combustível U-Mo, uma vez que o U e o Mo da partícula combustível, por terem menores difusividades, não ocupam as lacunas deixadas pelo Al (efeito Kirkendall).

Os estudos realizados no KAERI, (Coreia do Sul), (51) nas temperaturas da ordem de 500<sup>0</sup>C, obtiveram a energia de ativação para crescimento da camada de interação U-Mo / Al como sendo  $Q = 316 \text{ kJ / mol}$ . Segundo o mesmo trabalho, este valor é maior do que o observado no sistema U<sub>3</sub>Si/Al ( $Q = 220 \text{ kJ / mol}$ ), utilizado em muitos reatores de pesquisa; portanto, neste caso, o processo de difusão pode ocorrer em temperaturas mais baixas. Assim, o sistema U-Mo/Al, por ser menos susceptível a estas reações (maior energia de ativação), possui esta vantagem adicional de não apresentar reação ou baixa taxa de reação, mesmo em altas temperaturas, se comparadas com o sistema U-Si-Al.

### 3.9. *Cominuição da liga U-Mo*

A liga U-Mo é de difícil cominuição devido à sua alta ductilidade (52). Os combustíveis do tipo placa MTR utilizam a produção de um conjunto tipo sanduíche entre placas de alumínio, contendo no centro um briquete prensado de pós do material combustível com pó de Al. Esse conjunto já foi comentado anteriormente e sumarizado na Figura 4. Portanto, há necessidade de se processar a liga fundida de U-Mo na forma de pó, para ser misturado com o Al e assim se produzir o briquete U-Mo-Al na forma desejada.

Há diversas possibilidades de se produzirem pós de U-Mo. As formas mais cogitadas, tecnologicamente, são a trituração/usinagem mecânica, moagem, atomização e hidratação/dehidratação.

Na literatura (52), faz-se comparação entre as diversas técnicas de produção de pós LEU U-Mo. Sendo a forma de pó mais conveniente para a fabricação das placas, as características mais importantes a serem analisadas são o tamanho médio da partícula, sua distribuição granulométrica, forma geométrica e homogeneização da mistura com o alumínio da matriz.

#### *Técnicas de cominuição da liga U-Mo.*

Dentre as técnicas para se produzir pós de U-Mo, as mais importantes são:

1. A trituração mecânica é um dos métodos mais simples. Tem baixos custos devido à fácil disponibilidade de equipamentos. Consiste no uso de uma lixa para retirar cavacos da liga, até a obtenção do pó. O pó apresenta forma de agulhas com dimensões maiores do que obtidas pelos demais métodos, levando-se com isso a altas taxas de rejeição. Outras desvantagens são o alto potencial de contaminação, a baixa produção do pó e a grande taxa de deformação introduzida no material resultante. Pelo fato da partícula sofrer muitas deformações durante o processo, a densidade de discordância é alta, aumentando o número de regiões com potenciais sítios para a nucleação e crescimento de bolhas de gás, durante a irradiação.
2. A moagem criogênica baseia-se na temperatura de transição dútil-frágil, tornando a LEU U-Mo frágil à baixa temperatura e facilitando o processo de cominuição. Dessa forma, se fragmentaria o lingote e os pedaços por trituração, em pós mais finos. A refrigeração do sistema é feita com argônio líquido e o moinho contém bolas de aço em tamboramento. O material bruto pôde ser cominuído, mas, em pequena escala produtiva, além da maior dificuldade em redução de tamanho, mesmo após vá-

rios ciclos. A forma obtida do pó foi na forma de flocos. Obteve-se, também, alto índice de contaminação, o que produziu níveis indesejáveis de rejeição para um material de uso nuclear.

3. O processo de hidratação-dehidratação é usado desde 1950 como um bom método para produção de pós-metálicos finos (diâmetros abaixo de 38  $\mu\text{m}$ ). Inicia-se o processo aquecendo o lingote com a liga de U em atmosfera de  $\text{H}_2$ . Em temperaturas moderadas ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), o U reage com  $\text{H}_2$  formando  $\text{UH}_3$ , que tem menor densidade que o U metálico (10,9 para 19  $\text{g/cm}^3$ ), promovendo um descascamento na superfície do lingote, como hidreto e na forma de pó. Após a hidratação total, o  $\text{UH}_3$  é reduzido a U sob vácuo e aquecimento. O hidrogênio, vagorosamente, dissocia-se do hidreto, deixando somente a liga de urânio na forma de pó. A reação de formação do hidreto é:



Em todo o processo, o pó é encapsulado em um forno tubular, sob atmosfera controlada. O tempo de duração da reação pode variar com a composição da liga e com a área superficial. A sua principal desvantagem é a produção de partículas com diâmetro menor que o desejável. No IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), há disponibilidade técnica para se produzir pó de UMo via hidratação-dehidratação (53).

4. A atomização consiste na introdução de uma corrente líquida do metal ou liga no interior de uma câmara, sobre um disco rotativo que a espalha pela câmara. Durante o seu trajeto de vôo, a gotícula da liga é solidificada na forma esférica, formando o pó atomizado. Utiliza-se comercialmente, também, a atomização com dois fluidos, onde uma corrente em queda do metal fundido é forçada sobre uma corrente de gás ou água em alta pressão. As câmaras, em geral, apresentam grandes dimensões, para que o pó se solidifique antes de entrar em contato com as suas paredes. Este processo apresenta, como desvantagem principal, a formação de pós-finos e, devido à regularidade na forma, há maior escoabilidade do mesmo, gerando, portanto, problemas freqüentes de segregação. O U-Mo tem sido fabricado pelo KAERI (Coreia) por meio de atomização e tem sido a forma mais bem aceita para a futura produção industrial de U-Mo, como tem sido revelado na literatura sobre resultados de irradiação (54).

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Com a finalidade de se analisar o processo de interdifusão micro-estrutural na liga U-10Mo/AA1050, em condições controladas de tempo e temperatura, foram necessários alguns importantes desenvolvimentos preliminares, já que os materiais desse trabalho são de difícil acesso comercial. Primeiramente, procedeu-se à obtenção de urânio metálico natural por meios próprios, seguido da fusão da liga U-10Mo para, então, se preparar os pares de interdifusão em matriz de AA1050. Os tratamentos térmicos dos pares de interdifusão U-10Mo/AA150 utilizaram temperaturas pré-estabelecidas, de forma a simular condições de fabricação e de bombardeamento neutrônico no reator nuclear. Para se analisar as regiões micro-estruturais de interdifusão U-Mo/AA1050, utilizaram-se análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV equipado com EDS) e análises de difração de RX das amostras de interdifusão.

### 4.1. *Materiais*

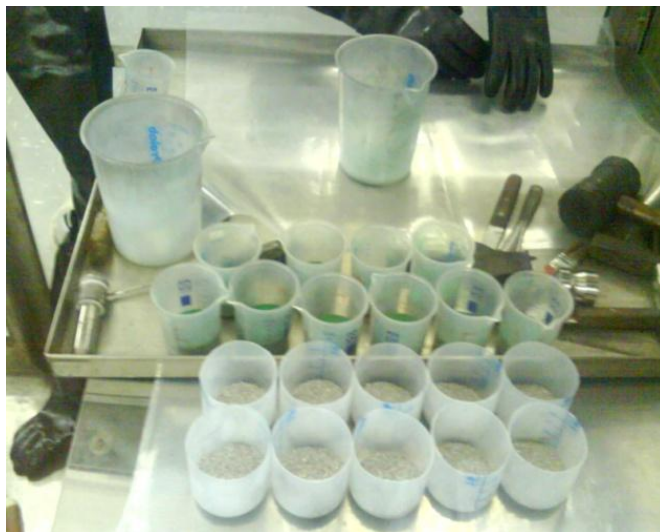
#### *Urânio metálico*

O urânio metálico foi obtido no Laboratório de Ligas Especiais do Centro de Combustível Nuclear do IPEN (CCL/CCN – IPEN/CNEN). Esse material foi produzido pelo processo IPEN de redução metalotérmica com Mg a partir do  $UF_4$ , conforme relatado no item 2.3.

Para composição da carga de redução, o  $UF_4$  foi obtido do setor de processos químicos do centro do combustível nuclear do IPEN (CCR/CCN/IPEN).

O magnésio metálico foi adquirido de Alfa Aesar, com a granulometria na faixa de 12-50 mesh, com densidade de  $1,74 \text{ g/cm}^3$  e pureza de 99,8%.

Para preparação da massa de redução, utilizou-se uma carga padrão de reagentes em  $1815 \pm 5 \text{ g}$  da mistura  $UF_4 + Mg$  ( $1540 \pm 1 \text{ g}$  de  $UF_4$ ), contendo 15% de excesso de Mg, além do estequiométrico. No interior de uma caixa de luvas, procedeu-se, manualmente, à homogeneização da carga  $UF_4 + Mg$ , o que foi realizado com um carregamento em 10 estratificações homogeneizadas individualmente, como pode ser visto nas Figura 18 e Figura 19.



**Figura 18. Detalhe alíquotas de  $UF_4$  (pó verde)+Mg (grãos prateados).**



**Figura 19. Detalhe mistura  $UF_4$ (pó verde)+Mg(grãos prateados).**



**Figura 20. Detalhe do cadinho de grafite contendo a mistura  $UF_4$ +Mg.**

Esses reagentes da reação foram colocados em um cadinho de grafite projetado conforme mostra a Figura 20. O cadinho é fabricado de grafite com alta resistência mecânica, devidamente usinado para uma produção de massa segura nuclear de urânio, em torno de 1000g. Esse cadinho foi concebido para suportar o impacto momentâneo da reação metalotérmica, bem como os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento, sem desgastes excessivos.

O cadinho já carregado e fechado foi inserido em um reator metálico (também denominado bomba de redução), que é um vaso cilíndrico de aço inoxidável (AISI 310), permitindo a fluxagem de argônio durante o processo de reação. Conforme mostrado na Figura 21, o conjunto cadinho+reator foi posicionado em forno do tipo poço resistivo, com quatro zonas programáveis, com possibilidade de se elevar à temperatura de até 1200<sup>0</sup>C. O fluxo de argônio de 1L/min foi contínuo no interior do reator, a uma pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>.



**Figura 21. Reator de redução, posicionamento em forno poço.**

O conjunto de redução, ilustrado esquematicamente na Figura 22, foi aquecido até uma temperatura de 620<sup>0</sup>C. Nesse patamar de temperatura, ocorreu a ignição da reação. O tempo total de aquecimento e espera de ignição foi de cerca de 180 minutos.

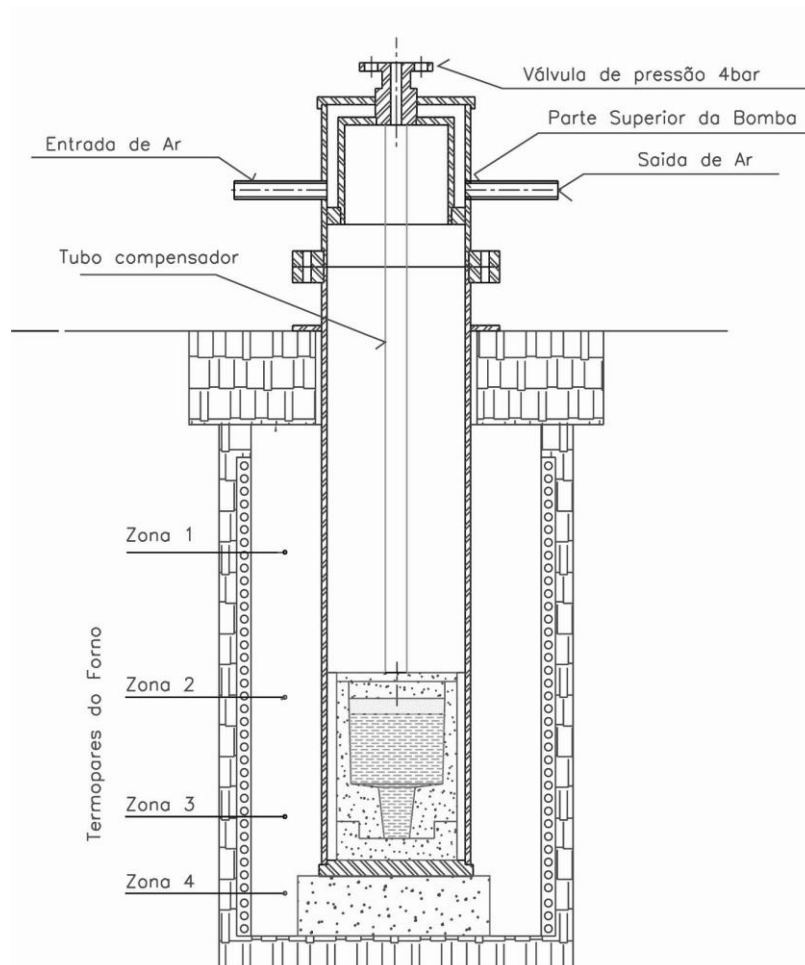


Figura 22. Ilustração do conjunto de redução, posicionado no forno de redução.

A reação magnesiotérmica do  $\text{UF}_4$  com o Mg exotérmico produz uma intensa liberação de calor. Esta reação, além de produzir urânio metálico (p.f.  $1130^\circ\text{C}$ ) e escória de  $\text{MgF}_2$  (p.f.  $1280^\circ\text{C}$ ) na forma líquida, produz uma separação dos produtos de reação de forma bem distinta, mostrando que a temperatura no interior do cadinho atinge níveis em torno de  $1500^\circ\text{C}$ , conferindo, assim, grande escoabilidade dos produtos líquidos para o fundo do cadinho. Essa reação tem um tempo presumível de 800ms, entre a ignição e o depósito final, conforme avaliado por meio de ondas sonoras, medidas por acelerômetro.

Após a reação, aguardou-se 10 minutos para a solidificação dos produtos de reação no interior do cadinho. Então, o forno poço foi desligado e o reator foi içado para fora do forno, aguardando-se 16 horas para a sua abertura.

A desmontagem do conjunto de redução foi realizada em uma caixa de luvas. Extraíram-se as tampas do topo e do fundo do cadinho, retirou-se o lingote de urânio metálico e separou-

se a escoria de  $MgF_2$ , por limpeza mecânica. As Figura 23a e 23b apresentam o conjunto urânio + escória, conforme saído do cadinho, e a peça de urânio metálico produzido.

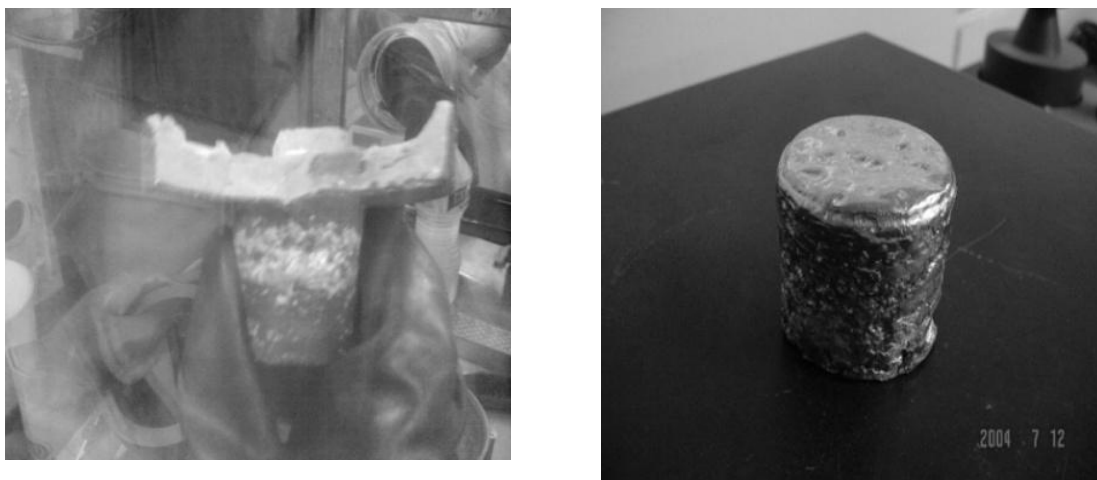


Figura 23 (a) - Urânio+Escoria ( $MgF_2$ ) - (b) Lingote de urânio metálico.

O lingote de urânio natural foi decapado em ácido nítrico 65% e a massa final obtida foi de 970g. Para se retirar as amostras de caracterização do urânio, realizou-se a retirada de uma seção do lingote em uma cortadora de disco diamantado (Figura 24).

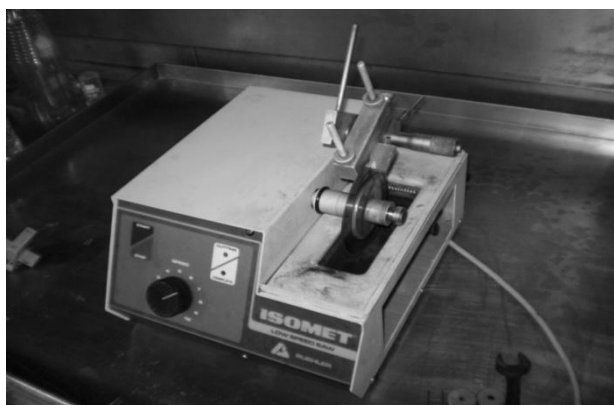


Figura 24. Cortadora de disco diamantado para urânio e suas ligas.

As amostras foram encaminhadas para caracterização química no Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN (CQMA/IPEN), em ensaios de: urânio total (amostra UPL), impurezas metálicas (amostra UPL) e carbono(amostra UB).

### ***Liga U-10Mo***

A liga combustível U-10Mo foi produzida no Laboratório de Ligas Especiais do Centro do Combustível Nuclear do IPEN (CCL/CCN/IPEN), onde se utilizou todo o urânio metálico natural produzido (970g), com a quantidade estequiométrica (10% em peso) de cilindros de



Mo (adquirido comercialmente de Alfa Aesar, Lote=H07R38, Stock=42361, densidade de  $10,23 \text{ g/cm}^3$ , na forma de cilindros de  $3,175 \times 3,175 \text{ mm}$ , com a pureza de 99,95%).

A mistura (U + Mo) foi carregada em um cadinho refratário de zircônia, estabilizado com magnésia, com capacidade de 479 ml e contendo 94,6% de  $\text{ZrO}_2$  e 2,7% de MgO. O processo de fusão da liga de U-10Mo está detalhado na sequência mostrada na Figura 25. A fusão foi realizada em um forno de indução (ELATEC de 15KW). Antes da indução da carga, houve a necessidade de 3-ciclos de vácuo, seguidos de purga de argônio (pureza 4.8), variando a pressão de  $2.6 \times 10^{-3}$  mbar (vácuo máximo) para  $2.0 \times 10^2$  mbar (argônio). Esta pressão final de argônio foi utilizada durante a fusão por indução da carga. O ciclo de aquecimento, utilizado no forno de indução, seguiu a programação da Tabela 1, até total homogeneização dos constituintes da carga.

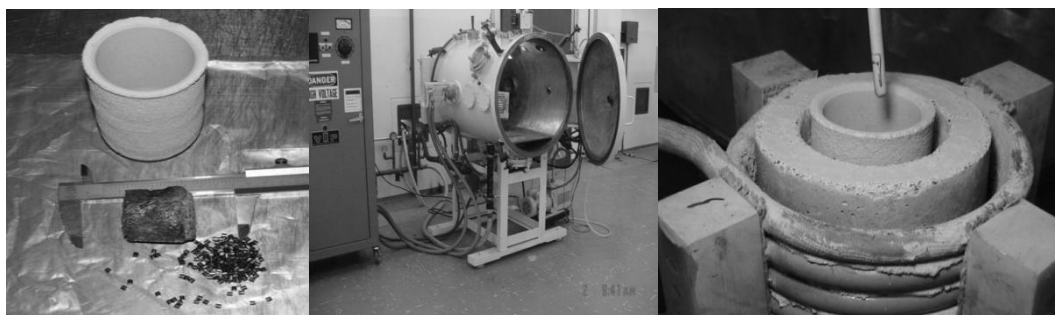


Figura 25 (a) Detalhe do cadinho de zircônia + U<sup>0</sup> + cilindros de Mo – (b) forno de indução (15KW) – (c) cadinho de zircônia posicionado na bobina do forno indução.

Tabela 1. Ciclo de potência para U-10Mo, em forno de indução (potência máxima de 15KW)

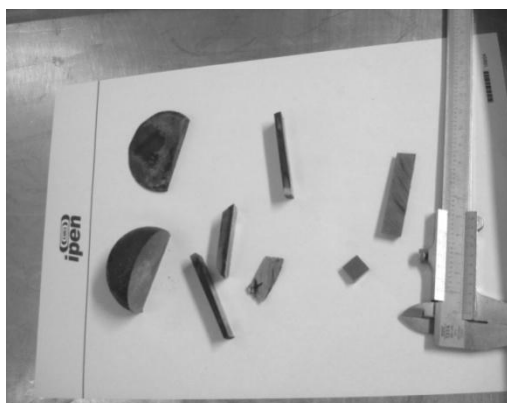
Tempo (min)	Potência %
3	35
4	55
5	75
4	90

Após o resfriamento do forno, o cadinho de fusão (contendo a liga U-10Mo), foi descarregado. O cadinho foi posicionado no interior de uma caixa de luvas, com atmosfera de argônio. Após a limpeza e decapagem química (ácido nítrico 65%), pesou-se o lingote. A massa obtida foi de 872,96 g no lingote, conforme apresentado na Figura 26.



**Figura 26. Tarugo de U-Mo produzido por fusão a indução.**

Realizou-se, então, o corte do tarugo da liga em cortadora de disco diamantado para obtenção das amostras, como mostrado na Figura 27. Algumas dessas amostras foram enviadas para caracterização química.



**Figura 27. U-10Mo, fracionado em cortadeira de disco diamantado.**

### ***Al dos pares de difusão***

A liga AA1050 foi utilizada como matriz para a formação dos pares de difusão. Ela foi escolhida, fundamentalmente, por ser um material de menor quantidade de impurezas, bem como, dessa forma, poderia simular a interdifusão de U-Mo com uma matriz de Al, podendo ser utilizado para fabricar placas combustíveis MTR. O IPEN fabricava seus combustíveis de  $U_3O_8$  utilizando essa liga. Se compararmos a liga AA6061, utilizada presentemente, com a  $U_3Si_2$ , a AA1050 possui menores teores de impurezas; no entanto, possui menos resistência estrutural. A liga AA1050 foi adquirida comercialmente da ALCOA, em placas de 12x6mm e comprimento de 2m, com pureza de 99,4% Al, contendo como impurezas 0,27% Fe e 0,25% Si, majoritariamente, e com densidade nominal de  $2,69 \text{ g/cm}^3$ .

Amostras dessa liga foram enviadas ao Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN (CQMA/IPEN) para análise química, com o objetivo de determinação de impurezas.

#### 4.2. *Tratamentos térmicos para a liga U-10Mo*

Para se garantir a homogeneização da fase metaestável  $\gamma$  (cúbica de corpo centrado), na liga U-10Mo bruta de fusão, fizeram-se tratamentos térmicos nesta liga em temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ , durante 72h, visando-se prevenir potenciais alterações micro-estruturais durante os tratamentos térmicos com os pares de difusão.

O aquecimento da liga U-10Mo foi realizado em uma retorta de aço inox (310), com fluxagem de argônio 1L/min, a uma pressão de  $2,5 \text{ kgf./cm}^2$ , colocada em forno tubular de resistências com tempos e temperaturas programáveis, conforme montagem visualizada na Figura 28.



**Figura 28.** Forno tubular para tratamento térmico da liga U-10Mo.

O resfriamento da retorta de aço inox foi realizado com a sua retirada do forno e a exposição à temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo interior de argônio nas mesmas condições de aquecimento.

A liga U-10Mo, após ter sido retirada da retorta, foi seccionada em cortadora de disco diamantado, para retirada de amostras com o fim de caracterização química e ensaio de densidade, bem como preparação dos pares de difusão. Foi ainda realizada, nessa fase, a determinação de massa específica por picnometria de hélio (Amostra U-10Mo (B)).

### 4.3. *Montagem dos pares de difusão U-10Mo/AA1050*

Devido à dificuldade da produção de pós da liga U-10Mo, conforme descrito anteriormente, optou-se por se preparar os pares de difusão na forma de bastonetes e tabletes, para formação da linha de contato com o AA1050.

Diversas técnicas para o contato do U-10Mo com o AA1050 foram testadas, na seguinte ordem experimental:

- Contato metálico por interferência dos bastonetes da liga U-10Mo com placas de Al chanfradas. Técnica realizada com aquecimento da matriz de alumínio chanfrada e colocação do U-Mo, com resfriamento acelerado;
- Prensagem de briquetes dos bastonetes de U-10Mo em pó de Al. Técnica realizada em prensa hidráulica;
- Contato físico de bastonetes polidos de U-10Mo, em contato com placas de Al por pressão com grampos de inox;
- Fusão de conjuntos Al+bastonetes de U-10Mo. Técnica realizada no forno de indução em atmosfera controlada, elevando-se a temperatura até a completa fusão do alumínio, de forma a promover o completo envolvimento dos bastonetes de U-10Mo;
- Contato U-10Mo com Al por laminação a quente. Técnica realizada em laminador duo de rolos.

As amostras de urânio reagem, rapidamente, em temperaturas ambientes com o ar, oxigênio, água e vapor de água. Todas as superfícies recém-trabalhadas (cortadas, lixadas, polidas) possuem um brilho prateado, mas, à medida que o urânio é exposto ao processo de oxidação, forma-se uma camada fina de oxidação e o brilho na superfície da peça passa para um tom dourado, como pode ser visto na Figura 29. Após três ou quatro dias, a superfície torna-se preta, devido ao espessamento da camada de óxido.



**Figura 29. Evidência de formação de oxidação na liga U-10Mo, quando exposta ao ar, por um dia.**

Em todos os processos de montagem de contato da liga U-10Mo com Al, para montagem dos pares de difusão, bem como na preparação das amostras de caracterização química, realizou-se decapagem dos constituintes. A liga U-10Mo foi decapada em ácido nítrico (65% vol). O alumínio foi decapado com hidróxido de sódio, seguido de passivação com ácido nítrico. Em todos os processos, após passagem pela decapagem ácida, as amostras foram lavadas com água destilada e, em seguida, imersas em etanol e secas.

Entre as técnicas utilizadas para montagem dos pares de difusão (U-10Mo/AA1050), as que forneceram melhores resultados para a área de contato foram as técnicas: (a) fusão de conjuntos AA1050+bastonetes de U-10Mo e (b) a técnica de confecção do par U-10Mo/AA1050, por laminação.

#### ***Montagem dos pares U-10Mo/AA1050 por fusão***

O fundamento dessa técnica foi fundir Al em forno de indução, de forma a moldar um bloco selado em torno de um bastonete cortado da liga U-10Mo.

#### ***Técnica de montagem***

As amostras de U-10Mo (TTAl-PF1) foram seccionadas na cortadora de disco diamantado em pequenos bastonetes de 2x 2x20 mm, para preparar os pares de difusão em contato com lâminas de AA1050 (5x 10x 70mm). A fusão do AA1050 para contato com a liga U-10Mo foi realizada em um cadinho de alumina. Utilizou-se um forno de indução de atmosfera controlada, que atingiu uma temperatura ligeiramente superior ao ponto de fusão do Al (>660°C), encobrindo todo o bastonete de U-10Mo. O resfriamento foi realizado no interior do forno. As amostras foram seccionadas de forma a se manter o bastonete isolado no interior do bloco de AA1050.

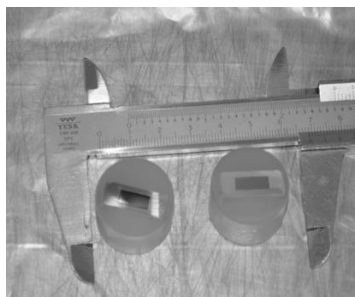
#### ***Tratamento térmico dos pares de difusão U-10Mo/AA1050***

Trataram-se os pares de difusão (amostra F1), termicamente, em um cadinho de alumina no interior de uma retorta de aço inoxidável, com atmosfera controlada, com fluxo de ar-

gônio de 1L/min e pressão de 2,5 kgf./cm<sup>2</sup>. Esse tratamento foi realizado com um encharque de 5h, a 550<sup>0</sup>C. Durante o resfriamento, as amostras foram mantidas no interior da retorta com fluxo contínuo de argônio, na mesma intensidade do início do tratamento.

### ***Preparação da superfície dos pares de difusão***

Os pares de difusão foram seccionados em cortadora de disco diamantado, para exposição da área de contato U-Mo/AA1050 (6x12mm), conforme apresentado na Figura 30. Na etapa seguinte, preparou-se a superfície da amostra com polimento mecânico até a pasta de diamante de 3 $\mu$ m, objetivando-se a análise micro-estrutural no MEV e em difrações de raios-x.



**Figura 30.** Pares de difusão U-10Mo/AA10501 preparados por fusão de alumínio, em forno de indução.

### ***Montagem dos pares U10Mo/Al por laminação***

Nesta técnica para confecção dos pares de difusão entre U-10Mo/AA1050, foi utilizado o método de montagem de U-10Mo, na forma de tablete colocado em moldura e placas de AA1050. Esse conjunto foi soldado e laminado em um passe de laminação a quente, a 540<sup>0</sup>C. Além de formar o plano de contato para difusão, esse processo, também, simulou o aquecimento de um passe no processo de laminação na produção de uma placa combustível, com núcleo monolítico.

### ***Técnica de montagem***

Para a laminação, cortaram-se as amostras da liga U-10Mo nas dimensões indicadas na Tabela 2; seguiu-se a preparação metalográfica das faces para formação do plano de contato nos pares de difusão. Os tablets de U-10Mo foram polidos em suas faces maiores, mecanicamente, até a pasta de diamante de 3 $\mu$ m.

Tabela 2. Relação de amostras U-10Mo para montagem de pares com AA 1050, por laminação.

Amostra	Dimensões (mm)	Ensaio
PL (1A)	10x11x4,2	Laminação Al
PL (1B)	10x10x4,1	Laminação Al
PL (2A)	10x11x4,3	Laminação Al
PL (2B)	10x10x4,1	Laminação Al
PL (3)	10x11x4,2	Laminação Al

No processo de laminação, as placas de AA1050 da matriz dos pares foram cortadas nas dimensões 250x120x6,30 mm, para manipulação no laminador. Foi realizado fresamento para abertura de acomodação das amostras de U-10Mo, as quais estavam inseridas em sistema de encaixe (matriz de AA1050), conforme Figura 31.

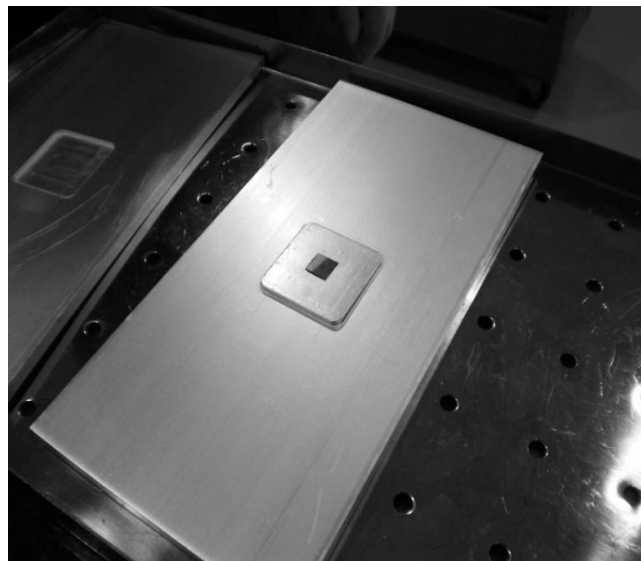
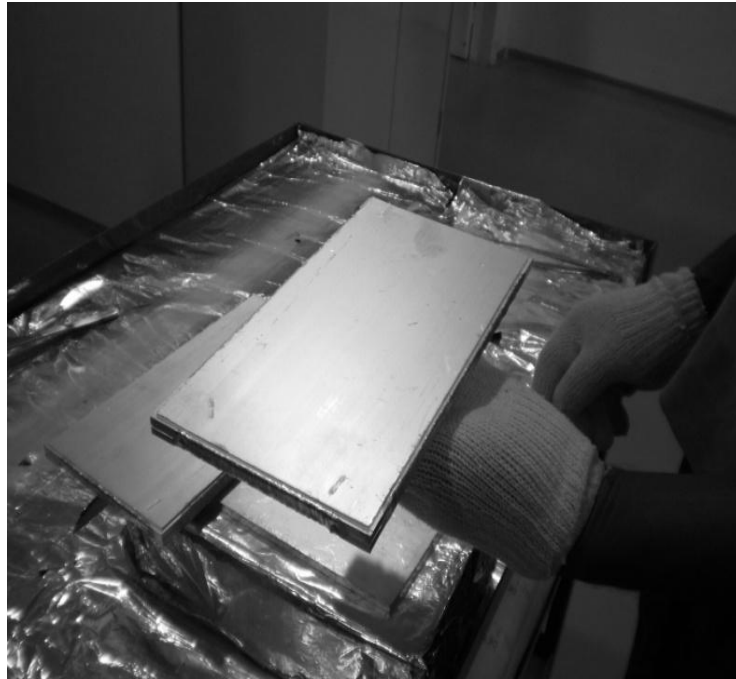


Figura 31. Conjunto de chapas AA1050 fresado + U-10Mo ao centro.

As chapas de AA1050 do conjunto foram decapadas e, então, montaram-se os conjuntos contendo as amostras de U-10Mo. Os conjuntos receberam alguns pontos de solda, como mostrado na Figura 32, e um passe de laminação a frio, com baixa redução, a fim de aplainar as chapas para a laminação a quente. Esse procedimento, também, promoveu a expulsão de ar da parte interna do sistema. Após essa etapa, foi feito o fechamento completo do conjunto por solda, selando-se assim a amostra de U-10Mo inserida no conjunto amostral. A Tabela 3 fornece os valores dimensionais das amostras no processo de laminação. O

passe de laminação foi feito após um aquecimento a 540<sup>0</sup>C, durante 15 minutos, para se atingir a temperatura de laminação a quente. Durante esse passe de laminação, mostrado na Figura 33, reduziu-se ~ 38% da espessura do conjunto, formando, dessa maneira, o par de interdifusão contendo a liga U-10Mo, inserido em uma matriz de AA1050. A espessura final da placa consolidada foi de 7,35 ±0.01 mm.



**Figura 32. Conjunto soldado U-10Mo/AA1050.**

**Tabela 3. Relação de passes de laminação dos conjuntos de amostras UMo-10/AA1050.**

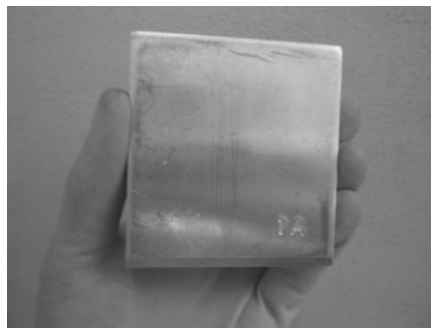
Conjunto	Amostras	Conjunto montado (mm)	Passe inicial a frio (mm)	Passe final Red 38% (mm)
1A	PL (1A)	12,50	12,01	7,34
2A	PL (2A)	12,45	12,00	7,35
1B	PL (1B)	12,50	12,01	7,34
2B	PL (2B)	12,45	12,00	7,36
3	PL (3)	12,55	12,02	7,34



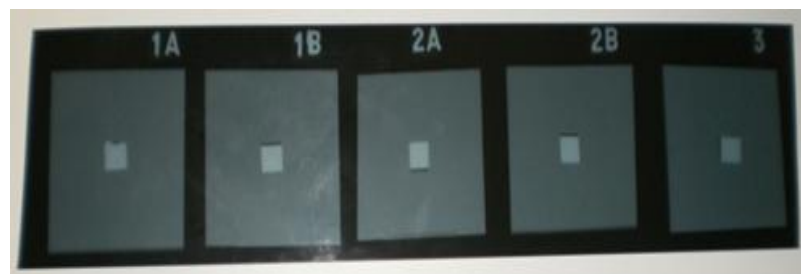


**Figura 33. Laminação do conjunto U-10Mo/AA1050.**

Essas amostras receberam identificação e foram seccionadas em guilhotina, para separação dos pares de difusão, conforme apresentado na Figura 34. Os ensaios de R-X mostraram a posição das áreas de contato U-10Mo/AA1050, como mostrado na Figura 35.



**Figura 34. Matriz de AA1050 + U-10Mo encapsulado.**



**Figura 35. Radiografia da matriz AA1050 + U-10Mo (centro).**

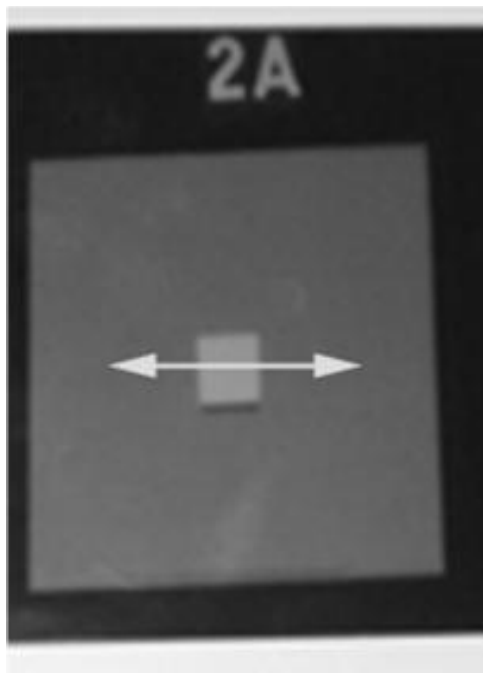
### *Tratamento térmico dos pares de difusão*

Utilizou-se um forno de resistências para tratamento térmico das amostras dos pares de difusão. Esses tratamentos estão indicados na Tabela 4.

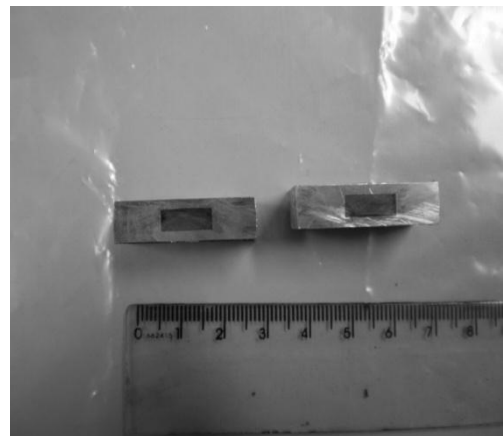
**Tabela 4.** Pares de difusão U-10Mo/AA1050, para tratamento térmico- (processo de laminação).

Amostras	Tempo de tratamento	Temperatura (°C)
PL (1A)	80 h	550
PL (1B)	40 h	550
PL (2A)	5 h	550
PL (2B)	40 h	150
PL (3)	15 min	540

Os resfriamentos das amostras foram realizados dentro da retorta no interior do forno, até atingir a temperatura ambiente.



**Figura 36.** Área sugerida para corte dos pares de difusão U-10Mo/AA1050.



**Figura 37.** Pares de difusão U-10Mo/AA1050 seccionados, a serem polidos.

### *Preparação da superfície dos pares de difusão*

Após o resfriamento, os pares de difusão foram seccionados em cortadora de disco diamantado, conforme indicado nas Figura 36 e Figura 37, para expor a área ocupada pela liga U-

10Mo (4x10 mm), na matriz de Al (8x18 mm). Após polimento em pasta de diamante até  $3\mu$ , as amostras foram destinadas à caracterização metalográfica por microscopia eletrônica e por difração de raios-x. A Figura 38 apresenta, com detalhe, através de micrografia MEV, a região de contato obtida em uma das amostras.

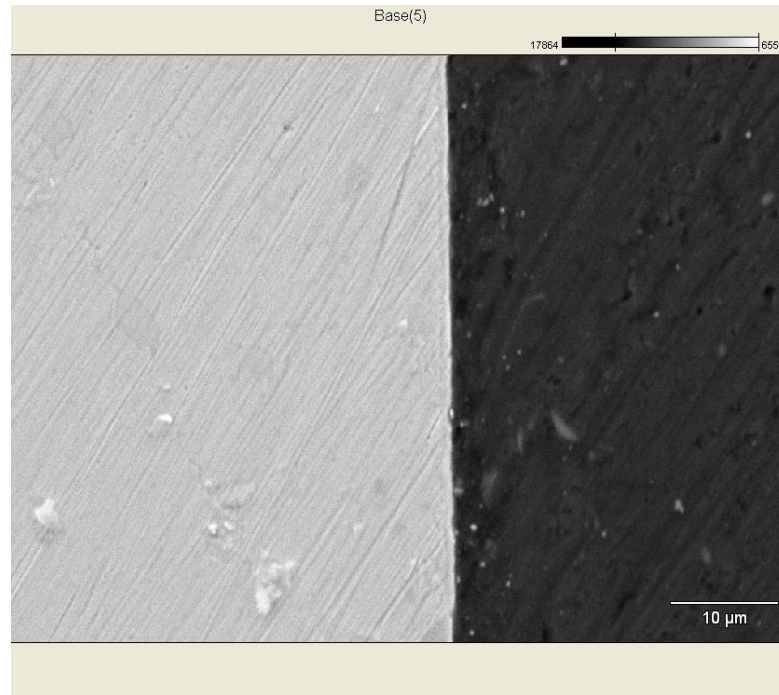


Figura 38. Micrografia MEV, mostrando o plano de interface do par U-10Mo/AA1050.

#### ***4.4. Metalografia e Análise de DRX***

No centro de materiais do IPEN (CCTM/IPEN), a micro-estrutura das amostras foi observada por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (sistema SEM JXA 6400 JEDL). A micro-análise química foi realizada por meio de espectroscopia de dispersão de energia (EDS), dispositivo anexado ao SEM. As difrações de Raios-X foram analisadas em um difratômetro Rigato Multiflex ( $\text{CuK}\alpha$  1,54056 Å)

#### ***4.5. Técnicas de caracterização química***

As matérias-primas, bem como as amostras da liga U-10Mo, foram caracterizadas por química analítica, por meio das técnicas: infravermelho, ICP-OES, espectrometria de fluorescência de RX e gravimetria, no Centro de Química e Meio-ambiente do IPEN (CQ-MA/IPEN).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Liga AA1050*

A análise química (RG 448/10) realizada para verificação de impurezas na liga A-A1050 (amostra A11050) foi feita pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X, por dispersão de onda (WDXRF). Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Os resultados demonstram que a liga de Al utilizada está dentro dos parâmetros químicos fornecidos pela ALCOA.

### *Urânio metálico*

A medida de densidade realizada pelo método de Arquimedes forneceu o valor de 18,68 g/cm<sup>3</sup> para o urânio metálico, próximo ao valor teórico de 19,04 g/cm<sup>3</sup> (55).

A análise química (Relatório CQMA/IPEN RG 109/08) realizada para levantamento do urânio total na amostra de urânio metálico, pelo método de gravimetria, certificou o urânio como quimicamente puro do ponto de vista nuclear, mas, com as impurezas registradas na Tabela 6. Resultados de impurezas metálicas para o U<sup>0</sup> e Liga U-10M0, para carbono na amostra, foram obtidos pelo método de infravermelho.

### *Liga U-10Mo (tratada térmicamente)*

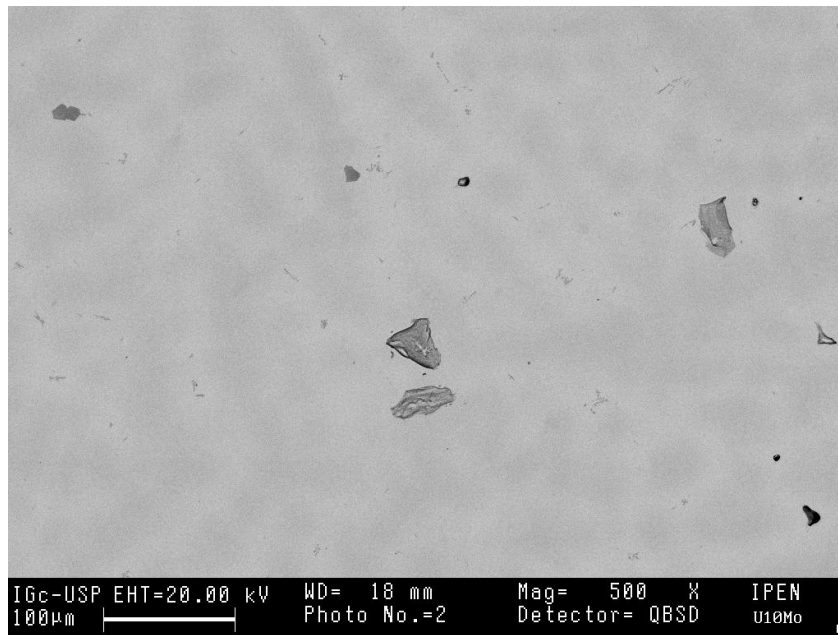
A medida de densidade foi realizada pelo método de picnometria de hélio (Relatório CCP/IPEN DMPH 008-02-10), fornecendo 16,81 g/cm<sup>3</sup> para a liga U-10Mo, valor próximo ao citado na literatura técnica, com 17 g/cm<sup>3</sup> (47). A análise de carbono na liga U-10Mo (amostra UMo TT) foi feita pela técnica de infravermelho. Os resultados gerais das análises estão apresentados na Tabela 6. Como confirmação da análise química apresentada na Tabela 6, a micro-análise de EDS realizada na amostra 1A, na região de U-10Mo, permitiu mostrar que os níveis de Mo e U estavam próximos do esperado, com 9,39% peso de Mo e 90,34% peso de U.

**Tabela 5. Resultados de impurezas metálicas para a liga AA1050**

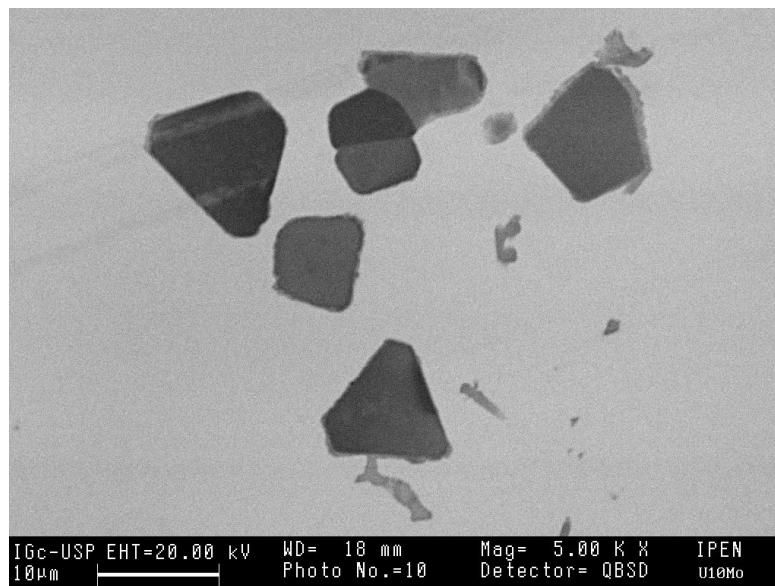
	<b>AA1050</b>
<b>Elem.</b>	<b>%</b>
Al	99,4 ± 0,1
Cu	0,033 ± 0,003
Fe	0,27 ± 0,03
Ga	< 0,01
Mg	< 0,01
Mn	< 0,01
Ni	< 0,01
S	0,031 ± 0,002
Si	0,20 ± 0,07
Ti	< 0,01
Zn	< 0,01

**Tabela 6. Resultados de impurezas metálicas para o U<sup>0</sup> e Liga U-10Mo**

	<b>Urânio</b>	<b>U-10Mo</b>
<b>Elem.</b>	<b>µg g<sup>-1</sup></b>	<b>µg g<sup>-1</sup></b>
Al	110 ± 3	90,5 ± 2,7
B	< 0,4	< 0,4
Ba	< 0,2	1,34 ± 0,16
Ca	6,0 ± 1,4	55,3 ± 5,6
Cd	< 0,10	3,75 ± 0,01
Co	0,60 ± 0,02	3,71 ± 0,02
Cr	17,2 ± 0,5	43,5 ± 5,3
Cu	20,3 ± 0,6	79,2 ± 0,2
C	1067	857
Fe	423 ± 17	579 ± 9
Li	< 0,1	< 0,1
Mg	5,17 ± 0,15	11,5 ± 1,6
Mn	196 ± 5	228 ± 7
Mo	< 3,0	9.74 g g <sup>-1</sup>
Ni	73,0 ± 2,2	75,8 ± 1,4
Pb	< 6,0	< 6,0
Si	36,4 ± 1,9	500 ± 10
Sn	11,1 ± 2,5	216 ± 18
U	Bal.	Bal.
V	0,80 ± 0,21	10,1 ± 0,2
Zn	1,64 ± 0,28	<1,0



**Figura 39.** Microestrutura MEV da liga U-10Mo apresentando as fases  $\alpha$  (cinza mais escuro) e fase  $\gamma$ , com dégradê cinza na região mais clara.



**Figura 40.** Ampliação da área contendo a fase  $\alpha$ .

As microestruturas da liga U-10Mo, antes do tratamento térmico, são apresentadas nas Figura 39 e 40. Nessas micrografias, vêem-se regiões pontuais ricas em fase  $\alpha$ . Conforme observado em MEV/EDS, essas regiões apresentam um teor maior de U sem a presença do Mo. Essa região rica em fase  $\alpha$  está, possivelmente, associada a carbonetos e óxidos de urânio, talvez provindos de teores residuais de carbono no urânio utilizado como matéria prima e por oxidação, durante a preparação do corpo metalográfico. O material circundante, também, determinado por EDS, é a fase  $\gamma$  (U, Mo) que compõe a área clara da imagem. A evidência da formação dendrítica, vista com uma tonalidade de gradientes de cinza na Figura 39, revela o perfil de solidificação da fase  $\gamma$ , mais rica em urânio (fase mais clara), em contraste com um líquido remanescente peritético, com menos urânio (cinza mais escura). Essa evidência está consoante com o diagrama de fase U-Mo, apresentado na Figura 13. A diferença na composição dentro da fase  $\gamma$  foi estimada no EDS em, aproximadamente, 1 at% U.

Com o objetivo de se homogeneizar essa diferença de composição, foram realizados tratamentos térmicos a 1000°C, durante 72h. Com este tratamento, não ocorreram alterações cristalográficas efetivas, fato revelado pela difração de R-X, na Figura 41.

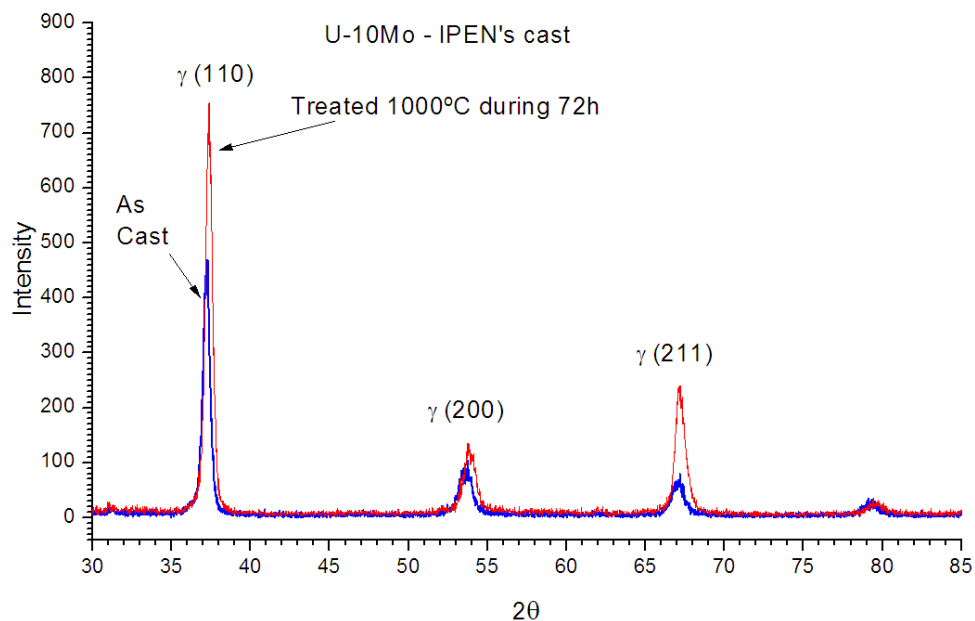
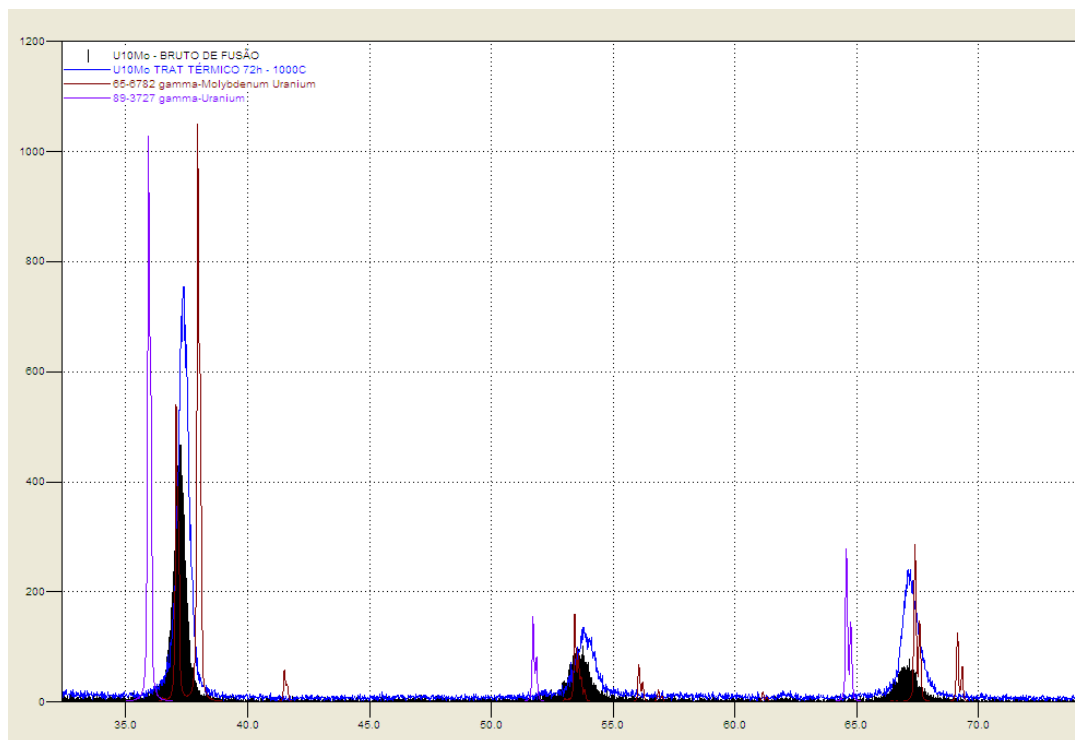


Figura 41. Difração de RX da liga U-10Mo bruta de fusão e tratadas a 1000°C, durante 72h.

Praticamente, a estrutura obtida é a mesma assinalada pela difração de R-X da liga bruta de fusão. Quando essa estrutura é comparada aos espectros da fase  $UMo_2$  (I4/mmm tetrago-

nal:  $a = 3,437 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,834 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ) e  $\gamma \text{ U}$  (cúbico  $\text{Im-}3\text{m}$  –  $a = 3,5420 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ), fica demonstrado que a fase da liga obtida não corresponde a nenhuma das fases limites desse sistema. Portanto, trata-se de outra fase intermediária, também metaestável, mas, ainda sendo uma fase cúbica, como bem assinalam os picos de difração. No entanto, esses picos estão em posições intermediárias entre uma fase  $\text{UMo}_2$  e  $\gamma \text{ U}$ . Essa análise micro-estrutural pode ser visualizada na Figura 42.



**Figura 42.** Comparação de difrações de R-X da liga obtida U10Mo, tratada a  $1000^\circ\text{C}$ , por 72h e as fases  $\text{UMo}_2$  ( $\text{I4/mmm}$  tetragonal -  $a = 3,437 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,834 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ) e  $\gamma \text{ U}$  (cúbico  $\text{Im-}3\text{m}$  –  $a = 3,5420 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ).

De acordo com SEONG (37), essa estrutura para o U-10Mo é  $\text{U}_3\text{Mo}$  tetragonal, do tipo do grupo espacial  $\text{P-}4\text{m}2$  ( $a = b = 4,8305 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,418 \text{ \AA}$ ). Aparentemente, os presentes resultados deste trabalho não se ajustam aos dessa estrutura sugerida por SEONG. Comparando-se os presentes resultados com os dados obtidos por SINHA (38), mostrados nos difratogramas da Figura 9, nota-se uma semelhança estrutural muito mais pertinente.

É importante comentar que os picos de difração da estrutura U-10Mo tornaram-se mais estreitos e se movimentaram para a direita, em relação ao difratograma bruto de fusão, revelando uma estrutura interplanar mais bem definida e estável, com menor parâmetro de rede. É razoável dizer que houve um rearranjo atômico nos átomos de U-Mo, reduzindo as



imperfeições cristalinas em um processo de curta distância e, assim, homogeneizando a estrutura final nessas micro-regiões da amostra tratada, antes dos processos de interdifusão.

A micro-análise de interdifusão na amostra F1, feita por fusão de AA150 em contato com U-10Mo, revelou, após tratamento (5h a 550°C), uma microestrutura com uma camada de interação química fora dos padrões esperados. O par de interdifusão do Al apresentou incoerências que revelaram altos teores de urânio na região do alumínio, como pode ser visto na Figura 43. Talvez tenha ocorrido arrancamento de partículas de U, que foram se introduzindo no banho líquido do Al. Isso desqualificou esse método de preparação de pares de interdifusão, pois micro-estruturalmente, não se poderia garantir que uma micro-região estivesse submetida, somente, ao processo de interdifusão.

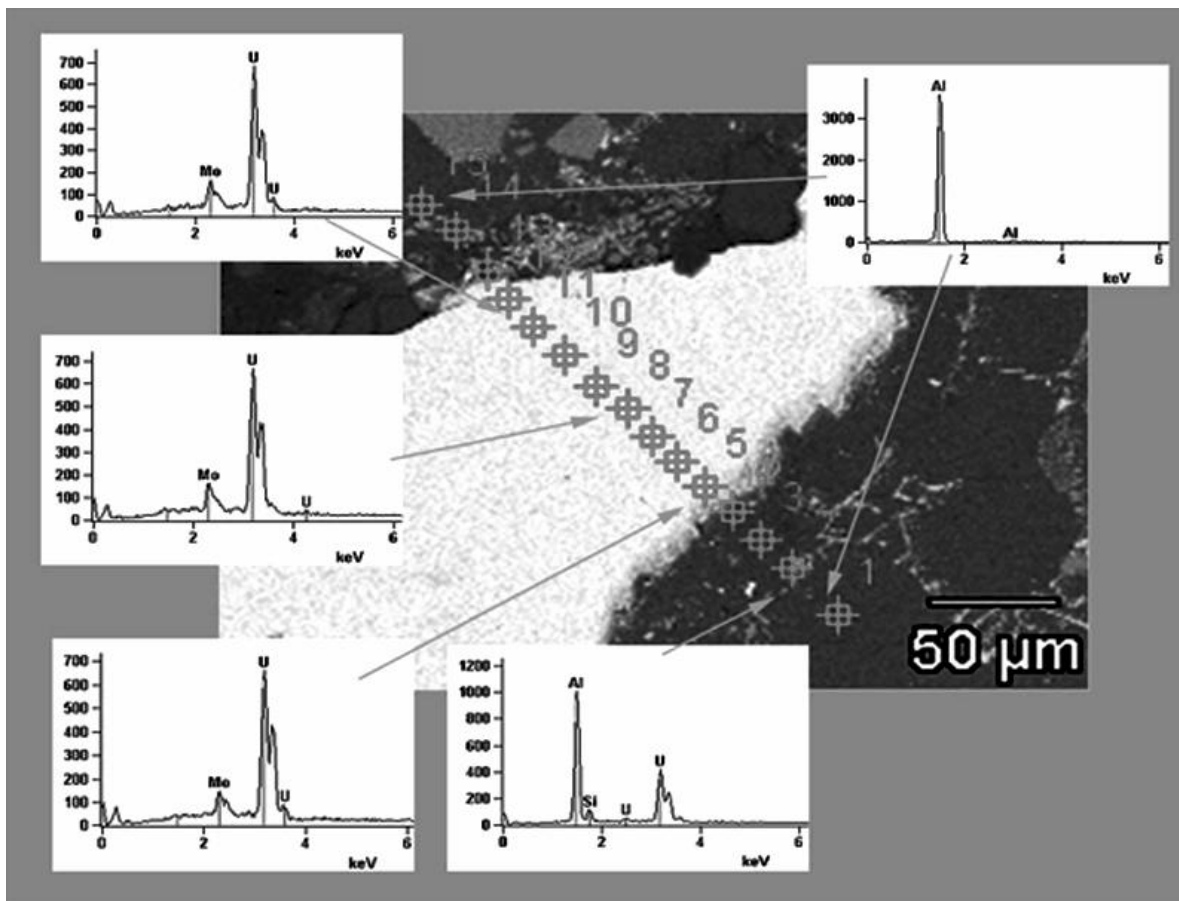


Figura 43. SEM e EDS medições de U-10Mo cercado por Al e Al-(U, Mo), subprodutos que formam a camada de interação. Entre as marcas de 2 e 4, presumivelmente, está a região de subprodutos em uma faixa de cerca de 50  $\mu$  m.

A técnica de montagem dos pares de interdifusão pelo processo de laminação permitiu um bom contato da superfície de interdifusão nos pares U-10Mo/AA1050, conforme verificado na Figura 38.

Durante a preparação dos pares de interdifusão (aquecimento por 540°C, durante 15 min), já foi observada alguma interação química efetiva, uma vez que o Al difundiu-se, rapidamente, para a região da liga U-10Mo. Dessa forma, nesse curto período, já se desenvolveu uma camada de interação química entre as fases Al e  $\gamma$  (U, Mo), de forma evidente. Neste período de tratamento, o alumínio atingiu a distância de 200  $\mu\text{m}$  no interior da estrutura. A difusão do alumínio na liga U-10Mo, a partir do plano de contato, teve um teor avaliado por EDS em cerca de 8 at%Al, conforme pode ser visto na Figura 44.

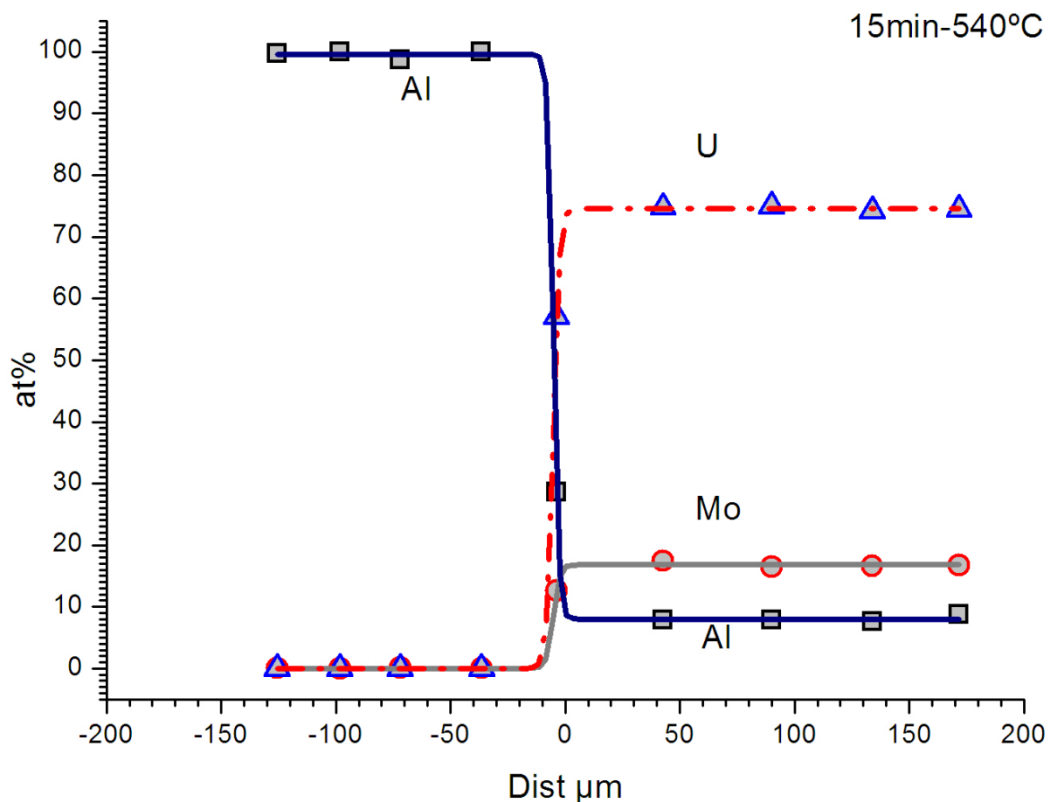


Figura 44. SEM/EDS medições de U-10Mo/AA1050 (método laminação), encharque de 15min, a 540°C (lado claro, liga UMo).

Essa alta difusividade do Al na matriz de U-Mo poderia ser explicada por migração iônica do  $\text{Al}^{3+}$  para sítios intersticiais e de lacunas na estrutura do U-Mo. No entanto, estudos mais aprofundados precisam ser realizados para melhor elucidar esse fenômeno.

Análises de EDS detectaram que o teor de alumínio atingiu ( $\sim 1000\mu\text{m}$ ), cerca de 2 at% Al, no centro da amostra.

É interessante frisar que o teor de Al, praticamente, não ultrapassa muito o valor de 8 at%, mesmo nos tempos mais longos e em temperaturas mais altas de tratamento. Observou-se, apenas, que esse teor somente tendia a se homogeneizar no patamar de 8 at% Al, com maiores tempos de encharque.

A amostra 1A, tratada nas condições de 80 horas, a 550°C, como pode ser visto na Figura 45, mostrou uma região muito fina (aproximadamente 1 µm), onde o Al atingiu um valor de 11at% ,em média, nas medições qualitativas de EDS. Este valor não está muito além dos 8% em Al encontrado à frente, em direção ao interior da fase U-10Mo. E, assim, se manteve constante até o centro da amostra.

Nos estudos em MEV da amostra 1B (tratamento durante 40h, a 550°C), mostrados na Figura 46, foi realizado um perfil químico feito por EDS (*line profile*). As curvas mostram a evolução do Al, U e Si, após tratamento térmico desse par. Esses teores revelaram uma evolução qualitativa dos elementos dentro da zona de interação, com 400 a 500 nanômetros de comprimento. É visível um platô com um teor constante de Al, seguido de um rápido decréscimo. Nota-se que esse decréscimo do Al está associado a um aumento no teor de silício. Comparando-se o tamanho dessa zona de interação à amostra 1A (tratamento durante 80h, a 550°C), com 1000 nanômetros de espessura, observa-se que o tamanho da camada de maior teor de alumínio está crescendo diretamente proporcional ao tempo de tratamento.

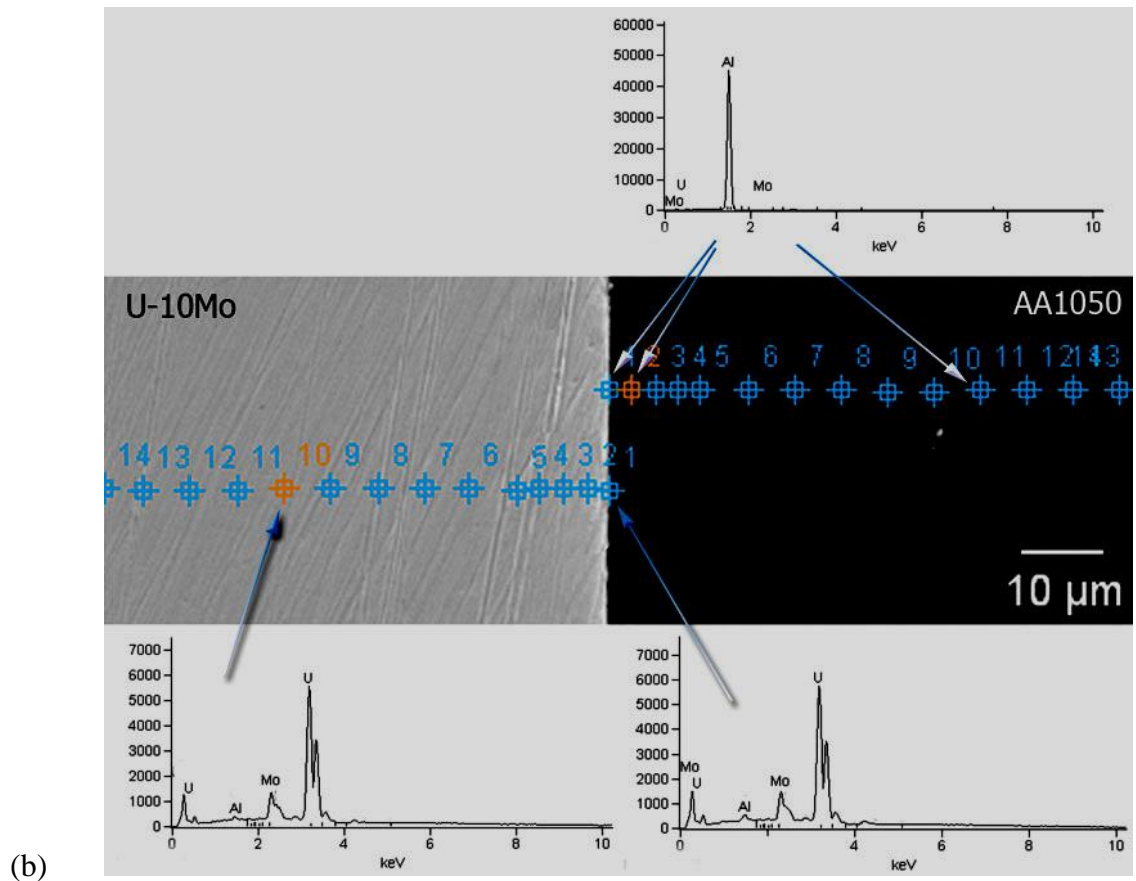
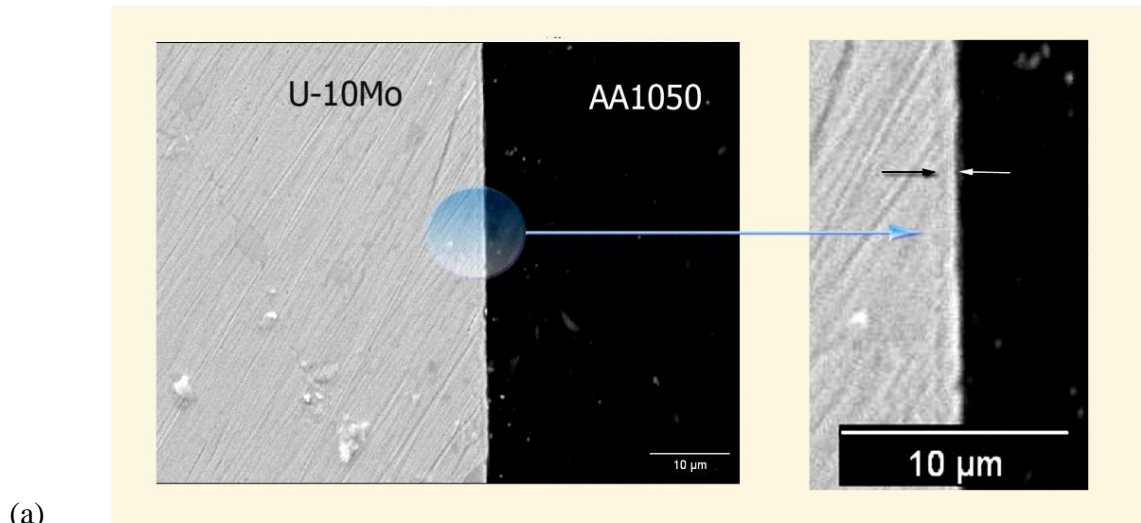
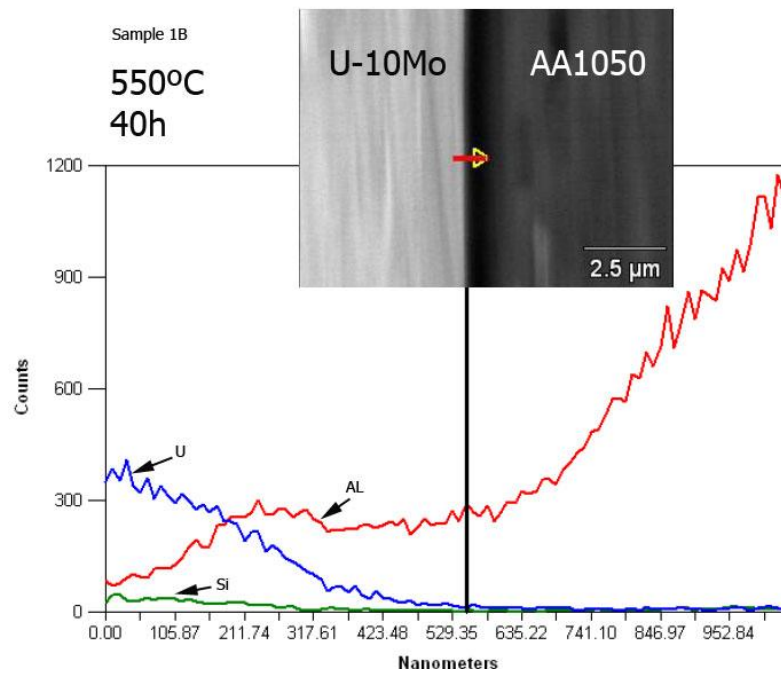


Figura 45. Par de interdifusão U-10Mo/AA1050 após o tratamento térmico de 80h, a 550 ° C. (A) vista geral e ampliação no lado direito mostra a camada de interação, (b) análise EDS da mesma amostra.



**Figura 46. EDS mostrando linha de perfil U, Al e Si.**

Comparando esses resultados de interdifusão com os de RYU et al (50), é possível dizer que o presente estudo não mostrou uma interdifusão tão intensa do Al na estrutura do U-10Mo, como era esperado. A provável explicação para isso é uma possível interferência de outro elemento, em co-difusão com o Al. No trabalho de RYU, o alumínio empregado era puro; neste presente estudo, foi utilizada a liga AA1050. Pode-se perceber que o Si, provavelmente presente na liga AA1050, tenha co-difundido com o Al, como apresentado no estudo da interface, na Figura 46. No gráfico dessa figura, houve uma diminuição dos níveis de Al a partir de 500 nanômetros, enquanto os conteúdos de U e Si continuaram aumentando nessa região. Este aumento de Si pode estar associado a uma formação de barreira, criando dificuldade para a difusão do Al. Esse bloqueamento causado pela presença do Si já foi comunicado anteriormente por MIRANDOU et al (48) em experimentação de interdifusão de U-10Mo com Al-6061 (0.6% peso Si), em que se evidenciou a formação de siliceto na região de interação durante a difusão do Al em  $\gamma$  (U, Mo). A fase formada sugerida foi  $U_3Si_5$ . No entanto, a investigação para U-Al ou (U, Mo)-Al na zona de contato U-Mo/AA1050 não forneceu resultados representativos para essa fase nas análises de DRX. Foram realizadas difrações de DRX dentro da região U-10Mo próxima à região de interface, conforme apresentado nos difratogramas da Figura 47.

Os difratogramas mostram com exatidão a estrutura sugerida por SINHA (38) para a fase U-10Mo, conforme mostrado na Figura 9. Há apenas variações das intensidades. Mesmo assim, podem-se notar todos os planos sugeridos: (110) [ $2\theta = 36,9^\circ$ ], como o de maior intensidade; (200) [ $2\theta = 53,3^\circ$ ], como o pico intermediário e (211) [ $2\theta = 66,7^\circ$ ], com o menor pico de intensidade. Os diagramas relativos aos tratamentos realizados nesse trabalho possuem outros picos significativos, de fundo não revelados nos difratogramas de SINHA e nem nos difratogramas das amostras, antes de se montar o par de difusão, como pode ser visto na Figura 41. Isso é relevante, pois indica o surgimento de uma outra fase no sistema, após a realização dos ensaios de tratamento térmico. Os picos difusos que surgem nos difratogramas das amostras tratadas são em torno de  $2\theta$  igual  $38,40^\circ$ ,  $44,6^\circ$  e  $65,0^\circ$ . Pesquisando-se as fases possíveis nos arquivos de PDF de difração de Raios-X, notou-se que, além do alumínio, havia uma outra fase com características que poderiam elucidar a não difusão do alumínio além de 10-11%at, como revelado no EDS. Sugere-se o aparecimento da fase intermetálica  $Al_{3,21}Si_{0,47}$ , com ficha PDF 41-1222, apresentada no Apêndice 2 e, simplificada, mostrada na Figura 48(b).

A fase intermetálica sugerida  $Al_{3,21}Si_{0,47}$ , possivelmente, esteja formando uma estrutura coerente com a estrutura cúbica do U-10Mo e interage com ela, deformando os picos de difração nos diversos tempos de tratamentos térmicos. A Figura 48 (a) mostra como essas alterações ocorrem em torno do pico de 100% de intensidade do composto  $Al_{3,21}Si_{0,47}$ , região característica não só dessa fase, mas, também, do alumínio, cujo picos de intensidade ficam deslocados em  $2\theta$  em torno de  $0,10^\circ$  à direita. Acredita-se que grande parte da difração de alumínio venha da própria matriz, que está muito próxima, mas, há o surgimento de um pico após 80h de tratamento, a  $550^\circ C$ , que não é advindo de nenhuma alteração real do alumínio, mas, possivelmente do contágio com o silício, como sugerido pela microanálise da Figura 46.

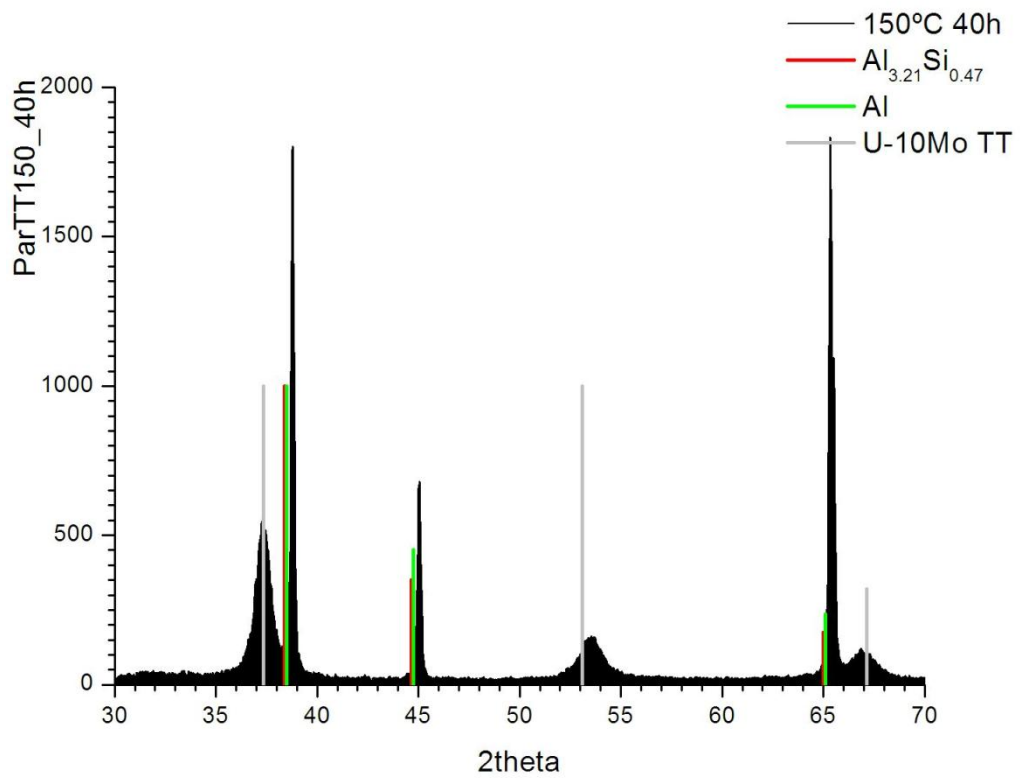


Figura 47 (a) Tratamento térmico para difusão a quente 150°C, por 40 horas.

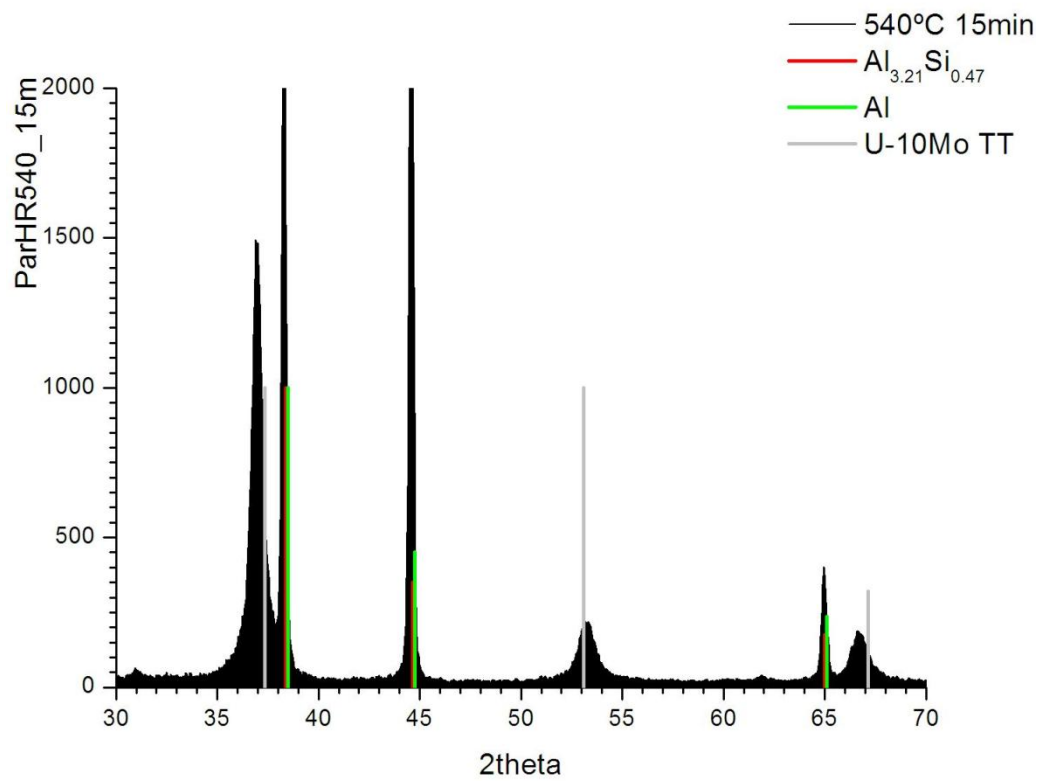


Figura 47 (b) Tratamento térmico para o passe de laminação a quente 540°C, por 15 min.

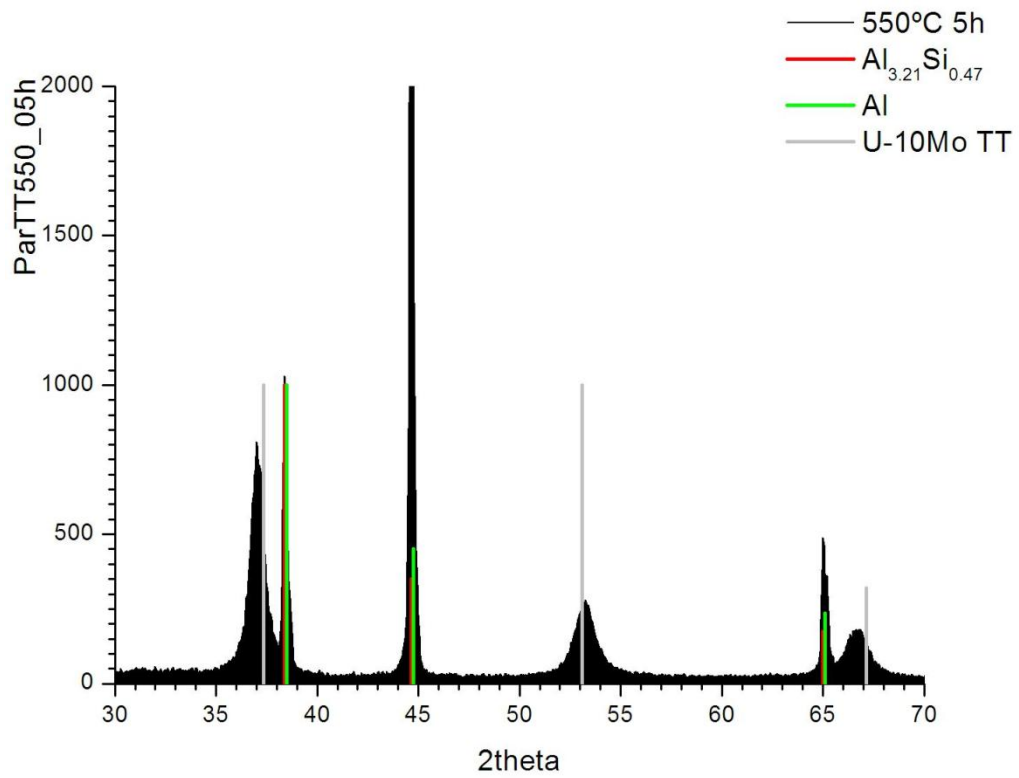


Figura 47 (c) Tratamento térmico para o passe de laminação a quente 550°C, por 5 horas.

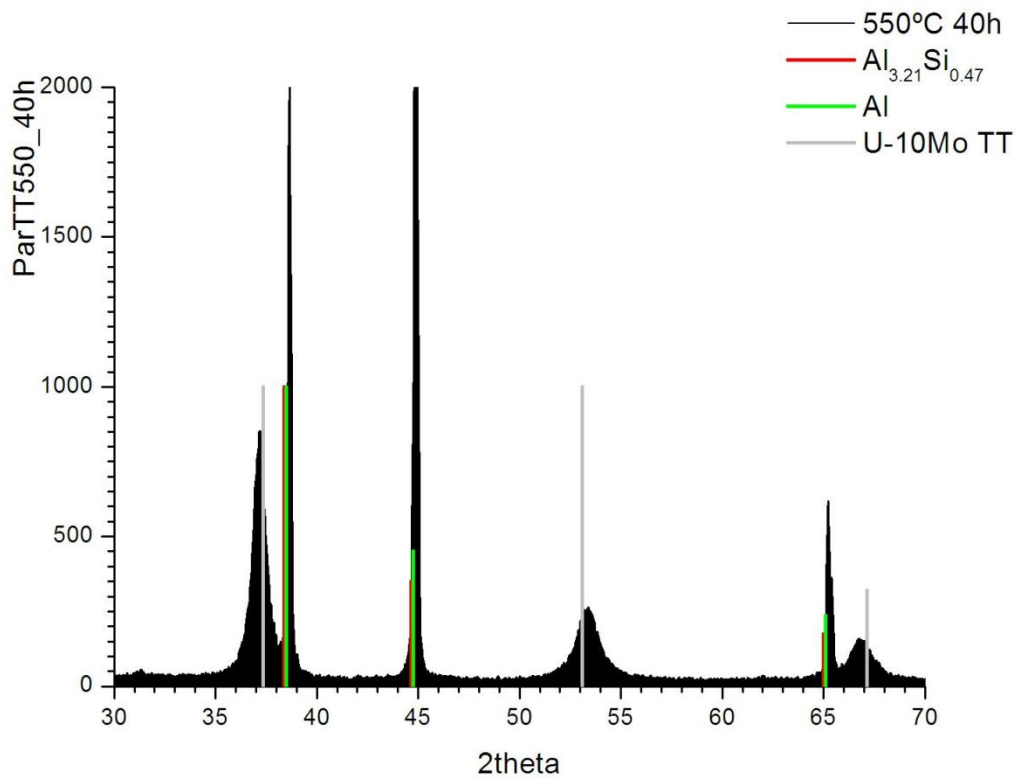


Figura 47 (d) Tratamento térmico para o passe de laminação a quente 550°C, por 40 horas.



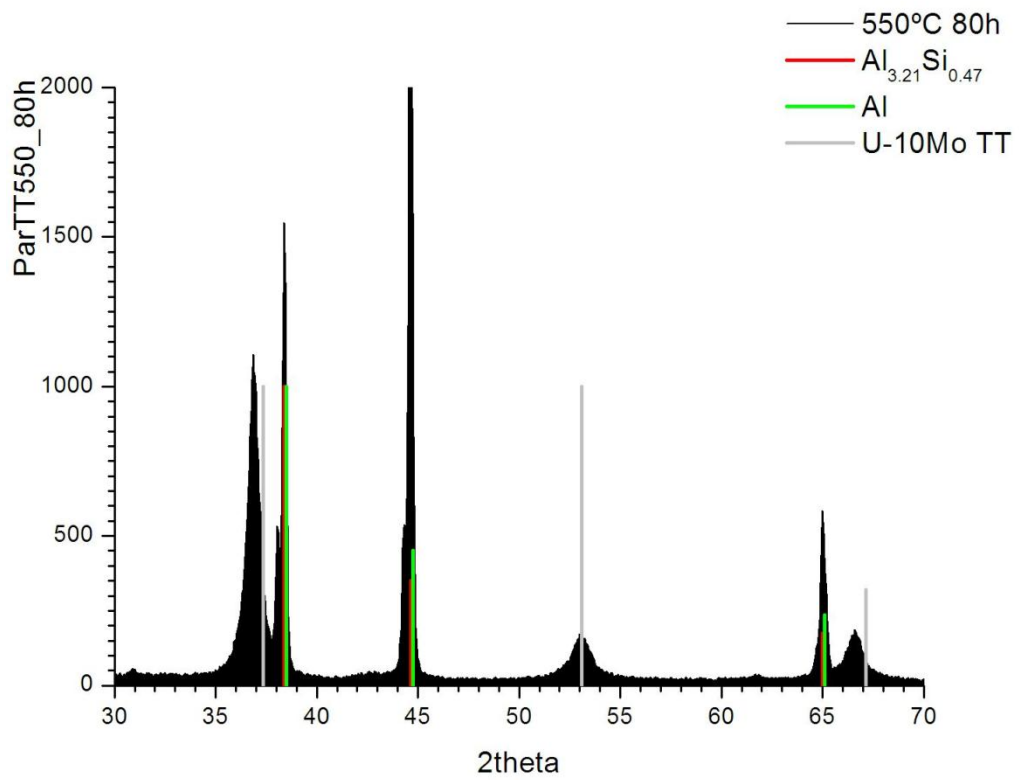
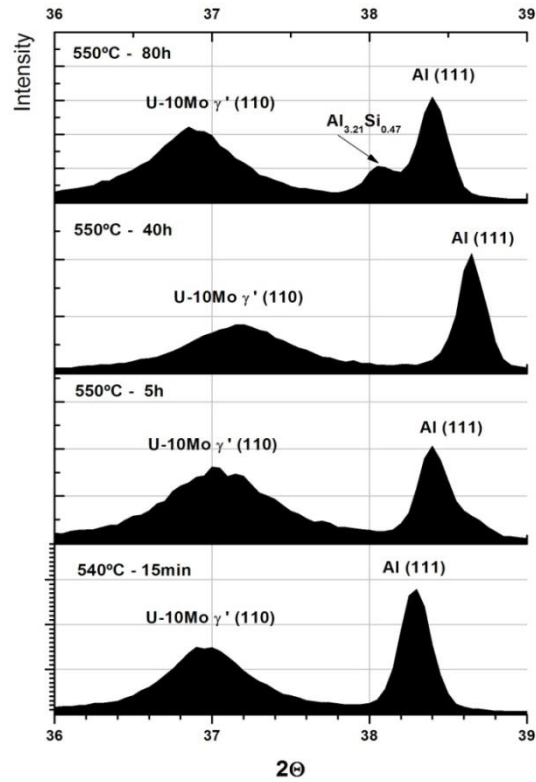
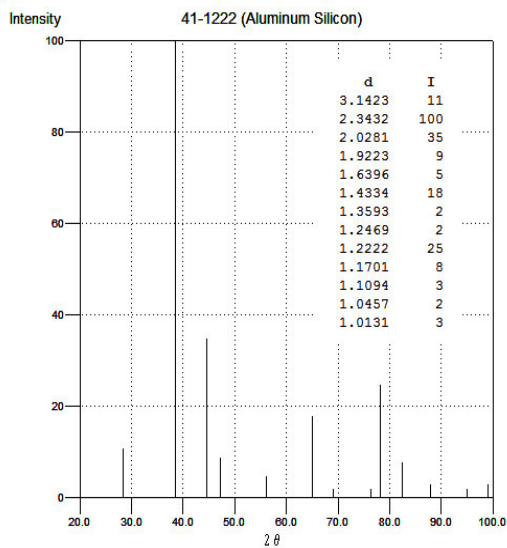


Figura 47 (e) Tratamento térmico para o passe de laminação a quente 550°C, por 80 horas.

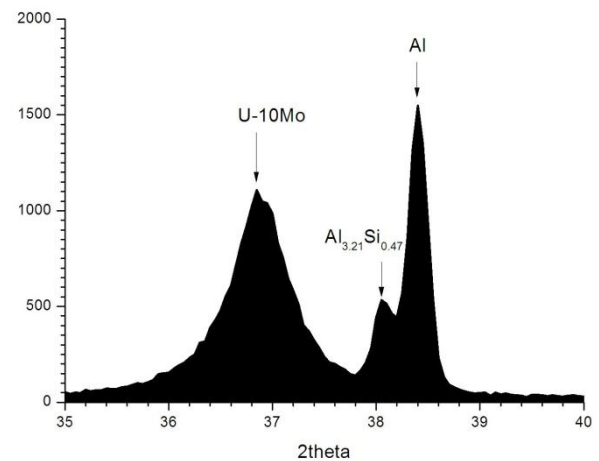
Figura 47. Difratoogramas de raios X dentro da área U-10Mo, próximo ao plano de interface para a liga original e aquelas tratadas, termicamente, a 150°C, durante 40h, a 550°C, durante 5h, 40h e 80h.



(a)



(b)



(c)

Figura 48. (a) Detalhamento da região do pico  $2\theta=38.40^\circ$  (região de Al e liga Al-Si) para os diversos difratogramas, com tratamento na faixa de  $550^\circ\text{C}$ , nos tempos de encharque indicados no próprio diagrama; (b) [PDF 41-1222]  $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ ; (c) Picos de  $2\theta$  entre  $36$  e  $39^\circ$ , mostrando a região de U-10Mo e a região característica do Al e da liga Al-Si, onde ocorre o surgimento um novo pico, após 80h de tratamento a  $550^\circ\text{C}$ , sugerindo a formação da fase  $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ .

Fazendo-se um estudo do pico de maior intensidade ( $2\theta=38.40^\circ$ ) da fase  $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ , nota-se que surgem no seu entorno algumas peculiaridades interessantes, tais como:

- a. Há um deslocamento do ângulo  $2\theta$  para valores mais elevados, à medida que ocorre um aumento no tempo de tratamento, de 15min para 5h, chegando a 40h, com o maior ângulo  $2\theta$ ;
- b. Entre 40 e 80h de tratamento, o deslocamento inverte o sentido e chega próximo ao ângulo  $2\theta$  da estrutura, com 5h de tratamento. Isso indica uma reacomodação potencial da rede, como um alívio de tensões entre os sítios cristalográficos, mas, mantendo a estrutura inalterada.

Associa-se a essa fenomenologia um reflexo de apenas uma reacomodação estrutural do U-10Mo, com a interdifusão de Al em sua rede associada ao Si. Com apenas 15 min de tempo de tratamento, a estrutura era aberta, com um maior parâmetro de rede. Com o aumento do tempo de tratamento, houve um fechamento do parâmetro de rede. No período entre 40 e 80h, acredita-se que alguma ordenação mais coerente tenha ocorrido, possivelmente, com a formação da fase  $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ . Portanto, sugere-se que essa formação de fase seja significativa para se compreender melhor a região de 1-2 $\mu\text{m}$  junto à superfície de contato, em que, efetivamente, o bloqueio da difusão de alumínio ocorreu.

A partir desses dados, pode-se, possivelmente, explicar a razão do valor de 8% at de alumínio ter se tornado um valor limite no corpo da liga de U-10Mo, logo nos primeiros minutos de tratamento. Nesse sentido, havendo um bloqueio na passagem de Al logo nos primeiros micrômetros na estrutura do U-Mo em contato com o alumínio, por formação da fase  $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ , não haveria mais como fornecer o alumínio necessário para se produzir uma camada de interação, como citado na literatura. Portanto, tecnologicamente, esse aparecimento de uma fase altamente restritiva à formação da camada de interação se tornou importante para o desenvolvimento dos combustíveis nucleares à base de U-10Mo.

## 6. CONCLUSÕES

A liga U-10Mo é, basicamente,  $\gamma$  (U, Mo) com menos de 1% em volume de fase  $\alpha$ . Isso foi demonstrado na difração de RX do material bruto e tratado. A liga U-10Mo bruta de fusão, submetida a um tratamento térmico na fase  $\gamma$  em temperaturas de 1000°C, durante 72 horas, trouxe pequenas mudanças aos padrões da estrutura metaestável, na temperatura ambiente. Isso demonstra que a obtenção da liga U-10Mo, através de fusão por indução, é suficiente para a obtenção de  $\gamma$  (U, Mo) em estado bruto de fusão, talvez já suficiente para que essa liga seja utilizada como combustível nuclear, sem maiores tratamentos.

Mostrou-se que a técnica de montagem do par de interdifusão U-10Mo/AA1050, pelo método de laminação a quente, produziu interface adequada para os estudos de interdifusão. Essa técnica simulou, também, o primeiro passe de redução para se produzir combustíveis tipo MTR, utilizando-se U-10Mo monolítico em matriz estrutural de AA1050.

A partir dos tratamentos térmicos, as amostras revelaram que pares de difusão U-10Mo/AA1050 foram eficazes para demonstrar que os efeitos de interdifusão no estado sólido, entre os constituintes da amostra (U, Mo, Al, Si), seriam possíveis de ocorrer.

Os tratamentos térmicos realizados e o tratamento preliminar de selagem por laminação do U-10Mo, em matriz de AA1050, revelaram os seguintes efeitos:

1. Constatou-se que o Al, durante 15 minutos de aquecimento a 540°C, difundiu-se muito rapidamente, atingindo 8 at% Al até 200  $\mu\text{m}$  no interior da fase U-10Mo. Ainda nesse tratamento, o alumínio atingiu cerca de 2 at%, na região central da fase U-10Mo ( $\sim 1000 \mu\text{m}$ );
2. Deve-se salientar que apenas houve estabilização do teor de Al, em torno de 8 at% no corpo da fase U-10Mo, à medida que se crescia o tempo de tratamento;
3. Após 80h de encharque em 550°C, houve uma maior variação na composição dos 3 elementos principais, U, Mo, Al, em uma região muito próxima ao plano de separação ( $\pm 1 \mu\text{m}$ );
4. Nenhuma das fases do sistema U-Mo/Al foram identificadas.

Com base nessas evidências, sugere-se nesse trabalho que houve bloqueamento de difusão do Al, após uma rápida penetração na matriz de U-Mo nos primeiros momentos de tratamento, formando-se assim uma barreira química no processo e impedindo uma

maior difusão, durante tratamentos a 550°C, por várias horas. Sugeriu-se que a presença do silício existente na liga AA1050 foi o suficiente para criar uma barreira de poucos micrômetros. Essa barreira pode estar relacionada à formação de um produto de reação, formando o intermetálico  $Al_{3,21}Si_{0,47}$  ou outras estruturas de outros intermetálicos de Al com Si, U, Mo, impedindo o Al de se difundir, de forma mais efetiva, no interior da liga U-10Mo.

Esse estudo se tornou importante do ponto de vista tecnológico, pois revela uma forma de se bloquear a formação da camada de interação, possibilitando o uso da liga U-10Mo como combustível nuclear, tendo o AA1050 como matriz estrutural.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se como trabalhos futuros nos pares de difusão U-10Mo/AA1050:

1. Ensaaios que possibilitem maior definição da camada próxima à região de contato das fases.
2. Estudos cristalográficos para melhor compreensão do intermetálico  $Al_{3,21} Si_{0,47}$  que se forma nos primeiros estágios de tratamento térmico. Devem-se entender as condições reais que levam ao bloqueio difusional do Al na matriz U-10Mo, devido a esse produto de reação.
3. Sugere-se montar pares de difusão por laminação, a liga AA6061, com maior teor de Si, para verificação das características da interação U-10Mo.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. MEYER, M.K. e SNELGROVE, J.L. Update on the effort to develop and qualify new low enrichment fuels. *Joint meeting of TRTR-2005 and IGORR-10*. 2005, Gaithersburg, Maryland.
2. RERTR “Reduced Enrichment for Research and Test Reactors” (Enriquecimento Reduzido para Reatores de Teste e Pesquisa). *Departamento de Energia dos EUA (DOE), comitê técnico internacional de avaliação para substituição de combustíveis de reatores de pesquisa de HEU para LEU*. Disponível em < [www.rertr.anl.gov](http://www.rertr.anl.gov)> Acessado em: 24-05-2009.
3. HOFMAN, G.L.; et al. Initial assessment of radiation behavior of very-high-density low-enriched-uranium fuels. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 1999*, Budapest, Hungary.
4. **Commission, U.S. Nuclear Regulatory**. Safety Evaluation Report Related to the Evaluation of Low-Enriched Uranium Silicide-Aluminum Dispersion Fuel for Use in Non-Power Reactors. US. Nuclear Regulatory Commission Report NUREG-1313. 1988.
5. DURAZZO, M.; et al. Current status of U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> fuel element fabrication in Brazil 2007. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 2007*, Prague, Czech Republic.
6. DURAZZO, M. *História do combustível nuclear no IPEN*. Disponível em: <<http://www.ipen.br/sitio/?idc=368>> Acessado em 22-05-2008.
7. HOFMAN, G.L.; et al. Progress in development of low enriched U-Mo dispersion fuels. *International Meeting on Research Reactor Fuel Management, 2002 of Low Enriched U-Mo Dispersion Fuels*.
8. MAZAUDIER, F.; PROYE, C. and HODAJ, F. Further insight into mechanisms of solidstate interactions in UMo/Al system. *Journal of nuclear materials*. 2008, Vol. 377, pp. 478-485.

9. RYU, H.J.; KIM, Y.S. and HOFMAN, G.L. Characterization of the interaction products in U-Mo/Al dispersion fuel from in-pile and out-pile tests. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 2006*, Cape Town, Republic of South Africa.
10. KEISER, D.D.; CLARCK, R.C. and MEYER, M.K. Phase development in Al-rich U-Mo-Al alloys. *Scripta materilia*. **2004**, Vol. 51, pag. 893-898.
11. World Nuclear association. Disponivel em:  
<<http://w.w.w.world.nuclear.org/info/info61.html>> Acessado em: 22 de janeiro de 2010.
12. *Reatores no Brasil*, Disponivel em:  
<[www.nuclear.radiologia.nom.br/diversos/ipen1.htm](http://www.nuclear.radiologia.nom.br/diversos/ipen1.htm)> Acessado em: 04/05/2010.
13. Notícias informe CNEN Ano: 2009. Disponivel em: <[www.cnen.gov.br/noticias/lst-noticias-informe.asp?ano=2009&num=1](http://www.cnen.gov.br/noticias/lst-noticias-informe.asp?ano=2009&num=1)> Acessado em: 05/08/2010.
14. SNELGROVE, M. K.; MEYER, J. L. e HOFMAN, G. L. US-RERTR advanced fuel developments plan 1999. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 1998*, São Paulo, Brazil.
15. FROST, B.R.T. Nuclear Fuel Elements. Pergamon Press, 1982
16. DURAZZO, M.; et al. Tecnologia de fabricação do combustível nuclear a base de dispersão no IPEN. *18<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMat. 2008*, Porto de Galinhas-PE, Brasil.
17. HOFMAN, GERARD.; et al. Observations on the Irradiation Behavior of U-Mo Alloy Dispersion Fuel. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR. 2000*, Las Vegas, Nevada, USA.
18. NETO, ANA LÉA DOTAN e CARLOS de MOURA. Estudo de transformação de fases em ligas urânio-molibdênio submetidas a tratamentos térmicos. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 1992, Vol. 11, n. 2.
19. SALLER, H.A e ROUGH, F.A. The Alloys of Uranium. *Physical metallurgy of uranium The Geneva Series On The Peaceful Uses Of Atomic Energy*. 1960.



20. *Estrutura urânio ortorrômbica*. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/a20.s.png>> Acessado em: 06/07/2010.
21. *Estrutura urânio tetragonal complexa*. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/bU.s.png>> Acessado em: 06/07/2010.
22. *Estrutura urânio cubica de corpo centrada*. Disponível em: <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/gU.s.png>> Acessado em: 06/07/2010.
23. SALIBA-SILVA, A. M.; et al. Estudos térmicos e físicos para viabilizar a redução metalotérmica de urânio metálico a partir de UF<sub>4</sub>. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*. 2006, Vol. Vol. 8, pp. 85-90.
24. FILHO, MARIO RENNO GOMES e ETTORE BRESCIANI. Propriedades e usos de metais não-ferrosos. *ABM, São Paulo*. 1987.
25. DOTAN, A.L. e MOURA NETO, C. Estudo de transformação de fases em ligas de urânio molibdênio submetidas a tratamentos térmicos. *Revista Brasileira de aplicações de vácuo*. 2, 1992, Vol. 11.
26. HOFMAN, G.L.; MEYER, M.K. e RAY, A. Design of high density gamma-phase uranium alloys for LEU dispersion fuel applications. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 1998*, São Paulo, Brasil.
27. HOFMAN, G.L. *A short note on high density dispersion fuel*. RERTR-Argonne 1996. Disponível em: <<http://www.rertr.anl.gov/ADVFUELS/GHHD.PDF>> Acessado em: 14/04/2009.
28. YEMELYANOV, V. S. e YEVSTYUKHIN, A. I. The metallurgy of nuclear fuel. London. *Pergamon Press*. 1969.
29. GARG, S.P. e ACKERMANN, R.J. The high temperature phase diagrams for Th-Mo, Th-Re, U-Mo and U-Re; Derived thermodynamic properties of refractory metal solutes in liquid thorium an uranium. *Journal of nuclear material*. 64, 265-274, 1977.
30. SNELGROVE, J.L.; et al. Development of very-high-density-low-enriched-uranium. *Nuclear engineering and design*. Vol.78, Issue 1, pages 119-126, 1997.

31. HOFMAN, GERARD.; et al. Irradiation behavior of U-Nb-Zr alloy dispersed in aluminum. *Journal of nuclear materials*. Vol. 299, Issue 2, pages 175-179.
32. ANTONIO TEIXEIRA e SILVA.; CIRILA TACCONI de ALMEIDA.; PEDRO ERNESTO UMBEHAUN.; MITSUO YAMAGUCHI.; JOSÉ EDUARDO ROSA da SILVA e GEORGI LUCKI. Desempenho sob irradiação de elementos combustíveis do tipo U-Mo. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*. Santos, SP, Brazil, 2005.
33. TRAVELLI, ARMANDO. Status and progress of the rertr program in the year 2003. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR. 2003*, Chicago, Illinois, USA.
34. HILLS, R.F .; BUTCHER, R.R and HEYWOOD, J.A. *Journal of the Less Common Metals*. 1961, vol. 3, p. 155.
35. TANGRI, K. and WILLIAMS, G.L. *Journal of Nuclear Materials*. 1961, Vol. 4, n° 2, p. 226.
36. PALANCHER, H.; et al. Evidence for the presence of U-Mo-Al ternary compounds in the U-Mo/Al interaction layer grown by thermal annealing. *J. Appl. Cryst.* 2007, Vol.40, pg 1064-1075.
37. SEONG, BAEK-SEOK.; et al. Neutron diffraction study of U-10 wt% Mo alloy. *Journal of Nuclear Materials 2-3*. 2000, Vol. 277, pp. 274-279.
38. SINHA, V.P.; et al. Phase transformation of metastable cubic gama phase in U-Mo alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 506, 2010, pp. 253-262.
39. HOFMAN, G.L.; et al. Initial assessment of radiation behavior of very-high-density low-enriched-uranium fuels. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 1999*, Budapest, Hungary.
40. MIRANDOU, M.I.; et al. Interdiffusion between U-MO alloys and Al. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR. 2002*, Bariloche, Argentina.
41. HO JIN RYU, (KAERI-Coreia do Sul). Comunicação em palestra interna a SALIBA-SILVA, A. M, (CCN/IPEN/CNEN-SP), 2007.

42. GERARD L. HOFMAN.; MITCHELL K. MEYER.; JONG-MAN PARK.; DUKJIN-DONG.; YUSONG-KU TAEJON. Observations on the irradiation behavior of U-Mo alloy dispersion fuel. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 2000**, Las Vegas, Nevada, USA.
43. BERGHE, V.B.; RENTERGHEM, W.V e LEENAERS, A. Transmission electron microscopy investigation of irradiated U7wt% Mo dispersion fuel. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 2007**, Prague, Czech Republic..
44. PALANCHER, A.; et al. Evidence for the presence of U-Mo-Al ternary compounds. *Journal of applied crystallography ISSN 0021-8898*. 2007.
45. PARK, J.M.; et al. Phase stability and diffusion characteristics of U-Mo-X (X=Si, Al, Zr) alloys. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 2005**, Boston, Massachusetts, USA.
46. C.R. CLARK.; S.L. HAYES.; M.K. MEYER. *In proceeding of the 8th International Meeting on Research Reactor Fuel Management(RRF M)*. Munich, Germany . 2004.
47. LIU, YUNMING.; et al. Characterization of interaction layer in U-Mo/Al diffusion-couple. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 2009**, Beijing, China.
48. M. I. MIRANDOU.; S. N. BALARTB.; M. ORTIZB and M. S. GRANOVSKY. Characterization of the reaction layer in U-7wt%Mo/Al diffusion couples. *Journal of Nuclear Materials*. 2003, Volume 323, Issue, Pages 29-35 .
49. M. PARK.; H.J. RYU.; S.J. OH.; D.B. LEE.; C.K. KIM.; Y.S. KIM.; G.L. HOFMAN. Interdiffusion Behaviors of U-Mo-Zr/Al-Si. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 2006**, Cape Town, South Africa.
50. HO JIN RYU.; YOUNG SOO HAN.; JONG MAN PARK.; SOON DAL PARK and CHANG KYU KIM. Reaction layer growth and reaction heat of U-Mo/Al dispersion fuels using centrifugally atomized powders. *Journal of Nuclear Materials*. 2003, Vol. 321, Issues 2-3, Pages 210-220.

51. KIM, K.H.; et al. An investigation on the fuel/matrix reaction behaviors of U-Mo/Al dispersion fuel meats. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 2000**, Las Vegas, Nevada, USA.
52. CLARK, C.R.; MEYER, M.K. e STRAUS, J.T. Fuel Powder Production Form Ductile Uranium Alloys. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR. 1998**, São Paulo, Brazil.
53. OLIVEIRA, F.B.V.; RIELLA, H.G. e DURAZZO, M. Gamma uranium-molybdenum alloys behavior under hydrogen atmosphere. *17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMat. 2006*, Foz do Iguaçu-PR, Brasil.
54. KIM, K.H.; et al. Characterization of U-2wt% Mo and U-10Wt% Mo alloy powders prepared by centrifugal atomization. *Journal of Nuclear Materials*. 245, 179-184, 1997.
55. RUBEN, S. *Manual de Elementos Químicos*. São Paulo : Ed. Edgar Blucher Ltda., 1970.
56. HOFMAN, G.L.; et al. *Progress in development of low-enriched U-Mo dispersion fuels*. Disponível: <<http://www.osti.gov/energycitations/purl.cover.jsp?purl=/793079-Yr2QeS/native/>>. Acessado em: 25-05-2008.
57. GLENN A. MOORE.; FRANCINE J. RICE.; NICOLAS E.; WOOLSTENHULME.; W. DAVID SWANK.; DELON C.HAGGARD.; JAN-FONG JUE.; BLAIR H PARK.; STEVEN E. STEFFLER.; N. PAT HALLINAN.; MICHAEL D. CHAPPLE, and DOUGLAS E. BURKES. Monolithic Fuel Fabrication Process Development at the Idaho National Laboratory. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR 2008**, Washington, D.C,USA.
58. MEYER, M.K.; et al. Irradiation Behavior of uranium-molybdenum fuel quantitative data from RERT-1 and -2. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR 1999**, Budapest, Hungary.
59. MEYER, M.K.; et al. Metallographic analysis of irradiated RERTR-3 fuel test specimen. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors* . **RERTR 2000**, Las Vegas, Nevada, USA.

60. TRAVELLI, A. Status and progress of the RERTR program in the 2002. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 2002*, Bariloche, Argentina.
61. HOFMAN, G.L.; KIM, Y.S.; D. Wachs and RYU, H.J. Results of low enriched U-Mo dispersion fuel miniplates from irradiation test RERTR 6, Preliminary analysis of the effect of silicon on the irradiation behavior of UMo/Al dispersion fuel. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 2006*, Cape Town, Republica of South Africa.
62. CLARK, C.R.; et al. Update on monolithic fuel fabrication development. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 2005*, Boston, USA.
63. WACHS, D.M.; et al. Irradiation testing of high density U-Mo fuels in the ATR. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR 2005*, Boston, USA.
64. A.B. ROBINSON.; D.M. WACHS.; D.E BURKES.; D.D. KEISER. Post Irradiation Examination of Modified Interface High Density Monolithic Fuel. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR. 2008*, Washington, D.C. USA.
65. ROBINSON, A.B.; et al. *Irradiation Performance of U-Mo Alloy Based ‘Monolithic’ Plate-Type Fuel – Design Selection 2009*. Idaho National Laboratory. Disponivel: <<http://www.inl.gov>>. Acessado em: setembro de 2010.
66. BALART, S.; et al. U-Mo Alloy powder obtained by a hidride-dehydride process. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors . RERTR. 2000*, Las Vegas, Nevada, USA.

## APÊNDICE 1 - EVOLUÇÃO DA PESQUISA DOS COMBUSTÍVEIS U-MO LEU

Ao longo dos anos, os diversos testes do RERTR identificaram os combustíveis à base de U-Mo como viáveis para a concepção do LEU de combustíveis nucleares. Elas são promissoras por conter teor de Mo entre 6% e 10% e poderem chegar a densidades de urânio até  $9\text{g/cm}^3$ . No entanto, os testes do RERTR ainda buscam resolver o problema da interação química da liga U-Mo utilizando o alumínio como matriz combustível. Várias soluções em potencial estão sendo avaliadas para estabilizar a camada de interação ou limitar seu crescimento. Devido a isso a qualificação do produto tem sido mais lenta do que foi esperada nos primeiros anos de desenvolvimento no final da década de 90.

Estas soluções incluíram, mais recentemente, alguns estudos da camada de interação, passando pela adição de alguns elementos como o silício na matriz alumínio utilizada no combustível U-Mo. Outros estudos propostos se direcionaram para limitação da área de contato da matriz, utilizando o combustível na forma monolítica LEU com densidade de urânio de  $15,6\text{g/cm}^3$  (39), (56), (57)

Os desenvolvimentos com os diversos experimentos durante a últimas décadas avaliados pelo programa RERTR, demonstram a potencialidade das ligas U-Mo como combustível nuclear:

1. RERTR 1, 2, 3, realizados de 1997 a 1999, utilizaram para teste de irradiação 32 miniplacas com diversos materiais candidatos a combustível. Os resultados indicaram a liga U-Mo dispersa em matriz de alumínio (Mo = 6% a 10% com 8 a  $9\text{gU/cm}^3$ ) como promissoras para utilização em elemento combustível. As condições de temperatura dos testes em RERTR 1 e 2 foram abaixo das condições de irradiação  $\sim 100^\circ\text{C}$ . O teste (RERTR-3) estudou o comportamento do combustível U-Mo sob alta temperatura (até  $\sim 250^\circ\text{C}$ ) sob condições de irradiação (58), (59).
2. A partir da análise dos resultados do RERTR 4 e RERTR 5, realizadas entre 2000 a 2001 (60), feitas miniplacas irradiadas de partículas atomizadas e partículas usinadas, com variações de Mo de 6 a 10%. Revelou-se que realmente ocorria reação significativa do material combustível U-Mo e a matriz de alumínio ocasionando o inchamento do combustível, e, assim, afetando suas propriedades térmicas com im-

plicações na transferência de calor. Isso confirmava os exames de pós-irradiação do RERTR 3 que evidenciava esse fato.

3. No RERTR-6, realizado em 2005, revelou que havia minimização da interação química entre o combustível e a matriz no combustível quando essa continha a adição de silício. O RERTR-6, foi o primeiro teste de irradiação de combustível monolítico, quando a placa (folha) ocupava a totalidade do volume no cerne do combustível, alguns trabalhos apresentam a relevância da importância do tema (61), (62).
4. Nos testes do RERTR 7 e 8, realizados entre 2005 e 2007, foram fornecidos dados referentes ao inchamento nas placas de U-Mo, demonstrando a necessidade de modificações nos teores de adição no conjunto U-Mo/Al. Como a dispersão com adição de 2% em peso de silício provou reduzir a camada de interação, produziram-se melhores resultados no pós-irradiação. No RERTR-6, conseguiu-se ~ 40% de queima e, no RERTR-7, com adição de silício, conseguiu-se até 100% de queima (63). RERTR-8, a partir de 2007, é um experimento comprobatório dos resultados alcançados nos RERTRs anteriores. O desenvolvimento procura atender o processo de credenciamento da liga combustível U-Mo, a dispersão na matriz de Al. O desenvolvimento do monolítico continua sendo realizados em paralelo. Placas de combustíveis ternários com U-Mo-Zr e U-Mo-Ti e as quantidades de silício na matriz (Al-4043) são investigados para identificar o seu benefício na inibição da camada de interação de Al com composto combustível (64)
5. Os testes RERTR 9, desde 2007, foram divididos em RERTR-9A e 9B (63). O principal objetivo foi o de se confirmar que o desempenho de combustíveis de dispersão com silício demonstra redução na taxa de crescimento e maior estabilidade durante irradiação da camada de interação. Esforços estão voltados para melhorar a seleção do material da matriz incluindo ligas de alumínio contendo silício comercial (por exemplo, Al-4043), ligas de silício, alumínio binário, e misturas binárias de alumínio e silício (ambos com frações em peso entre 2 e 10%). Com base em observações feitas em ensaios de difusão, o uso de ligas ternárias também estão sendo examinadas para determinar se há redução a taxa de camada de interação. No uso de um combustível monolítico, revelou-se ter porosidade semelhante às observadas nos combustíveis a dispersão, pois formava-se uma fina camada de interação entre o combustível e o revestimento. Técnicas para incorporar silício na interface ou a aplicação de uma barreira de difusão estão sendo desenvolvidas. Variante do tipo de combustível monolítico inclui uma versão do revestimento de placa zircaloy .

De uma forma geral, os experimentos RERTR-8 e RERTR-9 mostraram resultados muito promissores. Os vários experimentos com placas combustíveis de U-Mo mostraram bom desempenho a partir da introdução de adições de silício. O combustível tipo monolítico ainda tem problemas, principalmente com relação à interface combustível/revestimento. Os resultados dos testes de irradiação são bastante satisfatórios (63).

Os experimentos do RERTR-10 comentados em 2009 (65), foram divididos em duas partes, onde no experimento RERTR-10A, as placas combustíveis continham base monolítica de U-10Mo fabricadas por prensagem isostática a quente. Isso foi feito para se avaliar o efeito de diferentes camadas de silício e zircônio. No experimento RERTR-10B, as placas monolíticas foram fabricadas por atrito entre duas camadas de diferentes espessuras de silício e com barreiras de difusão de nióbio ou de zircônio.

Tem-se mostrando que a liga U-10Mo apresenta boa estabilidade a altas temperaturas, sobretudo quanto à interface combustível/revestimento promovendo menos inchamento do que as demais ligas. A liga U-10Mo também se mantém estável para processos de fabricação do combustível, uma vez que tem mostrado excelentes propriedades de laminação e é resistente à decomposição da fase  $\gamma$  durante a exposição em temperaturas elevadas.

Os tratamentos na interface combustível/revestimento incluindo a aplicação de ligas de alumínio contendo silício e aplicação de materiais de barreira, tais como Zr e Nb, são promissores para estabilizar a interdifusão na interface nos combustíveis.



## APÊNDICE 2 – FICHA DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X [PDF] DO COMPOSTO $Al_{3,21}Si_{0,47}$

### Card Information

**Names:** Aluminum Silicon  
**Formula:**  $Al_{3,21}Si_{0,47}$   
**PDF Number:** 41-1222  
**Quality:** questionable  
**Subfiles:** inorganic alloy

### Cell and Symmetry Information

**System:** unknown

### Instrument Information

**Radiation:** CuK $\alpha$ 1      **Wavelength:** 1.54056      **Filter:** Graph  
**Instrument(d):** diffractometer      **Standard:** Si  
**Instrument(l):** diffractometer      **l type:** unknown

### Comments and Additional Information

**Source:** Sample obtained from Bureau of Analysed Standards (British Chemical Standards), UK.  
**General:** Contains the following (wt.%): Cu 0.03, Mg 0.13, Fe 0.41, Mn 0.21, Ni 0.12, Zn 0.29, Pb 0.04, Sn 0.12, Ti 0.06.  
**Quality:** O assigned because unindexed.  
**Deleted by:** Delete: mixture of Al & Si; WFM 4/95.

### Literature References

**General:** Acharya, B., Regional Research Laboratory, Bhubaneswar, Orissa, India. *ICDD Grant-in-Aid* (1990)

### Peak Data

