



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em  
combustíveis de reatores nucleares de pesquisa**

**ALINE BIAZOTTI RIBEIRO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

Coorientador:

Prof. Dr. Michelangelo Durazzo

**São Paulo**

**2022**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em  
combustíveis de reatores nucleares de pesquisa

Versão Corrigida  
Versão Original disponível no IPEN

ALINE BIAZOTTI RIBEIRO

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

Coorientador:

Prof. Dr. Michelangelo Durazzo

São Paulo

2022

Fonte de Financiamento: CNEN/ IPEN

Processo nº: 01342.002693/2019-80

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

BIAZOTTI RIBEIRO, A. **Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa**. 2022. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

<p>Biazotti Ribeiro, Aline</p> <p>Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa / Aline Biazotti Ribeiro; orientador Ricardo Mendes Leal Neto; co-orientador Michelangelo Durazzo. -- São Paulo, 2022.</p> <p>79 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.</p>
--

**Folha de aprovação**

Nome: Aline Biazotti Ribeiro

Título: Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto (presidente)

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Cláudio José da Rocha (suplente)

Instituição: Instituto de pesquisa energética e nuclear (IPEN)

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Thomas Augusto Guisard Restivo

Instituição: Universidade de Sorocaba

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Jan Vatauvuk (suplente)

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Luis Antonio Ccopa Ybarra

Instituição: Universidade Anhembi-Morumbi

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Guilherme Duarte de Barros (suplente)

Instituição: Universidade Anhembi-Morumbi

Julgamento: \_\_\_\_\_

Dedico este trabalho ao  
meu filho Miguel Biazotti de Toledo.

## **Agradecimentos**

Ao professor Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, pelo apoio, paciência e empenho para me orientar neste trabalho e por todo conhecimento compartilhado ao longo das atividades desenvolvidas.

Ao professor Dr. Michelangelo Durazzo, pelas discussões e orientações neste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pelo auxílio financeiro recebido.

A todos os funcionários da secretária, que sempre estiveram dispostos em ajudar.

Aos pesquisadores e professores do IPEN, em especial e em memória do professor Arnaldo Homobono Paes de Andrade.

Ao capitão André Ricardo Pinheiro, que sempre acreditou no meu potencial.

Agradeço igualmente a todos os meus colegas de Mestrado, especialmente Marcela, Paulo Victor e Jânio, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Aos membros da banca que disponibilizaram de seu tempo para agregar conhecimento a este trabalho.

Por último, quero agradecer ao meu marido, Pedro, e a toda a minha família por sempre me estimular a continuar os estudos.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”  
(Charles Chaplin)

## RESUMO

BIAZOTTI RIBEIRO, A. *Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa*. 2022. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Combustíveis nucleares à base de dispersão de partículas de ligas U-Mo em matriz de alumínio, para reatores de pesquisa de alto desempenho vem sendo desenvolvidos há mais de 20 anos. As ligas U-Mo em questão têm entre 7 e 10% em peso de Mo, o que possibilita atingir densidades de 6,5 a 8,5 gU/cm<sup>3</sup>. As ligas U-Mo não são frágeis, o que torna impraticável a produção de pó por cominuição mecânica, ao contrário do que ocorre com outras fases físséis, como o U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> ou o U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. O Dentre os métodos alternativos, a hidretação foi adotada no IPEN, o que justifica a presente revisão da literatura sobre o assunto, compreendendo não apenas a hidretação das ligas U-Mo, mas também a hidretação do urânio metálico. Foram elaboradas expressões de busca com operadores booleanos, as quais foram aplicadas em cinco bases de dados/site (Free Patents Online, INIS, repositório do IPEN, Science Direct e Web of Science). A busca foi limitada a referências publicadas em português e inglês no período de 1971 a 2021. Da revisão da literatura, constatou-se que há divergências quanto aos procedimentos de hidretação, principalmente no que concerne à ativação térmica (primeira hidrogenação), muito provavelmente em razão de diferentes estados superficiais do material de partida. Tais divergências constituem excelente oportunidade de pesquisa e desenvolvimento, essenciais para a implementação de um processo de produção reprodutível baseado em hidretação.

**Palavras-chave:** Urânio-molibdênio; combustível nuclear; hidretação; dispersão.



## ABSTRACT

BIAZOTTI RIBEIRO, A. *Revisão sobre a hidretação de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa*. 2022. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Nuclear fuels based on dispersion of U-Mo alloy particles in an aluminum matrix, for high performance research reactors, have been developed for more than 20 years. The U-Mo alloys in question have between 7 and 10% by weight of Mo, which makes possible to reach densities of 6.5 to 8.5 gU/cm<sup>3</sup>. U-Mo alloys are not brittle, which makes the production of powder by mechanical comminution impractical, unlike what happens with other fissile phases, such as U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> or U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Among the alternative methods, hydriding was adopted at IPEN, which justifies the present review of the literature on the subject, comprising not only the hydriding of U-Mo alloys, but also the hydriding of metallic uranium. Search expressions were elaborated with Boolean operators, which were applied in five databases/sites (Free Patents Online, INIS, IPEN repository, Science Direct and Web of Science). The search was limited to references published in Portuguese and English from 1971 to 2021. From the literature review, it was found that there are divergences regarding the hydride procedures, especially regarding thermal activation (first hydrogenation), most likely due to different surface states of the starting materials. Such divergences constitute an excellent opportunity for research and development, essential for the implementation of a reproducible production process based on hydriding.

**Keywords:** Uranium-molibdenum; nuclear fuel; hydriding; dispersion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Densidade do Urânio em função da concentração em volume da fase dispersa na matriz de alumínio (para densidades teóricas da fase e da matriz)...	18
Figura 2 – Coeficiente de dilatação térmica nas três direções da fase $\alpha$ do urânio .....	25
Figura 3 – Diagrama de fases U-Mo até 19% em massa .....	27
Figura 4 – Curvas de tempo, temperatura e transformação para diferentes percentuais atômicos de molibdênio, indicando o tempo para o início da decomposição da fase gama (ligas solubilizadas a 1.000°C) .....	27
Figura 5 – Esquema resumido sugerido das etapas do processo de hidretação da liga de urânio-molibdênio .....	32
Figura 6 – Curva de potencial de Lennard-Jones para ligação de hidrogênio a um metal indicando: (i) fisissorção para processos ativados e não ativados; (ii) dissociação e quimissorção na superfície; (iii) penetração superficial e quimissorção; e (iv) difusão.....	35
– Dependência do $\ln R$ em $\ln PH_2$ para a reação $U - H_2$ em temperaturas selecionadas entre 10 e 380 °C .....	37

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resultados experimentais das expressões de buscas, artigos que detalharam os parâmetros .....	566
Quadro 2 – Resultados experimentais das expressões de buscas, artigos que realizaram a limpeza superficial.....	577
Quadro 3 – Resultados experimentais das expressões de buscas, artigos que realizaram a limpeza superficial.....	58
Quadro 4 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	59
Quadro 5 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	600
Quadro 6 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	611
Quadro 7 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	622
Quadro 8 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	633
Quadro 9 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	644
Quadro 10 – Resultados experimentais das expressões de buscas.....	655

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Estruturas cristalinas do urânio .....	24
---	----

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AFM	Atomic force microscopy
EFPDs	Effective full power days
EMPA	Electron probe micro-analyzer
HEU	<i>Highly Enriched Uranium</i>
HSM	Hot stage microscopy
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IRIS	International reactor innovative and secure
KAERI	Korea Atomic Energy Research Institute
LEU	<i>Low Enriched Uranium</i>
MTR	Material Test Reactor
PIE	Post Irradiation Examination
RERTR	Reduced Enrichment for Research in Test Reactor
TTT	Tempo, Temperatura, Transformação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>21</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1 Atuais combustíveis do IPEN</b> .....	<b>22</b>
3.1.1 Combustíveis à base de urânio-molibdênio .....	22
3.1.2 Urânio metálico .....	24
3.1.3 Ligas urânio-molibdênio .....	26
<b>3.2 Processo de fabricação de pós da liga</b> .....	<b>28</b>
3.2.1 Atomização .....	29
3.2.2 Rotas mecânicas.....	30
3.2.3 Hidretação-desidretação .....	30
<b>4 MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>32</b>
<b>5.1 Mecanismos e variáveis da Hidretação</b> .....	<b>33</b>
5.1.1 Sítios de reação de hidretação.....	38
5.1.2 Óxido na superfície do urânio .....	40
5.1.3 Pressão e temperatura do gás hidrogênio .....	43
5.1.4 Pureza do gás hidrogênio .....	44
<b>5.2 Hidretação Massiva de ligas de U-Mo</b> .....	<b>44</b>
5.2.2 Limpeza superficial .....	45
5.2.3 Ativação térmica.....	48
5.2.4 Hidretação .....	50
5.2.5 Moagem .....	51
5.2.6 Desidretação .....	522
<b>5.3 Hidretação não massiva de ligas de U-Mo</b> .....	<b>53</b>
<b>6 DISCUSSÃO</b> .....	<b>544</b>
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>666</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os reatores nucleares de pesquisa são utilizados para diversas finalidades. Entre elas se destacam o teste de materiais, o desenvolvimento de combustíveis nucleares, e a produção de radioisótopos. Atualmente existem mais de 220 reatores de pesquisa em operação contabilizados em 53 países (WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, 2021).

Os reatores de pesquisa mais difundidos mundialmente são do tipo Material Test Reactor (MTR). Esses tipos de reatores utilizam combustíveis com maior enriquecimento de urânio, normalmente até 20% em peso em  $^{235}\text{U}$ , comparando com um reator de potência, que requer somente enriquecimento entre 3 a 5% em peso em  $^{235}\text{U}$  (WORLD NUCLEAR ASSOCIATION, 2021; DURAZZO e RIELLA, 2015; SALIBA et al., 2011) .

Ao final dos anos 1970, a maioria dos combustíveis utilizados nos reatores de pesquisa eram fornecidos pelos Estados Unidos para 35 países, totalizando 141 reatores de pesquisa, estimando-se uma circulação de 5.000Kg/ano de urânio altamente enriquecido (LEWIS, 1978).

Em maio de 1974, ocorreu a explosão de uma bomba nuclear teste na Índia, na qual foi utilizado o reprocessamento do material físsil plutônio, extraído do reator de pesquisa CIRUS (Canada-India Reactor US) (ATOMIC ARCHIVE.COM, 2021).

Devido a tais circunstâncias e a preocupação com a não proliferação de armamento nuclear, reprocessando combustível altamente enriquecido HEU

Os primeiros reatores de pesquisa utilizavam combustíveis altamente enriquecidos, denominados *Highly Enriched Uranium* (HEU), que continham mais do que 90 % em peso do isótopo físsil  $^{235}\text{U}$  em liga de urânio. Dessa forma, com a restrição imposta pelo programa americano, foi necessário converter os reatores que utilizavam combustíveis com alto enriquecimento HEU para baixo enriquecimento, *Low Enriched Uranium* (LEU) (CUNNINGHAM et al., 1957).

A princípio, o programa de redução do enriquecimento dos combustíveis deveria ser alcançado com as seguintes premissas:

- Não diminuição da capacidade de testes dos reatores;
- Não redução significativa da vida útil do caroço dos reatores;
- Não realizar modificações extensivas no reator;

- Não alterar nenhum requisito de segurança ou licenciamento (TRAVELLI, 1978).

As pesquisas tiveram como enfoque o desenvolvimento dos combustíveis do tipo placa. No entanto, com a imposição do programa americano, foi necessário aumentar a quantidade de urânio em cada placa. Ocorrendo assim de duas maneiras: pelo aumento da fração volumétrica de fase físsil, e pelo uso de ligas ou compostos de urânio com maior concentração deste elemento no núcleo das placas conforme mostrado na Figura 1 (SNELGROVE et al., 1987).

Neste período, os principais combustíveis (HEU), que estavam em uso eram  $UAl_x$  e  $U_3O_8$ , com densidades de  $1,7 \text{ gU/cm}^3$  e  $1,3 \text{ gU/cm}^3$ , respectivamente, ambos em dispersão. Depois de estender a fração volumétrica destes compostos até o limite prático de 45%, foram obtidas as densidades de  $2,4 \text{ gU/cm}^3$  para o  $UAl_x$  e  $3,2 \text{ gU/cm}^3$  para o  $U_3O_8$ . Com isso, esses combustíveis foram convertidos para LEU (SNELGROVE et al., 1987).

Em 1988, o combustível à dispersão  $U_3Si_2-Al$  foi qualificado com sucesso pela Comissão Regulatória Nuclear Americana, e liberado para comercialização, alcançando a densidade de urânio de até  $4,8 \text{ gU/cm}^3$  ("United States Nuclear Regulatory Commission: Safety evaluation report related to the evaluation of low-enriched uranium silicide-aluminum dispersion fuel for use in non-power reactors," 1988).

Desde a qualificação do combustível, diversos reatores foram convertidos para combustíveis de baixo enriquecimento ( $<20\% \text{ }^{235}\text{U}$ ). No entanto, devidos aos critérios de conversão, alguns reatores tiveram que ser descomissionados e em outros só será possível a conversão utilizando combustíveis de densidades entre  $6,5$  a  $8,5 \text{ gU/cm}^3$  (REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, 2021; PHILLIPS et al., 2016).

Com o propósito de converter tais reatores, outros combustíveis de alta densidade tem sido pesquisados, utilizando diferentes elementos de liga. Entre eles, o molibdênio é o mais propício para ser qualificado, na forma de ligas U-Mo com 7-10% em peso, cujas partículas são dispersas na matriz do alumínio, com uma densidade de urânio entre  $7$  e  $8 \text{ gU/cm}^3$ . O desempenho sob irradiação desse tipo de combustível está sendo testado, pois ainda é necessário reduzir a condutividade térmica e instabilidade mecânica ocasionada devido à interação com a matriz de alumínio formado, devido a uma formação ternária do  $U-MoAl_x$ . Estudos



mais recentes foram realizados para obter resultados quantitativos das frações volumétricas da camada de interação e da distribuição do tamanho das partículas nas placas combustíveis (DURAZZO e RIELLA, 2015; MEI et al., 2022; MEYER et al., 2014).

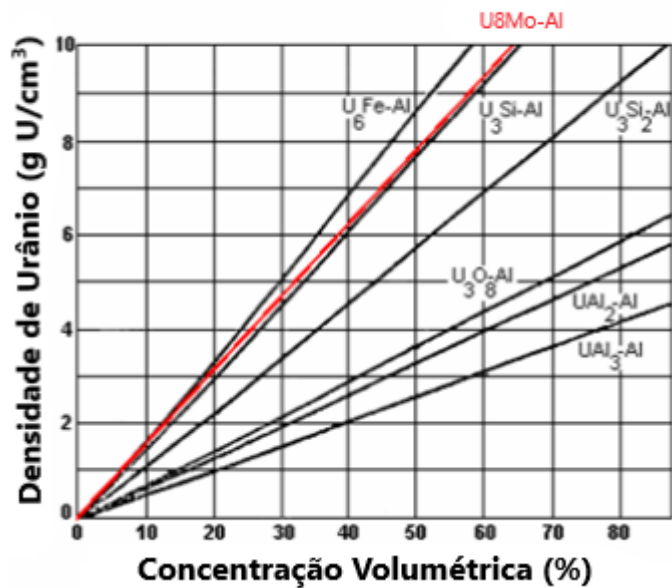
Conforme mostrado na Figura 1, é apresentado diferentes compostos de urânio.

O limite tecnológico utilizado para a fabricação de combustíveis a dispersão é de 45% em volume de material físsil disperso, visto que deve ser mantida uma matriz contínua do dispersante, que é o alumínio, neste caso. Os compostos de silicetos de urânio e o  $U_6Fe$  foram considerados inicialmente promissores. No entanto, foram encontrados alguns problemas na utilização destes intermetálicos, devido ao alto teor de urânio e à instabilidade dimensional durante a operação, provocando com isso, inchamento das placas combustíveis devido à formação de gases, sendo os mais abundantes gerado na fissão os gases nobres Kr e Xe (aproximadamente 1/3 de todas as fissões).

Esses gases, sendo em grande parte insolúveis em todos os materiais, tendem a formar pequenas bolhas, com isso ocasionando um grande inchamento e impactando a microestrutura e, subseqüentemente, causando problemas termo hidráulicos que comprometem a segurança do reator (SNELGROVE et al., 1987; COPELAND et al., 1987; LEENAERS et al., 2020).

Atualmente, a tecnologia mais avançada disponível comercialmente para fabricação dos combustíveis tipo placa dos reatores MTR, é baseada na dispersão de  $U_3Si_2-Al$ , com densidade de até  $4,8 \text{ gU/cm}^3$  (DURAZZO e RIELLA, 2015).

Figura 1– Densidade do Urânio em função da concentração em volume da fase dispersa na matriz de alumínio (para densidades teóricas da fase e da matriz)



Fonte: TEIXEIRA e SILVA et al., 2005.

Atualmente, o núcleo do reator IEA-R1 é composto dos combustíveis a dispersão de  $U_3O_8$ -Al e  $U_3Si_2$ -Al. O combustível de  $U_3O_8$ -Al fabricado pelo IPEN, encontra-se qualificado com uma densidade de até  $2,3 \text{ gU/cm}^3$  (33% em volume da fase  $U_3O_8$ ) e o de  $U_3Si_2$ -Al, até uma densidade de  $3,0 \text{ gU/cm}^3$  (26% em volume da fase  $U_3Si_2$ , ambos utilizando baixo enriquecimento de urânio (Low Enriched Uranium—LEU 19,9% de U-235).

Desde 2010, o governo brasileiro formalizou a decisão para construção de um novo reator nuclear, com uma potência maior que os atuais reatores de pesquisa do país. O Reator RMB (reator multipropósito brasileiro) tem como principal objetivo produzir radioisótopos e radiofármacos, com isso atender a demanda nacional do molibdênio-99 gerador do tecnécio-99m. A necessidade se agravou devido ao serviço de medicina nuclear brasileiro ter sido significativamente afetado, em razão da crise internacional do molibdênio-99, ocorrida em 2009 (PERROTTA e SOARES, 2015).

Inicialmente, o reator RMB utilizará o combustível à base de dispersão  $U_3Si_2$ -Al, com densidade de até  $4,8 \text{ gU/cm}^3$ , com enriquecimento de urânio de 19,75% em peso, esse processo de fabricação do combustível foi desenvolvido pelo próprio Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) (PERROTTA e OBADIA, 2011).

O combustível a base de U-Mo, futuramente poderá substituir o combustível  $U_3Si_2-Al$  no reator RMB, tendo em vista sua maior densidade de urânio em relação ao  $U_3Si_2-Al$ , além de possuir uma melhor eficiência no reprocessamento do combustível (LOPES, RESTIVO e GOMIDE, 2012).

O processo de fabricação de combustíveis nucleares utilizando a técnica de hidretação ocorre com a exposição da liga de urânio ao gás hidrogênio, sob condições apropriadas de temperatura e pressão, podendo ocorrer através de duas rotas distintas de hidretação (DURAZZO e RIELLA, 2015).

O propósito original do trabalho partiu da necessidade de se definir um processo de fabricação do combustível U-Mo, baseado na hidretação, que fosse reprodutivo e pudesse ocorrer em temperaturas inferiores a  $300^{\circ}C$ .

A proposta inicial deste projeto incluía uma parte experimental, onde seria definido um procedimento de tratamento químico superficial (decapagem), com a finalidade de remover possíveis sujidades ou óxidos da amostra metálica, que permitisse realizar a hidretação de ligas de U-Mo em baixas temperaturas. No entanto, devido às restrições impostas pela pandemia COVID-19, houve uma mudança da proposta inicial do projeto, na qual o presente trabalho irá contemplar somente à uma revisão bibliográfica sobre o tema de hidretação de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa.

## **2 OBJETIVO**

Este trabalho visa elaborar uma revisão bibliográfica sobre a hidratação do urânio metálico e de ligas U-Mo empregadas em combustíveis de reatores nucleares de pesquisa. Pretende-se com isso dar suporte para a pesquisa e desenvolvimento da produção de elementos combustíveis tendo como fase físséis partículas de ligas U-Mo, cuja cominuição é auxiliada por hidratação.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Atuais combustíveis do IPEN

Desde 1956, em sua fundação, o IPEN vem pesquisando e desenvolvendo tecnologias para fabricação de combustíveis nucleares. Porém, só foi possível abastecer o reator IEA-R1 com o primeiro elemento combustível de fabricação nacional em 1988, com o  $U_3O_8$  disperso em matriz de alumínio contendo  $1,9 \text{ gU/cm}^3$ .

Além desse combustível, foi implantada em 1998 a tecnologia de fabricação do combustível a base de  $U_3Si_2$ , permitindo a elevação da densidade de urânio no combustível de  $1,9$  (no caso do  $U_3O_8$ ) para  $3,0 \text{ gU/cm}^3$ , mantendo-se a fração volumétrica do material físsil na dispersão em 27%, a qual já estava qualificada para o  $U_3O_8$  (DURAZZO et al., 2007).

#### 3.1.1 Combustíveis à base de urânio-molibdênio

Desde 1960, ligas de U-Mo vem sendo estudadas para o desenvolvimento de combustíveis nucleares. Porém, após as restrição imposta pelo Programa RERTR, os esforços se intensificaram a fim de desenvolver novos combustíveis de baixo enriquecimento. No entanto esse tipo de combustível nuclear requer um significativo aumento da densidade de urânio nas placas, sendo quantidades substancialmente mais altas do que as possíveis com o combustível de dispersão  $U_3Si_2$  (REST et al., 2006).

Além das pesquisas do Programa RERTR, diversos países vêm desenvolvendo e testando o combustível à base de U-Mo, entre eles, Canadá, França, Coreia e Rússia (WACHS, 2007).

No programa RERTR foi realizada uma série de experimentos para determinar o comportamento básico de irradiação do combustível U-Mo. Entre os experimentos, foram testados diferentes teores de molibdênio e de métodos de produção de pó das ligas U-Mo, além de diferentes taxas de fissão em temperaturas variáveis (LEMOINE et al., 2004).

Os primeiros testes do RERTR com ligas U-Mo aconteceram em meados de 1997, nas seguintes condições:

RERTR-1: concentração de Mo entre 4 a 10% em massa, irradiação 94 dias, queima entre 39 e 45%, temperatura 65°C.

RERTR-2: concentração de Mo entre 4 a 10% em massa, irradiação 232 dias, queima entre 65 e 71%, temperatura 65°C.

RERTR-3: concentração de Mo de 6,7 a 10,6 % em massa, irradiação 48 dias de potência efetiva, EFPDs, em dois ciclos do reator, queima de 24,9% a 41%, temperatura entre 140-240°C (WACHS, 2007).

Os resultados do 1º e do 2º teste no PIE indicaram, em geral, excelentes comportamentos de irradiação (baixo inchamento e irradiação dimensionalmente estável) para ligas U-Mo, com teor de molibdênio superior a 6% em peso. No entanto, o 3º teste apresentou um inchamento nas placas. Apesar de aceitável, a razão do inchamento está correlacionada com a temperatura, e também, com a interação de U-Mo na matriz de Al. Essa interação gera um produto com baixa condutividade térmica, o que resulta no aumento de temperatura em pontos isolados do combustível (WACHS, 2007).

Os testes também foram realizados utilizando U-Mo monolítico, os resultados foram promissores, abrindo a possibilidade para desenvolvimento de combustíveis com densidades de urânio bem superiores a 8 gU/cm<sup>3</sup> (WACHS, 2007).

Os últimos testes realizados pelo programa RERTR-7 foi analisado a dependência da composição da matriz do combustível irradiado com a evolução dos gases de fissão. Foram utilizadas duas ligas U-7Mo/Al<sub>2</sub>Si e U-7Mo/Al, como resultado comparativo foi verificado que a liga U-7Mo/Al ocorre maior interação com a matriz do combustível e uma temperatura mais alta quando comparado com a liga U-7Mo/Al<sub>2</sub>Si. Tanto a camada de interação da matriz do combustível quanto a temperatura mais alta no cerne do combustível podem influenciar a composição da matriz do combustível e o aumento dos gases de fissão (SMITH 2021).

O programa francês International reactor innovative and secure (IRIS), desde 1999, também vem pesquisando o desenvolvimento do combustível U-Mo. Porém, igualmente aos testes do RERTR, apesar de um bom desempenho do combustível, foi verificado um inchamento nas placas (CORNER et al., 2007).

### 3.1.2 Urânio metálico

Ao pensar em combustíveis com alta concentração de urânio, poderia ser óbvia a utilização de urânio metálico puro, o que resultaria na maior concentração possível de urânio. Entretanto, depois de algumas pesquisas, esse combustível apresentou limitações nas faixas de temperaturas operacionais (HOFMAN e KIM, 2005), em razão de fatores apresentados a seguir.

A temperatura de fusão do urânio metálico é de 1130 °C. Há três formas alotrópicas distintas: U-  $\alpha$ ; U-  $\beta$  e U- $\gamma$  (WILKINSON, 1962).

A fase  $\alpha$  do urânio é ortorrômbica e estável abaixo de 668°C. A fase  $\beta$  é tetragonal e estável entre 668°C a 775°C. A fase  $\gamma$  é cúbica de corpo centrado e é estável desde o ponto de fusão até 775°C (OLOFSON, MEYER e HOFFMANNER, 1976). Mais informações sobre as estruturas cristalinas das fases do urânio são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1– Estruturas cristalinas do urânio

Fase cristalina	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Rede Espacial	Parâmetro de rede (Å)	Nº efetivo de átomos por célula unitária
U- $\alpha$	19,12	Ortorrômbica	a=2,852 b=5,865 c=4,91	4
U- $\beta$	18,11	Tetragonal	a=10,759 c=5,656	30
U- $\gamma$	18,06	Cúbica de corpo centrado	a=3,524	2

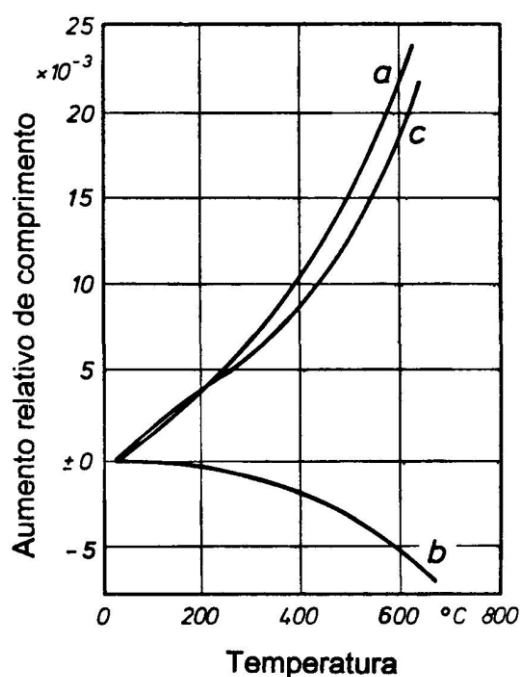
Fonte: Adaptada pela autora a partir de WILKINSON (1962)

As propriedades mecânicas da fase  $\alpha$  do urânio variam substancialmente, de acordo com a temperatura. Isso ocorre devido sua estrutura cristalina anisotrópica. Em temperaturas inferiores a 200°C, o metal apresenta uma

diminuição da ductilidade, e em temperaturas superiores a 400°C ocorre um aumento da ductilidade (MORRELL e JACKSON, 2013).

Os parâmetros de rede da fase  $\alpha$  do urânio, quando submetidos a um aumento de temperatura são alterados: a e c sofrem expansão linear, enquanto o parâmetro b apresenta uma retração (HOLDEN, 1958). Conforme visto na Figura 2. Portanto, devido a essas características, a fase  $\alpha$  do urânio apresenta instabilidade dimensional e dilatação térmica sob irradiação em combustíveis de reatores nucleares (HOFMAN e KIM, 2005).

Figura 2 – Coeficiente de dilatação térmica nas três direções da fase  $\alpha$  do urânio



Fonte: KUMMERER, 1980.

A fase  $\beta$  do urânio, além da anisotropia, é um material duro e quebradiço, e possui uma maior complexidade (comparado com a fase  $\alpha$ ) devido a sua estrutura cristalina tetragonal (BEELER et al., 2013; MORRELL e JACKSON, 2013).

A fase  $\gamma$  do urânio possui uma estrutura cristalina isotrópica (cúbica de corpo centrado) ao contrário das duas outras fases do urânio. A fase  $\gamma$  apresenta um inchamento aceitável e boa resistência a corrosão, assim como também possui um



comportamento plástico superior ao das fases  $\alpha$  e  $\beta$  (DOTAN e MOURA NETO, 1992; KOPELMAN, 1959).

O urânio metálico sofre uma considerável variação geométrica quando sujeito à irradiação e ciclagem térmica, decorrente da sua estrutura cristalina anisotrópica, o que é indesejável para o elemento combustível. O objetivo principal, ao ligar-se urânio a outros elementos, é proporcionar estabilidade dimensional e resistência à corrosão, propriedades que desempenham papel fundamental ao fabricar-se combustíveis para reatores nucleares. Diante disso, os estudos foram voltados para desenvolver combustíveis com alta densidade de urânio, com fases físséis com a mesma estrutura da fase gama do urânio, porém estáveis em temperatura ambiente (DOTAN e MOURA NETO, 1992).

Alguns elementos com baixa seção de choque para absorção de nêutrons podem reter a fase gama do urânio. Entre os elementos, o molibdênio apresenta uma concentração necessária para estabilização dessa fase (nas condições de operação dos reatores nucleares de pesquisa) e atinge a densidade de urânio em combustíveis com baixo enriquecimento (HOFMAN et al., 1998) .

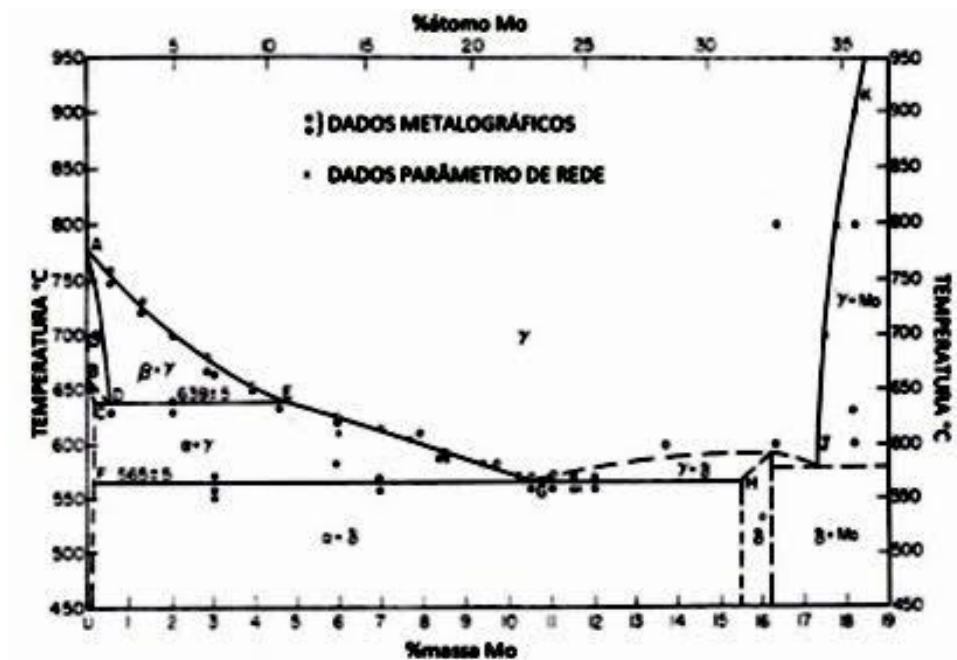
### 3.1.3 Ligas urânio-molibdênio

A liga de urânio-molibdênio possui boas propriedades para que possa satisfazer os requisitos de fabricação de um combustível.

O molibdênio, além de apresentar maior solubilidade no urânio (cerca de 35%), é capaz de reter a fase gama até 575°C com adições de apenas 25% em átomos (HOFMAN et al., 1998).

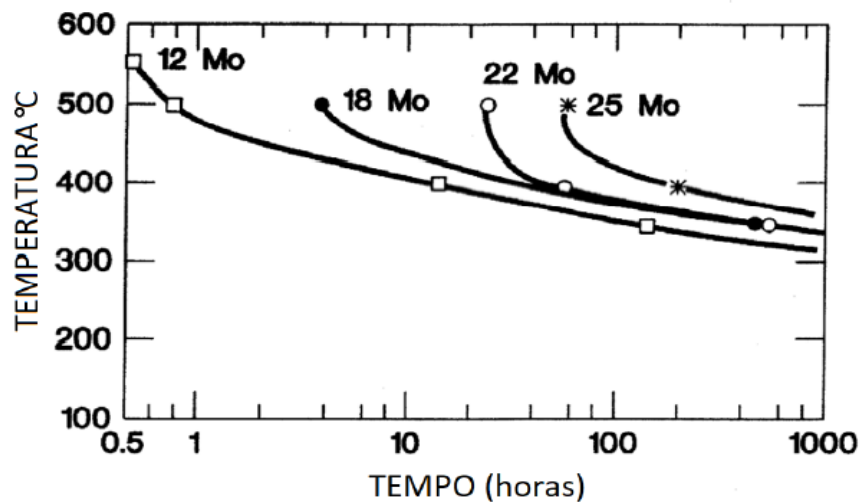
De acordo com o diagrama de fases U-Mo (Fig.3), quanto maior a concentração de Mo, maior será a retenção da fase  $\gamma$ -U na liga. Na Figura 4 no diagrama de Tempo, Temperatura, Transformação (TTT), as temperaturas utilizadas são dos processos de laminação e operação no reator, onde é possível conferir que a decomposição gama-alfa é muito lenta (HOFMAN et al., 1998). Em geral, as curvas TTT das ligas U-Mo apresentam mínima decomposição gama mesmo em altas temperaturas, especialmente para 10% de adição de molibdênio (VAN THYNE e MCPHERSON, 1957).

Figura 3 – Diagrama de fases U-Mo até 19% em massa.



Fonte: Adaptada pela autora a partir de DWIGHT, 1960.

Figura 4 – Curvas de tempo, temperatura e transformação para diferentes porcentuais atômicos de molibdênio, indicando o tempo para o início da decomposição da fase gama (ligas solubilizadas a 1.000°C)



Fonte: HOFMAN et al., 1998.

No desenvolvimento de combustíveis para reatores nucleares, é fundamental se atentar a algumas propriedades que são de extrema importância

no processo de fabricação dos combustíveis, como condutividade térmica, ductilidade e dureza.

A condutividade térmica é uma propriedade importante devido à temperatura operacional da placa combustível. Considerando o combustível à dispersão, a condutividade térmica é dependente da condutividade térmica do próprio material da matriz do combustível.

A liga de U-Mo possui maior ductilidade comparado com outros combustíveis, tais como  $U_3Si_2$  e  $U_3O_8$ . Essa propriedade interfere diretamente no processo de fabricação de combustível à dispersão (moagem mecânica convencional). Contudo, a ductilidade diminui com o aumento da concentração de molibdênio na fase gama do urânio, sendo que a liga U-Mo deve conter entre 7-10% em peso, devido a dispersão da partícula na matriz do alumínio, (DURAZZO e RIELLA, 2015; REST et al., 2006).

Porém, a densidade de urânio diminui com o aumento do teor de molibdênio na liga, o que exigiria um aumento do enriquecimento do urânio. Outra propriedade relevante para a fabricação do combustível é a dureza. Foi constatado que a dureza tende a crescer com o aumento do teor de molibdênio na faixa de 7 a 14% em peso de Mo (REST et al., 2006; PASQUALINI, 2014).

A importância das propriedades mecânicas do U-Mo ocorre devido ao impacto no comportamento do combustível, através da irradiação da liga.

### **3.2 Processo de fabricação de pós da liga**

Na metalurgia do pó, existem diversas técnicas de processos de fabricação, sendo alguns fatores determinantes na escolha do processamento. São eles: o tamanho médio, a forma, e a ductilidade das partículas do pó. Todas essas características afetam o processo de compactação e um bom desempenho do combustível (CLARK e MEYER, 1998).

No processo de fabricação do combustível U-Mo, as partículas do pó não devem apresentar formas esféricas, pois podem induzir a segregação de partículas físseis, durante a etapa de laminação do combustível. Outra característica desejável para as partículas do pó é que os grãos contenha porosidade para

aumentar a capacidade de retenção e acomodar os gases gerado nas fissões nucleares com isso contendo o inchamento dos combustíveis (UNITED STATES PATENT OFFICE, 2017).

A distribuição granulométrica faz-se importante para a classificação do pó, conforme o especificado é desejável uma faixa entre 150  $\mu\text{m}$  a 44  $\mu\text{m}$  (100-325 mesh), sendo permitido no máximo 20% em peso de finos (44  $\mu\text{m}$ ); pós com valores abaixo do permitido tendem a se aglomerar e prejudicar a homogeneização (LEAL NETO et al., 2014; SALIBA-SILVA et al., 2011; CONTRERAS et al., 1998).

Em seguida, serão descritas as três principais técnicas e características de cada método de fabricação, entre eles: a atomização; a moagem mecânica; e as rotas químicas através do processo de hidratação-desidratação.

### 3.2.1 Atomização

A atomização centrífuga é um dos principais métodos de produção de pó, desenvolvido pelo KAERI para fabricação de combustíveis nucleares (CORNER et al., 2007; LEAL NETO et al., 2014).

O método consiste em verter um filete líquido do metal ou liga sobre um disco rotativo no interior de uma câmara com gás inerte. Gotículas são arremessadas pelo disco, as quais se solidificam na forma esférica, formando as partículas do pó (CLARK e MEYER, 1998; KIM et al., 1997).

A atomização, embora seja um processo comum para a maioria dos processos de produção de metais, é ocasionalmente utilizada na produção de urânio. Normalmente, o objetivo principal da metalurgia do pó é a produção do pó extremamente fino para o qual o processo de atomização é bem adequado. Entretanto, a produção de combustível de dispersão requer que o pó seja de um tamanho maior do que o normalmente usado para processos na metalurgia do pó. A principal desvantagem da atomização, além do alto custo, é a forma esférica resultante dos pós, que podem segregar na matriz de alumínio (CLARK e MEYER, 1998).

### 3.2.2 Rotas mecânicas

A moagem mecânica é um método conhecido devido ao seu baixo custo e boa disponibilidade do equipamento (CLARK e MEYER, 1998).

Entre os principais equipamentos utilizados na moagem mecânica são os moinhos de bola de alta energia, destacam-se: os moinhos agitadores, os moinhos vibratórios, os moinhos centrífugos, e os moinhos de bolas convencionais (EISEN et al., 1998).

A moagem em moinhos de bolas consiste em utilizar altas velocidades e frequências de impacto entre as bolas de moagem e as partículas de pós reagentes, gerando um alto grau de dispersão (BENJAMIN, 1976). O método apresenta como desvantagem a contaminação da liga devido ao alto grau de contaminação do equipamento (CLARK e MEYER, 1998).

### 3.2.3 Hidratação-desidratação

Seguindo a rota da hidratação, as peças da liga U-Mo são fragilizadas pelo hidrogênio (fase de hidratação) e podem então ser trituradas mecanicamente ou manualmente ou mesmo deixadas sem moagem, produzindo partículas de pó que são primeiro peneiradas e finalmente desidretadas (fase de desidratação). Esta rota tem pelo menos duas abordagens que podem ser indicadas, dependendo de quais fases estão presentes durante a adsorção de hidrogênio: hidratação da liga gama U-Mo contendo a fase alfa nos contornos de grão, e hidratação da fase gama (hidratação massiva) (DURAZZO e RIELLA, 2015).

## 4 MÉTODOS

Para realização da revisão sistemática foram utilizadas as bases de dados/sites: INIS, Science Direct, IPEN, Web of Science e Free Patents Online.

Foram utilizadas as seguintes expressões de busca:

A: “Uranium AND Molybdenum AND Hydride AND Dehydride NOT Zirconium”

B: “Uranium AND Hydride AND Hydrogen NOT Zirconium”

C: “Uranium AND metal AND hydrogen AND Dehydride NOT Zirconium NOT Magnetic”

As expressões de buscas tiveram como enfoque localizar artigos que realizaram o processo de hidretação na liga de urânio molibdênio e urânio metálico, bem como os possíveis efeitos e influências no decorrer do processamento.

Os critérios de seleção dos artigos e patentes foram realizados conforme a relevância dos títulos, assim como a leitura dos resumos. As exclusões foram realizadas por títulos duplicados, limitando-se somente as buscas com publicações em português ou inglês.

O período selecionado foi de 1971 a 2021, totalizando 50 anos. A seleção desse período ocorreu devido às buscas iniciais da revisão sistemática apontarem alguns artigos importantes que foram publicados anteriormente ao ano de 2000. Além dos artigos, no decorrer do trabalho foram citados alguns livros que tiveram suma importância para consolidação de alguns conceitos.

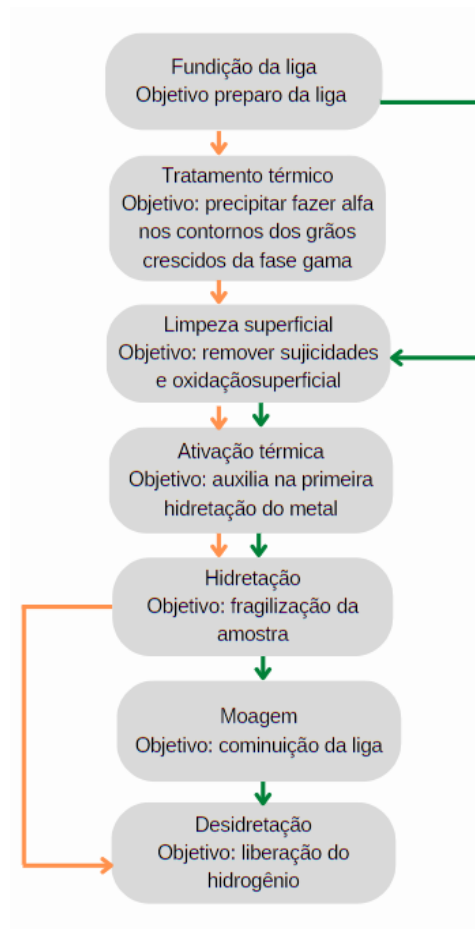
O tópico método de limpeza superficial foi redigido por ser uma etapa utilizada por alguns pesquisadores, porém não é um método muito empregado como preparação ao processo de hidretação (ou pelo menos é frequentemente omissa). Com isso, a busca dos artigos citando o funcionamento da corrosão e os principais métodos de limpeza utilizados nas amostras de urânio não foram englobados na revisão sistemática. Foram incluídos somente trabalhos que realizaram a limpeza superficial química como etapa preparatória ao processo de hidretação em ligas de urânio.

## 5 RESULTADOS

Nos processos de hidratação da liga de U-Mo são citadas duas técnicas, conforme mostrado na Figura 7. A primeira técnica é a hidratação não massiva, denominada HD (hidratação e desidratação) na qual a hidratação é realizada apenas na fase alfa do urânio, que é formada nos contornos de grão da fase gama, a partir de um tratamento térmico realizado com o intuito de crescer tais grãos. A segunda técnica é a hidratação massiva denominado HMD. O processo é constituído das etapas de hidratação, moagem e desidratação, na qual se hidrata a fase gama da liga de U-Mo como um todo (massivamente).

Figura 5 – Fluxograma dos processos de hidratação da liga de urânio-molibdênio

Legenda: Hidratação HD ----  
Hidratação HMD ----



Fonte: Adaptada pela autora

## 5.1 Mecanismos e variáveis da hidretação

A descrição das rotas baseadas em hidretação será apresentada como resultado da revisão sistemática dos diversos trabalhos levantados sobre hidretação de U-Mo, juntamente com a hidretação do urânio metálico, em razão de muitas semelhanças.

Um dos métodos utilizados é a técnica da hidretação não massiva, denominada HD (hidretação e desidretação). A princípio, a hidretação é realizada na fase alfa do urânio da liga de U-Mo. Para isso, é necessário realizar um tratamento térmico (recozimento) com o intuito de crescer os grãos da fase gama até a faixa de tamanho desejada. Um segundo tratamento térmico é realizado para obter duas fases do material, decompondo a fase  $\gamma$ -metaestável em  $\alpha$ -U ao longo dos contornos dos grãos. Ao realizar a hidretação nesse material, a fase alfa é hidretada e o  $\text{UH}_3$  é formado nos contornos dos grãos, fragmentando a liga por fratura intergranular. Subsequentemente, é realizada a desidretação com a decomposição do hidreto formado (DURAZZO e RIELLA, 2015). O método tem como vantagens o baixo custo operacional, além de partículas com a forma dos grãos que são de interesse no processo de fabricação. Contudo, pode apresentar como desvantagem os pós serem muito finos (abaixo de  $38 \mu\text{m}$ ), com granulometria muito abaixo da desejada para a fabricação dos combustíveis (SOLONIM et al., 2002; CLARK e MEYER, 1998).

Nas rotas baseadas na hidretação, há também o método da hidretação massiva denominado HMD. O processo possui as etapas de hidretação, moagem e desidretação onde a liga de U-Mo na fase gama é hidretada diretamente sem passar por tratamento térmico para transformação da fase  $\gamma$  para fase  $\alpha$ -U (DURAZZO e RIELLA, 2015).

Serão abordados a seguir, aspectos relativos a hidretação de metais, pois muitos fundamentos são pertinentes à hidretação do urânio e suas ligas.

Inicialmente, na hidretação, o metal é exposto ao gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), que reage formando o hidreto de urânio ( $\text{UH}_3$ ), conforme Equação 1 (STITT et al., 2015; DORNHEIM, 2011).





M: metal/liga;

H<sub>2</sub>: molécula de hidrogênio;

MH<sub>x</sub>: hidreto formado após a reação;

Q: calor liberado da reação (DORNHEIM, 2011).

O equilíbrio da reação (Equação 1) é caracterizado por uma inter-relação entre a pressão de hidrogênio (P), concentração de hidrogênio na fase sólida (C), e temperatura (T). Essa relação (diagrama PCT) é a característica de um material na formação de hidreto, determinando a termodinâmica de sua interação com o hidrogênio gasoso (FLANAGAN e OATES, 1988).

A seguir, será descrito interação do hidrogênio com a superfície metálica durante o processo de hidretação.

A absorção de hidrogênio para a formação do hidreto metálico pode ser representado por meio do potencial de Lennard-Jones, conforme Figura 6 (ZUTTEL, 2003).

Inicialmente, ocorre o transporte das moléculas de hidrogênio por meio da fase gasosa até a região superficial do metal, sendo denominado de reações de interface (BROOM, 2011). Em sequência, ocorre a fisissorção, processo pelo qual a molécula de (H<sub>2</sub>) adere-se à superfície sem a formação de uma ligação química, geralmente por forças de van der Waals ou atração eletrostática (BERUBÉ et al., 2012; CENTRONE, BRAMBILLA e ZERBI, 2005).

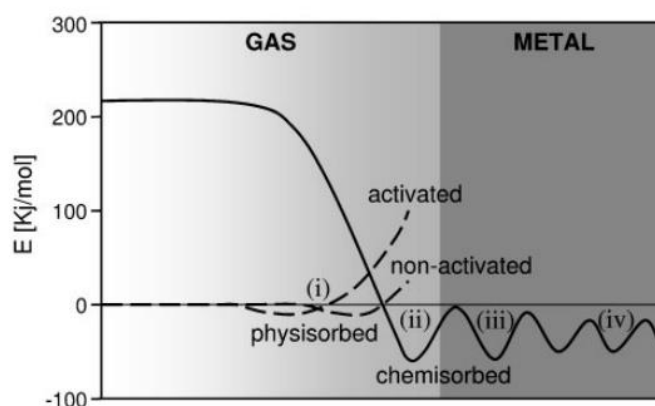
Nesse processo, a molécula de gás interage com vários átomos na superfície metálica. A interação é composta de dois termos: um atrativo, que diminui com a distância entre a molécula e a superfície à 10<sup>-6</sup>, e um termo repulsivo, que diminui com a distância à 10<sup>-12</sup>. A energia potencial da molécula, portanto, mostra uma distância mínima de aproximadamente um raio molecular do hidrogênio (≈ 0,2 nm), sendo a energia mínima na ordem de 0,01-0,1 eV (1-10 kJ · mol<sup>-1</sup>). Devido à interação fraca, a fisissorção só é observada em baixas temperaturas (< 273 K) (ZUTTEL, 2003).

Posterior à fisissorção, com o aumento da pressão e temperatura, o hidrogênio é dissociado na superfície e absorvido quimicamente. Os átomos de hidrogênio compartilham seus elétrons com os átomos do metal na superfície. Essa

combinação química do hidrogênio com o metal é chamada de quimissorção (BERUBÉ et al., 2012; ZUTTEL, 2003).

Depois da quimissorção, os átomos de hidrogênio se movem para locais abaixo da superfície e rapidamente se difundem através do material (BERUBÉ et al., 2012). Essa solução de hidrogênio no metal é chamada de fase  $\alpha$ . Enquanto a concentração de hidrogênio na fase  $\alpha$  aumenta, as interações hidrogênio-hidrogênio tornam-se importante e uma fase mais estável nucleada na fase  $\beta$ . Essa transição de fase é geralmente caracterizada por uma mudança na estrutura cristalina, uma expansão de volume e uma nucleação na energia de interface entre as fases (BROOM, 2011; BERUBÉ et al., 2012) Exemplificado em detalhes na Figura 6.

Figura 6 – Curva de potencial de Lennard-Jones para ligação de hidrogênio a um metal indicando: (i) fisissorção para processos ativados e não ativados; (ii) dissociação e quimissorção na superfície; (iii) penetração superficial e quimissorção; e (iv) difusão



Fonte: BERUBÉ et al., 2012.

Além da inter-relação do diagrama PCT (conforme explicado na equação 1), trabalhos anteriores demonstraram que o período de ativação indução (adsorção do hidrogênio) depende de vários fatores (BANOS, HARKER e SCOTT, 2018).

A taxa de reação  $R$  depende da área da superfície do metal, a pressão de hidrogênio  $P$ , e a temperatura  $T$ , podendo ser influenciada devido às variáveis do processo, como: condições da superfície das amostras, pureza do gás e a geometria da amostra (WARD e HASCHKEN, 1994).

A seguir será descrito as especificidades que ocorrem no urânio metálico.

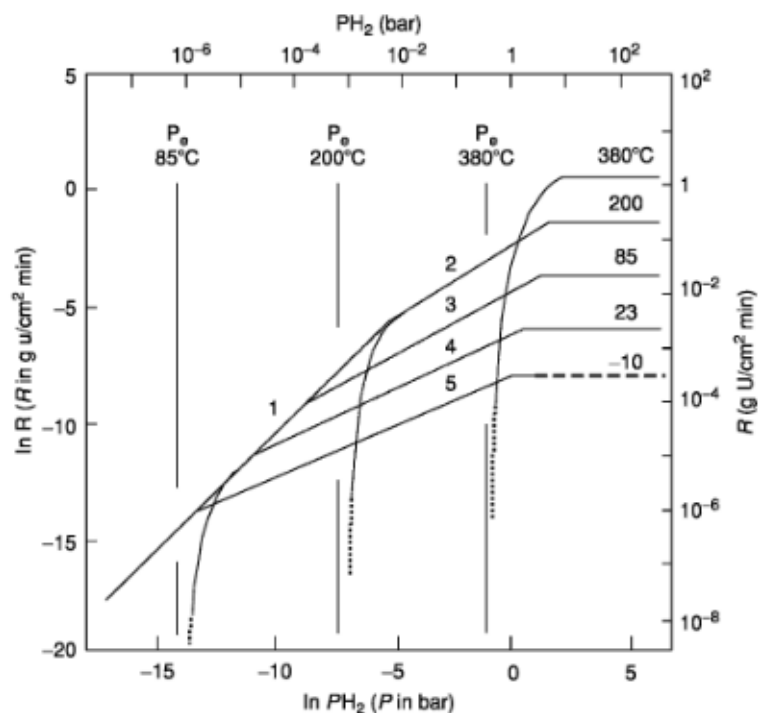
A taxa de hidretação é normalizada por área, durante o estágio da reação U-H<sub>2</sub>, sendo depende da temperatura (T), e da pressão do gás P<sub>H<sub>2</sub></sub>, conforme descrito na Equação 2 (CONDON e LARSON, 1973; WARD e HASCHKEN, 1994).

$$R (\text{H}_2 \text{ consumido/área do metal}) = k \exp(-E_a/R^* T) (P_{\text{H}_2})^n \quad (\text{Equação 2})$$

Três regiões com pressão distinta se correlacionam com a concentração de hidrogênio na superfície do metal revestido com hidreto. A dependência da taxa de volume na pressão do hidrogênio é paralela à  $\theta$ , com P variando conforme figura 6, valor de  $\theta$  para H<sub>2</sub> é forçado a entrar sucessivamente em três regiões superficiais, nas quais são explicadas por meio da isoterma de Langmuir descritas a seguir:

- (1) A concentração superficial de hidrogênio adsorvido,  $\theta$ , é desprezível ou insignificante e proporcional a superfície com a P<sub>H<sub>2</sub></sub> ( $n=1$ ).
- (2) Um regime de adsorção moderada em pressões intermediárias, onde  $\theta$  é proporcional a  $(P_{\text{H}_2})^n$  ( $n=0,5 \pm 0,1$ ).
- (3) Um regime de cobertura completa, onde  $P_{\text{H}_2}$  ( $n = 0$ ) e  $\theta = 1$  (WARD e HASCHKEN, 1994).

Figura 7 – Dependência do  $\ln R$  com  $\ln PH_2$  para a reação  $U - H_2$  em temperaturas selecionadas entre 10 e 380 °C



Fonte: MORSS, EDELSTEIN e FUGER, 2010.

As isotérmicas  $\log R$  versus  $\log P$  na Figura 7 mostram três regiões com diferentes expoentes de pressão definida pelas inclinações das isotérmicas. Em pressões de hidrogênio maiores que alguns bar,  $n = 0$ , mostrando que  $R$  é independente de  $P$  e dependente apenas de  $T$ , conforme mostrado pelo espaçamento das isotermas. Em baixas pressões, as curvas convergem para uma única linha com  $n = 1$  e  $R$  depende apenas de  $P$ . Em pressões intermediárias, os valores de  $n$  estão na faixa de  $0,5 \pm 0,1$  e  $R$  dependem de  $T$  e  $P$ . As diferenças no expoente de pressão implicam que  $R$  em cada uma das regiões é controlada de um processo cinético diferente (WARD e HASCHKEN, 1994).

A dependência da temperatura é descrita por Arrhenius, e a dependência da pressão é definida pelo expoente da pressão ( $n$ ). A observação da cinética de hidretação pode parecer inconsistente se  $R$  for alterado simultaneamente pela temperatura e pela pressão do hidrogênio. A correlação entre a temperatura e a pressão é essencial para interpretar a cinética da hidretação (WARD e HASCHKEN, 1994).

O processo de hidretação do urânio metálico ocorre, a princípio, com o preparo da superfície da amostra com a finalidade de remover óxidos e impurezas, esse preparo pode ser realizado de maneiras diferentes, como polimento manual, eletropolimento ou a decapagem química (BANOS, STITT e SCOTT 2016). Na sequência, o processo de hidretação ocorre com a introdução do gás hidrogênio ultrapuro, sendo que pode ocorrer com temperaturas entre 100 e 225°C e pressões entre 10 MPa e 1 MPa, com tempo sujeito à variação (HAUSNER e ZAMBROW, 1956; POWELL, HARPER e KIRKPATRICK, 1991).

A seguir serão descritos, conforme artigos da revisão bibliográfica, trabalhos que detalharam variáveis encontradas no decorrer da hidretação do urânio.

#### 5.1.1 Sítios de reação de hidretação

No trabalho realizado por Harker (2006), é apresentado o mecanismo de funcionamento do estágio inicial da hidretação, e a influência dos filmes  $UO_2$  na reação maciça de urânio-hidrogênio. Os estágios da fase inicial se compõe de indução e aceleração.

A fase de indução ocorre com uma taxa de consumo de hidrogênio muito baixa que se torna impossível medir. Na fase de aceleração, a taxa de consumo de hidrogênio é mensurável e em aceleração. O mecanismo da corrosão inicial no sistema urânio-hidrogênio é geralmente descrito por meio de um modelo de 'barreira de difusão'.

Nesse modelo, o hidrogênio se transporta através de uma barreira de óxido, atingindo uma concentração crítica no metal subjacente, e precipitando-se como  $UH_3$ . A conversão do urânio metálico de alta densidade em um hidreto de urânio de baixa densidade na interface metal-óxido faz com que o óxido se rompa expondo o hidreto de urânio diretamente à atmosfera de hidrogênio. Uma vez exposto, a taxa de crescimento do local de reação aumenta consideravelmente, visto que o hidreto de urânio é um transportador muito mais eficiente de hidrogênio da fase gasosa para o metal, em comparação com o óxido metálico. O hidrogênio continua a se difundir através da barreira de óxido e, subsequentemente, precipitando-se, de acordo com o mecanismo de barreira de difusão.

Assim, o consumo de hidrogênio durante a fase de indução é regido exclusivamente pelo mecanismo de barreira de difusão do óxido, enquanto o consumo de hidrogênio na fase de aceleração é regido pelo transporte de hidrogênio, seja através do óxido intacto, seja através do hidreto exposto.

O tempo necessário para romper a camada de óxido será menor para um óxido uniformemente fino em comparação com um óxido uniformemente espesso. O tempo de indução está relacionado com a espessura média do óxido (HARKER, 2006).

MORENO et al. (1996) realizou um estudo correlacionando as descontinuidades na microestrutura superficial de ligas de urânio e os locais de preferência para o ataque do hidrogênio.

Foram estudadas além do urânio metálico, as ligas de: urânio- titânio, urânio-vanádio e urânio-cromo. Como resultados das diferentes ligas foram verificadas que os locais de preferências para o ataque do hidrogênio são: contorno de macla, inclusões, contornos de grãos e plano de hábito. Assume-se que a camada de óxido cresce com uma orientação preferencial em relação à rede metálica subjacente, formando assim interfaces desajustadas na rede de óxido, causadas pelas descontinuidades no metal. Essas descontinuidades de óxido são caminhos preferenciais para o hidrogênio atingir o metal para formar núcleos de hidreto (MORENO et al., 1996).

GWAK et al. (2017) analisaram, por meio de simulações numéricas (utilizando um modelo 3-D de absorção transitente de hidrogênio), os efeitos da expansão volumétrica do urânio, devido à formação de hidretos durante a absorção do hidrogênio. Para efeitos de comparação, as simulações foram realizadas com e sem o efeito da variação de volume. Os resultados demonstram que, quando a expansão volumétrica do hidreto de urânio é levada em consideração, ocorre um maior aumento de temperatura, além de uma reação de absorção de hidrogênio mais lenta. Isso ocorre devido à redução do efeito de convecção do gás hidrogênio mais frio na região do volume de expansão e à maior distância a ser percorrida pelo hidrogênio, para atingir os sítios ativos de reação para absorção de hidrogênio com o volume expandido do hidreto. Em outras palavras, não se considera a expansão volumétrica do hidreto, superestimando-se a capacidade de absorção de hidrogênio.

### 5.1.2 Óxido na superfície do urânio

TETER, HANRAHAN e WETTELAND (2000) estudaram os efeitos da espessura da camada de óxido na cinética de hidretação do urânio metálico e concluíram que:

- O tempo de iniciação para nucleação do hidreto aumenta com o aumento da espessura do filme do óxido;
- A taxa máxima de hidretação aumenta à medida que a espessura do filme do óxido diminui;
- Na medida que a espessura do óxido aumenta a densidade dos pites aumenta, mas o tamanho médio dos pites diminui.

O tempo de iniciação representa o tempo para que um núcleo de hidreto cresça o suficiente para quebrar a camada de óxido e crescer lateralmente e em profundidade, formando o que os autores chamaram de pite. Essas observações foram atribuídas à difusão do hidrogênio através da camada do óxido, o que acarreta tempos de iniciação mais longos em amostras com filmes de óxidos mais espessos (TETER, HANRAHAN e WETTELAND, 2000).

ORR et al. (2016) avaliaram a influência do vapor de água no estágio inicial de formação do hidreto de urânio em baixas temperaturas. Devido a possível formação de oxidação. Foi demonstrado que o vapor de água aumenta a duração do período de indução, o que, contudo, não impede necessariamente a formação de hidreto de urânio e não altera significativamente a taxa de reação com o hidrogênio.

ARKUSH et al. (1996) realizaram diferentes procedimentos de preparação das amostras a fim de verificar os efeitos das variações da camada de oxidação superficial sobre as características de nucleação e crescimento, todas as amostras inicialmente apresentavam uma fina camada de óxido.

A primeira amostra foi utilizada urânio puro, a amostra foi polida por um curto período e inserida no microscópio com estágio a quente.

A segunda amostra foi utilizada uma liga U-0.1wt%Cr, a amostra foi polida por um curto período e inserida dentro da microsonda eletrônica.

A terceira amostra foi utilizado urânio puro, a amostra foi polida a uma espessura de 1  $\mu\text{m}$  e armazenada em atmosfera a vácuo com pressão de 1 mbar durante algumas semanas.

A quarta amostra foi utilizado uma liga de U-0.1wt%Cr, a amostra foi polida manualmente a uma espessura de 1  $\mu\text{m}$ , em seguida foi polida eletronicamente e atacada.

Foram utilizados diversos microscópios, com o propósito de monitorar os óxidos e as classes de hidretos durante o processamento. Entre os microscópios utilizados estão: microscópio de estágio a quente, microscópio de força atômica, microsonda eletrônica. Quatro famílias de núcleos de hidretos foram avaliadas nas amostras, diferindo em densidade, tamanho e taxas de crescimento. Conforme descrito a seguir:

- A primeira família de núcleo é a menor e com nucleações mais densa e está na forma de bolhas submicrométricas formadas instantaneamente ao longo de arranhões do polimento mecânico.
- A segunda família é uma família maior na faixa de (1 – 10  $\mu\text{m}$ ) semelhante a bolhas e é formada abaixo do óxido em locais de defeitos pontuais, com crescimento muito lento.
- A terceira família é caracterizada por uma nucleação preferencial com crescimento rápido em torno de inclusões de carboneto
- A quarta família é encontrada em núcleos de crescimento rápido em torno de outro defeito, esta fase é observada para a amostra de óxido mais espessa. Geralmente ocorrendo sobre descontinuidades na microestrutura superficial ou descontinuidade na espessura do óxido (ARKUSH et al., 1996).

BRILL, BLOCH e MINTZ (1998) pesquisaram o desenvolvimento no estágio inicial do  $\text{UH}_3$  na superfície do urânio. Para observar esse desenvolvimento foi utilizada a técnica de microscópio com estágio a quente. Tais observações permitiram a avaliação quantitativa da taxa de nucleação, e da velocidade média de crescimento dos núcleos individuais. Foram utilizadas amostras de liga de cromo (U-0,1wt% em peso de Cr), com superfícies polidas expostas ao gás hidrogênio a 398 K com pressão  $10^5$  Pa. Os resultados demonstraram que a taxa de nucleação



primeiro acelerou, passou por um valor máximo e finalmente decaiu, ao contrário do previsto por modelos tradicionais (BRILL, BLOCH e MINTZ, 1998).

Em outro trabalho, foi observada a influência na hidretação em amostras de urânio metálico com superfícies geométricas. As amostras inicialmente foram oxidadas após a micro-usinagem, na sequência foram fresadas com um instrumento de feixe duplo de elétrons e íons, obtendo-se uma matriz de quatro prismas triangulares com ângulos de ápice de aproximadamente 17°, 28°, 34° e 45° na superfície do metal. O trabalho demonstrou a influência da geometria na camada do óxido. Observou-se que ângulos de ápice mais baixos iniciaram a nucleação mais rapidamente, comparado com os ângulos de ápice mais inclinado que ocorre a nucleação mais lentamente devido a formação de deutério de urânio sobre a superfície (STITT et al., 2015).

BIN et al. (2017) estudaram os efeitos dos defeitos superficiais na oxidação e na hidretação de amostras de urânio submetidas a diferentes acabamentos superficiais: apenas polimento mecânico e polimento mecânico seguido de ataque catódico (do inglês: *sputtering*) com íons de argônio. As amostras apenas polidas e as atacadas foram inicialmente expostas ao ar em temperatura ambiente, um pré-tratamento térmico, foram hidretadas a em 70°C e com pressão de 10<sup>5</sup> Pa. Verificou-se que as amostras apenas polidas apresentaram um período de indução (retardado) para o início da hidretação. O tempo de indução é aquele necessário para que o hidrogênio atravessasse a camada de óxido superficial, atinja a interface metal-óxido e então supere a concentração crítica para a nucleação do hidreto. Já nas amostras atacadas a hidretação ocorreu tão longo foram expostas ao hidrogênio (período de indução desprezível). A explicação para esse comportamento foi baseada na introdução de defeitos superficiais pelo ataque com íons, os quais se distribuem tanto na camada de óxido como na subcamada de metal adjacente. Após a indução de ambas as amostras, observou-se uma taxa de reação ligeiramente maior nas amostras atacadas, provavelmente por causa dos defeitos superficiais ocasionados pelo bombardeio catódico (BIN et al., 2017).

Com isso foi demonstrado que diversos fatores que podem interferir durante o processo de hidretação. A espessura do filme de óxido, o vapor de água, diferentes preparos da amostra e diferentes geometrias podem afetar a taxa de reação e nucleação das amostras.

### 5.1.3 Pressão e temperatura do gás hidrogênio

Outra variável que afeta a reação de hidretação é a pressão do gás hidrogênio. Elevadas pressões e temperaturas diminuem o tempo de indução no urânio metálico (BANOS, STITTE e SCOTT, 2016). Por conseguinte, devido à reação ser extremamente exotérmica, é gerado um aumento da temperatura com valores acima do permitido pelo hidretado (CHIOTTI e ROGERS, 1950; BANOS, HARKER e SCOTT, 2018).

Portanto, contanto que o hidretador não falhe, um equilíbrio acabará por se estabelecer, ocorrendo assim, a diminuição da taxa de reação, na qual irá estabilizar o aumento da temperatura (CHIOTTI e ROGERS, 1950; BANOS, HARKER e SCOTT, 2018).

Em um estudo realizado por BLOCH (2003), foi realizada a hidretação com pressões próximas ao equilíbrio (0,0625 MPa) com temperaturas entre 290°C e 370 °C, por repetidos ciclos de hidretação, utilizando amostras de urânio metálico. Foram observado que a cinética de hidretação das amostras de urânio ativado consiste-se em três estágios em geral:

- Estágio inicial de aceleração, crescendo menos à medida que a pressão do hidrogênio aumenta, associado à nucleação e ao crescimento da fase hidreto.
- Estágio de reação linear, associado ao avanço da camada de hidreto no interior das partículas de pó.
- Estágio de desaceleração, que pode envolver a parte principal da reação de hidretação.

Os resultados demonstraram que em baixa pressão a taxa de nucleação foi baixa e portanto a taxa de hidretação também Assim sendo, a taxa de evolução de calor durante a reação de hidretação é similarmente lenta para manter as condições isotérmicas ao longo do processo. Também foi concluído uma dependência inversa incomum, sendo que a taxa de hidretação diminuiu com o aumento da temperatura. (BLOCH, 2003).

#### 5.1.4 Pureza do gás hidrogênio

Outra particularidade relevante no processo de hidretação, é a resistência de um material às impurezas gasosas, proveniente do gás hidrogênio. Se o gás H<sub>2</sub> ao qual a liga metálica for exposta estiver contaminado com impurezas como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e o ar, por consequência, é possível ocasionar um impacto severo diminuindo o período de indução das amostras. Como resultado foi demonstrado que (CHIOTTI e ROGERS, 1950; BANOS, HARKER e SCOTT, 2018).

BLOCH et al. (1988) demonstraram quais os efeitos da cinética de hidretação em uma liga de urânio, na presença de impurezas gasosas oxidantes como oxigênio e CO. Os ensaios foram realizados hidretando algumas amostras com gás hidrogênio extra puro, e outras com gás hidrogênio com impurezas gasosas (alterando o tipo e concentração). A análise foi realizada avaliando a seguinte sequência de etapas:

- Nucleação da superfície;
- Crescimento homogêneo (*pitting- corrosão localizada*);
- Crescimento lateral e formação da frente de reação.

Os autores verificaram que tanto o oxigênio quanto o CO prejudicam a cinética de hidretação, pois as moléculas de ambos ocupam sítios superficiais necessários à quimissorção do hidrogênio. Diferenças observadas nas taxas de crescimento de núcleos de hidretação, entre as duas impurezas gasosas, foram atribuídas ao fato de que o oxigênio afeta apenas a penetração de hidrogênio através da camada do óxido, enquanto o CO afeta a penetração através das camadas de óxido e de hidreto (BLOCH et al., 1988).

## 5.2 Hidretação Massiva de ligas U-Mo

O pó da liga de U-Mo, utilizada para a fabricação de combustíveis, pode ser obtido diretamente pelo método hidretação-moagem-desidretação (HMD), sem a necessidade de se realizar inicialmente um longo tratamento térmico para transformação de fase (gama em alfa) como realizado no processo de hidretação-

desidretação (HD). No entanto, antes do processo de hidretação, é necessário um preparo das amostras para melhor absorção do hidrogênio (PASQUALINI et al., 2002a; CHEN et al., 2010).

### 5.2.1 Tratamento da amostra antes do processo HMD

Em alguns trabalhos antes da hidretação propriamente dita, as amostras de U-Mo foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização da liga, com objetivo de se uniformizar a microestrutura de todo o lingote. O tratamento é realizado em fornos com atmosfera inerte ( argônio puro), em temperaturas de até 1.000°C, durante até 72 horas, seguido de um resfriamento rápido (DURAZZO et al., 2011).

### 5.2.2 Limpeza superficial

O urânio é um metal altamente reativo, e reage em temperatura ambiente quando em contato com o ar, oxigênio, hidrogênio e água (líquida ou vapor) (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1961; OLOFSON, MEYER e HOFFMANN, 1976).

Os óxidos de urânio inicialmente ocorrem formando uma fina camada dourada, que tende a escurecer e aumentar de espessura com o passar do tempo. Quando a camada de óxido atinge uma espessura de 750 Å (10 µg/cm<sup>2</sup>), a camada tende a trincar, o que acelera o processo de corrosão.

A oxidação do urânio em contato com o ar à temperatura ambiente produz principalmente o dióxido de urânio (UO<sub>2</sub>). Foi observado que em temperaturas acima de 100°C forma-se um revestimento de óxido misto de dióxido de urânio e octóxido de triurânio (UO<sub>2</sub> e U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), enquanto outros óxidos, como U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> e UO<sub>3</sub> ocorrem em temperaturas acima de 185°C (LAUE, ANDERSON e FITCH, 2004).

A camada do óxido de urânio tende a afetar diretamente o tempo de iniciação para nucleação do hidreto durante o processo de hidretação (TETER, HANRAHAN e WETTELAND, 2000). A limpeza é realizada com o propósito de remover a oxidação das amostras. No entanto, a etapa de limpeza, previamente

ao processo de hidretação nem sempre é mencionado nos artigos no processo de fabricação do pó da liga de U-Mo. Conforme Quadros 2 e 3, de 9 trabalhos que realizaram a hidretação, somente 4 mencionaram e detalharam a etapa de limpeza superficial das amostras.

O principal método de limpeza superficial é realizado por meio da ação química, e é conhecido como decapagem (GENTIL, 1996). Essa etapa é realizada para preparar a superfície da amostra antes de alguns processos de revestimento ou recobrimento, que exige uma limpeza superficial (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1958).

A finalidade da decapagem é a remoção de impurezas ou sujidades sobre a superfície da amostra (óxidos, óleos e partículas sólidas) (GENTIL, 1996). No entanto, esta limpeza superficial deve ser realizada com a menor perda de material, sem a formação de *pitting* (corrosão localizada) (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1958). Conseqüentemente, a decapagem ácida é a mais utilizada para realizar a limpeza química em superfícies metálicas (GENTIL, 1996).

Vauchier (1972) em sua patente realizou o processo de decapagem química em ciclos em uma superfície de urânio metálico, com a finalidade de obter uma reação menos violenta. Para isso, foram utilizadas baixas concentrações de ácido nítrico. Previamente, foi realizado um pré-tratamento com ácido nítrico 7 N; em seguida, as amostras foram mergulhadas no banho decapante contendo 40 g/l de cloreto cúprico dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e 1 g/l de ácido clorídrico concentrado, em temperatura ambiente. Depois da lavagem, o ciclo foi repetido novamente durante 2 minutos com a imersão das amostras no ácido nítrico e 1 minuto imerso no decapante. O processo foi finalizado com a imersão das amostras em ácido nítrico por 2 minutos, seguido de lavagens (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1972).

Waldrop (1971), realizou a decapagem da liga de urânio. Os principais objetivos da patente foram: não utilizar ácido no processo, obter uma remoção uniforme na superfície da amostra e realizar o desplaque com uma quantidade mínima de perda de material.

O propósito dos ensaios foi obter uma reação mais lenta, possibilitando com isso o controle da taxa de reação sobre a superfície da amostra. Os primeiros experimentos foram realizados utilizando uma solução aquosa de cloreto férrico

(FeCl<sub>3</sub>) com concentrações entre 4.8 a 5.5 mol/l, com temperaturas de 30°C a 60°C durante 10 minutos.

A taxa de remoção do cloreto férrico foi bem rápida nos primeiros 2 minutos, entretanto, desacelera nos minutos seguintes. O tempo total necessário para ocorrer a limpeza, variou de 10 a 15 minutos, e os resultados obtidos foram alcançados, conforme os objetivos iniciais.

Além disso, foi observado que concentrações abaixo de 4.8mol/l até 4.1mol/L de cloreto férrico, a temperatura da solução e a taxa de remoção foram mais altas. Concentrações acima de 5,2 mol/l a temperatura ambiente tende a ser viscosa, o que pode ocasionar uma cristalização da solução. Depois da decapagem das amostras é necessário realizar uma limpeza para remover possíveis impurezas de ferro (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1971).

Outra alternativa realizada pela mesma patente foi a utilização de uma solução com mistura de cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) e cloreto de níquel (NiCl<sub>2</sub>), nas respectivas concentrações 1,5M e 3M. Os ensaios foram realizados com temperaturas de 30,5 a 51,5 °C durante 1 minuto. Os resultados obtidos apresentaram uma taxa de decapagem superior ao primeiro teste realizado pela mesma patente, no entanto essa alta taxa impossibilita o controle da reação. Portanto, a solução de cloreto férrico apresentou uma taxa de remoção preferível por ser mais lenta e mais fácil de ser controlada (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1971).

BAULEKE (1967) utilizou uma solução química ácida de 10 ml de ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH), 20 ml de solução saturada de trióxido de cromo (CrO<sub>3</sub>), 5 ml de ácido fluorídrico (48%) e 4 ml de ácido nítrico. As amostras foram imersas na solução até a remoção aparente do óxido. Em seguida lavadas em água destilada para retirar toda a solução ácida (BAULEKE, 1967).

BASSI (1961) utilizou um decapante ácido com a finalidade de remover o óxido de urânio das amostra. A solução foi preparada com 4 ml de ácido nítrico, 4 ml de ácido fluorídrico, 4 ml de trióxido de cromo. A solução do trióxido de cromo foi preparada dissolvendo 10 gramas de ácido crômico em 90 ml de H<sub>2</sub>O. As amostras foram limpas esfregando a solução em toda a superfície das amostras até a remoção aparente do óxido (BASSI, 1961).

No trabalho realizado por BANOS, STITT e SCOTT (2016), foi demonstrado a influência da preparação da amostra quanto a limpeza superficial

nos estágios iniciais de hidretação do urânio. Foram examinadas quatro amostras idênticas, porém preparadas usando métodos diferentes (eletropolimento, decapagem química, polimento mecânico com duas diferentes lixas). As amostras reagiram juntas na mesma célula de corrosão para garantir condições de exposição idênticas. A partir da análise, descobriu-se que a taxa de nucleação do hidreto era proporcional ao nível de deformação exibindo maior densidade numérica para as superfícies mais deformadas. Os resultados demonstraram que há uma menor quantidade de hidretos por  $\text{mm}^2$  em amostras atacadas quimicamente, quando comparadas com as amostras acabadas por polimento mecânico. As principais variáveis que afetaram a reação de hidretação foram as condições superficiais do metal ou seja o nível de deformação e tensões superficial na microestrutura.

LEAL NETO et al. (2014) utilizaram previamente ao processo de hidretação, uma limpeza superficial nas amostras de U-10wt%Mo. O decapante utilizado foi uma solução aquosa de ácido nítrico, seguido de lavagem em água e etanol (LEAL NETO et al., 2014).

XIONG et al. (2010), embora tenham realizado a hidretação não massiva denominada (HD), inicialmente antes da hidretação, utilizaram a decapagem ácida em amostras de U-10wt% Mo. Foram empregados para a decapagem água régia ( $\text{HNO}_3+3\text{HCl}$ ) e ácido nítrico. Em sequência, as amostras foram lavadas com água destilada e imersas em éter e álcool etílico, seguida de aquecimento a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  sob vácuo. Com isso foi possível a hidretação em temperatura ambiente (XIONG et al., 2010).

CHEN et al. (2010) também realizaram a decapagem antes do processo de hidretação. Inicialmente, foi utilizado ácido nítrico como decapante até que a superfície das amostras de U-10wt%Mo apresentasse um brilho metálico. Na sequência as amostras foram lavadas em água deionizada e imersas em álcool anidro (CHEN et al., 2010).

### 5.2.3 Ativação térmica

Posteriormente à limpeza superficial, a maioria dos materiais absorventes de hidrogênio requer a realização de uma ativação térmica ou também conhecido como indução térmica. A ativação térmica é necessária para a primeira hidretação do metal, ocorrendo assim uma solubilização do hidrogênio e a

precipitação do hidreto, conseqüentemente aumentando a capacidade de penetração do hidrogênio durante o processamento (PASQUALINI et al., 2002a). Esse procedimento consiste em aquecer as amostras e introduzir hidrogênio com pressão de 0,8 MPa em uma temperatura ligeiramente elevada, podendo variar entre 250°C a 700 °C (PASQUALINI et al., 2002a; BALART et al., 2000; LEAL NETO et al., 2014) .

Nos ensaios realizados por PASQUALINI et al. (2002b), foi utilizada a técnica HDM em uma liga U-7%Mo. Inicialmente, as amostras foram ativadas com um prévio aquecimento a 700°C por 1 hora. Ao término da ativação, foi constatado que as amostras absorveram hidrogênio durante o resfriamento em uma faixa de temperatura entre 50 e 190°C (com pressão de 1 bar). Na sequência, a liga foi hidretada à baixa temperatura e pressão (PASQUALINI et al, 2002b).

CHEN et al. (2010) utilizaram a técnica HMD, inicialmente as amostras foram ativadas termicamente utilizando temperatura de 600°C, pressão de 1 atm com duração de 1 hora, possibilitando assim a hidretação em baixas temperaturas.

De acordo com PASQUALINI (2014), a hidretação massiva só é possível ser realizada depois da ativação térmica do material com a introdução de hidrogênio nos interstícios das amostras.

Em outro trabalho, PASQUALINI, LÓPES e GONZALEZ (2004) realizaram o processo de HMD em liga de U-Mo. Inicialmente, quanto ao processamento, foi realizada a ativação térmica nas amostras com temperatura de 325°C, pressão de 1atm com duração de 1 hora.

LEAL NETO et al. (2014) realizaram a ativação térmica das amostras com um aquecimento de até 700°C sob pressão de 0,8MPa de hidrogênio, durante 1 hora. Após o preparo das amostras, foi possível realizar a hidretação em baixas temperaturas.

No trabalho realizado por PETHERBRIDGE, KNOWLES e BAZLEY (2016), foi analisado o efeito da ativação térmica na nucleação do hidreto de urânio.

As amostras de urânio metálico foram preparadas e tratadas termicamente. A variação de temperatura ocorreu entre 38°C a 77°C por 16 horas, ocorrendo em até dois ciclos.

As amostras termicamente cicladas com temperatura de 77°C, exibiram cinética de nucleação mais rápida (1146 a 3190 segundos) do que as amostras padrão sem tratamento térmico (6813 a 11.572 segundos).



A hipótese é que a cinética inicial do local do hidreto é controlada pela difusão do hidrogênio através da camada de óxido da superfície do urânio. Essa camada é rompida devido à expansão térmica anisotrópica. Outra hipótese é baseada na suposição de que a contaminação possivelmente de água absorvida sobre a camada superficial do óxido de urânio bloqueia o local de adsorção de hidrogênio (PETHERBRIDGE, KNOWLES e BAZLEY, 2016).

#### 5.2.4 Hidretação

Foi demonstrado por intermédio de alguns trabalhos, que o processo de hidretação na liga de U-Mo é variável, podendo ocorrer desde temperatura ambiente até valores próximo a 300 °C, com variação de pressões entre 0,1 MPa a 0,6 MPa, podendo durar até 36 horas todo o processo de absorção do hidrogênio (LEAL NETO et al., 2014) (PASQUALINI et al., 2002b) (CHEN et al., 2010) .

A seguir, serão descritos os principais trabalhos que detalharam o processo de hidretação massiva na liga de U-Mo na fase gama.

Nos ensaios realizados por PASQUALINI et al. (2002a), foi utilizada uma liga de U-7%Mo, inicialmente foi realizado uma indução térmica, em seguida a hidretação ocorreu com temperatura de 120 °C, com pressão de 1 bar e duração de 36 horas, a moagem ocorreu com moinho de baixo impacto. O processo de desidretação ocorreu a 700°C por aproximadamente 5 horas, como resultados foram obtidas partículas com granulometria com menos de 30% em finos (PASQUALINI et al., 2002a).

Nos testes executados por Chen (2010), foi utilizada uma liga U-10%Mo. Inicialmente, foi realizada uma limpeza química superficial. Na sequência, depois da secagem das amostras, foi realizada uma ativação térmica. Com isso, foi possível realizar a hidretação em temperatura ambiente com pressão de 0,5 MPa, e a desidretação a 600 °C sob vácuo. O processo ocorreu sucessivas vezes até alcançar a saturação do hidrogênio após o 8º ciclo. Como resultado foram obtidas partículas com granulometria abaixo de 50 µm.

PASQUALINI (2014) realizou os ensaios utilizando uma liga de U-Mo. A hidretação das amostras ocorreram a 120°C por 36 horas sob pressão de 1 bar. Em sequência, foi realizado a cominuição das amostras utilizando um moinho manual. O processo foi finalizado com a desidretação das amostras a 700°C, com

duração de 2 horas sob vácuo. Como resultado foram obtidas partículas com granulometria média de 80  $\mu\text{m}$  (PASQUALINI, 2014).

LEAL NETO et al. (2014) utilizou a técnica de HMD, inicialmente, foi realizado uma limpeza química. Depois da lavagem, as amostras foram ativadas termicamente. A hidratação ocorreu a temperatura ambiente com pressão de 0,6MPa. Posteriormente, as amostras foram trituradas manualmente e inseridas novamente no reator. A etapa de desidratação ocorreu a 300°C com pressão de 0,01 Pa. A segunda hidratação da liga ocorreu em temperatura ambiente e pressão de 0.160 MPa. Como resultados foram selecionados pós com granulometria entre 100 e 150 mesh (LEAL NETO et al., 2014).

### 5.2.5 Moagem

Adicionalmente, outra variável a ser controlada no processo de fabricação dos combustíveis é a granulometria final do pó. No entanto controle da distribuição do tamanho das partículas dependerá da escolha do moinho a ser utilizado (PASQUALINI et al., 2002b). Se moinhos de alto impacto forem utilizados, a granulometria obtida será mais de 50% em peso de finos (partículas com tamanho menor que 45 microns) (PASQUALINI et al., 2002a).

Em alguns ensaios realizados foi demonstrado que, quanto maior o número de ciclos, maior será quantidade absorvida de hidrogênio na amostra de U-Mo. Os moinhos utilizados (por Pasqualini) para cominuição das amostras foram os moinhos de baixo impacto, moinhos de rolo e o triturador de cones giratórios (PASQUALINI et al., 2002a).

FAËDA et al. (2013) realizaram um trabalho distinto, apresentando o desenvolvimento da cominuição da liga U-10%Mo em diferentes ciclos de hidratação, também, verificando a influência do numero de ciclo em relação à distribuição granulométrica dos pós.

Inicialmente, depois de os ligotes estarem fundidos, passaram por um processo de laminação, com a finalidade de refinar os grãos. O processo foi realizado pré-aquecendo o lingote a 800 °C sob atmosfera de argônio, laminando-o em sequência para reduzir sua espessura.

Cinco passes de laminação foram empregados até atingir uma redução de cerca de 50%, obtendo-se assim uma placa com espessura final de 9 mm. As

amostras foram retiradas dessa placa e submetidas a um tratamento de homogeneização a 1000 °C por 10 horas; em seguida, foi realizado um tratamento de envelhecimento a 520 °C /120h.

O processo de cominuição foi realizado com diferentes números de ciclos de hidratação (um, três e cinco ciclos). O processo de passivação foi conduzido sob atmosfera oxidativa de O<sub>2</sub> a 10%, com a finalidade de evitar a queima do pó metálico em contato com o ar. O processo foi finalizado após a moagem e desidratação dos pós.

Foi observado que a liga homogeneizada a 1.000 °C/10h e envelhecida a 520°C/120h apresentou uma microestrutura com transformação de fase  $\gamma$  bem definida e uma estrutura lamelar, promovendo assim uma distribuição granulométrica mais uniforme (FAËDA et al., 2013).

Na última etapa do processamento de hidratação, foi realizada a moagem da liga de urânio molibdênio utilizados moinhos de baixo impacto nos quais foram obtidos pós com menos de 30% de finos, depois da fragilização da liga (devido a alta ductilidade quando comparada com urânio metálico). No entanto, antes de expor o hidreto ao ar, é necessário submeter a câmara em atmosfera de baixo oxigênio (menos de 5%). Isso se faz necessário para evitar acidentes devido à pirofocidade do hidreto bem como da presença de possível hidrogênio na liga. (PASQUALINI et al., 2002a).

O hidreto (U7Mo)H<sub>3</sub> apresenta uma dureza Vickers de aproximadamente 300 VH, o que facilita assim a sua trituração do hidreto (PASQUALINI, 2014).

#### 5.2.6 Desidratação

A reação de desidratação ocorre com a dissociação do hidreto, liberando todo o gás hidrogênio da amostra (CLARK e MEYER, 1998).

A etapa de desidratação é realizada na mesma câmara que foi utilizada na etapa de hidratação da liga. O processo ocorre com a liberação de hidrogênio do pó de hidreto sob vácuo, com temperaturas a partir de 125°C, podendo chegar a valores próximos a 700°C, com duração de até 5 horas. Uma diminuição de 16% no tamanho da partícula de hidreto é esperada na desidratação do material, em

razão da diferença de densidade entre o hidreto e a liga de U-Mo (PASQUALINI et al., 2002b; PASQUALINI, 2014).

As condições de tempo e temperatura da desidretação são variáveis para cada artigo conforme quadro 1.

O método HMD apresenta vantagens como o baixo custo em equipamento, e obtenção de uma granulometria no tamanho desejável no processo de fabricação dos combustíveis nucleares (PASQUALINI et al., 2002a).

### **5.3 Hidretação não massiva de ligas de U-Mo**

BALART et al. (2000) empregaram a técnica HD em utilizaram ligas U-7%Mo e U-8%Mo. Inicialmente, realizaram um aquecimento na liga que se encontrava na fase gama. As amostras foram aquecidas a 1.000°C para a obtenção da fase alfa e crescimento de grãos. Na sequência, foi realizado um tratamento térmico em temperaturas de 560-565°C com a finalidade de precipitar a fase alfa nos contornos dos grãos. Depois do tratamento térmico, a liga foi hidretada a 250°C com pressão de 1 atm. Em seguida, a liga foi desidretada à temperatura de 750°C sob vácuo no período de 3 horas. Foram obtidos pós com granulometria de 10 até 40  $\mu\text{m}$ , similarmente ao tamanho de grão dos lingotes tratados termicamente (BALART et al., 2000).

## 6 DISCUSSÃO

Serão discutidos a seguir os trabalhos recuperados com a revisão sistemática que realizaram a hidretação massiva na liga de U-Mo e detalharam todo o processo conforme o Quadro 1.

Foi possível observado que CHEN et al. (2010) e LEAL NETO et al. (2014) realizaram a hidretação massiva a temperatura ambiente, os dois trabalhos detalharam o processo de limpeza superficial. A limpeza ocorreu com a imersão das amostras em ácido nítrico seguido de lavagem em água. O processo de limpeza foi finalizado com a imersão das amostras em álcool anidro com a finalidade de proteger a superfície. Sendo que os álcoois anidros contêm baixa quantidade de água, o que é importante para evitar possível oxidação da superfície. Da mesma forma, ambas as pesquisas utilizaram pressões semelhantes na etapa de hidretação (LEAL NETO et al., 2014; CHEN et al., 2010) .

A etapa de limpeza superficial nas amostras possibilita um processo de hidretação com temperaturas mais baixas, com isso é importante mais estudos detalhando a etapa da limpeza utilizando ácido nítrico e água régia, alterando as concentrações e o tempo de imersão para verificar o comportamento no processo de hidretação. Além disso seria interessante também verificar a possibilidade de uma limpeza superficial não ácida menos agressiva, propiciando maior controle do ataque químico nessa etapa. Também é interessante analisar a espessura do óxido inicial nas amostras, igualmente analisar a perda de massa após limpeza superficial e se a remoção do óxido foi uniforme em toda a superfície das amostras.

O processo de ativação térmica ou indução é uma etapa imprescindível para a hidretação, sendo realizado por todos os estudos pesquisados na revisão bibliográfica conforme Quadro 1. Foi possível observar que somente CHEN (2010) e PASQUALINI (2004) utilizaram temperaturas mais baixas na indução térmica. Embora CHEN et al. (2010) tenham realizado a ativação térmica a 600°, uma temperatura sensivelmente menor que os outros trabalhos, houve um cuidadoso processo de limpeza superficial anterior, o que possibilita uma melhor penetração de hidrogênio, facilitando assim a hidretação em temperatura ambiente (CHEN et al., 2010; PASQUALINI et al., 2004). Já Pasqualini (2004) realizou a ativação térmica do material a 325°C (um valor discrepante dos demais trabalhos) o que pode ter impactado em um longo período de hidretação com duração de 36 horas

(PASQUALINI et al., 2004). Igualmente PASQUALINI et al. (2002a) e PASQUALINI (2014) realizaram a hidratação durante 36 horas. Os demais estudos foram unânimes ao utilizar a mesma temperatura de 700°C para a ativação térmica. Entre os artigos buscados, todos os estudos realizaram a ativação térmica com pressões muito próximas (1 bar), exceto LEAL NETO et al. (2014) que utilizaram pressão de 0,8MPa.

Na etapa de hidratação é possível verificar que todos os trabalhos realizados por Pasqualini (2002, 2001, 2004, 2014) hidretaram com temperaturas de 120°C. Já CHEN et al. (2010) e LEAL NETO et al. (2014) realizaram a hidratação em temperatura ambiente, porém utilizaram uma limpeza química prévia, conforme citado anteriormente.

Outro ponto a se destacar conforme visto em CHEN et al. (2010), diz respeito à quantidade de ciclos de hidratação, que foi em número de 8 ciclos até a hidratação completa das amostras (CHEN et al., 2010). Outra trabalho que também realizaram a hidratação verificando a influência do número de ciclo em relação à distribuição granulométrica dos pós foram FAËDA et al. (2013).

No entanto devido poucos artigos terem estudado a influência da quantidades de ciclos ideal para melhor cominuição das amostras, o tema se torna interessante para uma abordagem mais detalhada que podera servir de objetivo para futuros trabalhos.

Conforme Tabela 1, foi possível observar uma discrepância nas temperaturas utilizadas no processo de desidratação ocorrendo uma variação de 300°C a 700°C sob vácuo.

Conforme visto anteriormente, a produção de pó de ligas U-Mo por hidratação envolve varias etapas. Dos poucos trabalhos que realizaram e detalharam a hidratação massiva na liga de U-Mo foi possível verificar algumas divergências nos parâmetros utilizados, embora tenha havido trabalhos utilizando parâmetros semelhantes repetidos pelos mesmos autores.

Quadro 1 – Resultados experimentais das expressões de buscas, artigos que detalharam os parâmetros

Titulo	Autor principal	Material	Dimensão das amostras	Limpeza Química	Temperatura Indução	Pressão Indução	Tempo Indução	Temperatura Hidratação	Pressão Hidratação	Tempo	Ciclos	Temperatura Dehidratação	Pressão Dehidratação	Tempo2
Characterization of c-U-10 wt.%Mo alloy powders obtained by HMD process -2010	Chen (2010)	U-10%Mo	-	ácido nítrico água deionizada e álcool anidro	600°C	1atm	1h	ambiente	0.5MPa		8	600°C	vácuo	-
Scaling up the production capacity of U-Mo powder by HMD Process	PASQUALINI (2002a)	U-7%Mo		-	700°C	1 bar	1h	120°C	1 bar	36h	-	700°C	-	5h
Powder production of U-Mo alloy, HMD process	PASQUALINI (2001)	U-7%Mo	5mm	-	700°C	1 bar	1h	120°C	1 bar	15h	-	700°C	vácuo	1h
Set up of U-Mo powder production by HMD process	PASQUALINI (2004)	U-Mo		-	325°C	1 atm	1h	120°C	1 atm	36h	-	400°C	vácuo	-
Investigation of powdering ductile gamma U-10 wt%Mo alloy for dispersion fuels	LEAL (2014)	U-10%Mo	40x50mm	ácido nítrico (sol) água/etanol	700°C	0.8 MPa	1h	ambiente	vácuo	-	-	300°C	vácuo	1h
Powder fabrication of U-MO alloys for nuclear dispersion fuels	DURAZZO (2011)	U-10%Mo	10x50x5 mm	-	-	-	-	-	-	-	-	400°C	vácuo	-
Alternative processes of comminution and colamination of uranium molybdenum alloys	PASQUALINI (2014)	U-7%-Mo	13x120 mm	-	-	-	-	120°C	1000mbar	36h	-	700°C	vácuo	2h

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 2 – Resultados experimentais das expressões de buscas, artigos que realizaram a limpeza superficial

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>	<b>Limpeza química</b>
Characterization of c-U-10 wt.%Mo alloy powders obtained by HMD process - 2010	2010	CHEN M., XIONG, JIA, ZHANG e CHEN C.A.	INIS	A	x
Manufacturing of U-0 wt% Mo powder by hydride-dehydride processing	2010	XIONG, CHEN M., JING e CHEN C. A.	INIS	A	x
U-Mo alloy powder obtained by a hydride-dehydride process	2000	BALART, BRUZZONI, GRANOVSKY, GRIBAUDO, HERMIDA, OVEJERO, RUBIOLO e VICENTE	INIS	A	
Scaling up the production capacity of U-Mo powder by HMD Process	2002	PASQUALINI, LÓPEZ, GARCÍA, ECHENIQUE e ADELFGANG	INIS	A	
Powder production of U-Mo alloy, HMD process	2002	PASQUALINI, GARCIA, LÓPEZ, CABANILLAS e ADELFGANG	INIS	A	
Set up of U-Mo powder production by HMD process	2004	PASQUALINI, LÓPEZ e GONZALEZ	INIS	A	
Investigation of powdering ductile gamma U-10 wt%Mo alloy for dispersion fuels	2013	LEAL NETO, ROCHA, CARVALHO, RIELLA e DURAZZO	SCIENCE DIRECT	A	x

Fonte: Elaborado pela autora



Quadro 3 – Resultados experimentais das expressões de buscas, artigos que realizaram a limpeza superficial

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>	<b>Limpeza química</b>
Gamma uranium-molybdenum alloys behavior under hydrogen atmosphere	2006	Oliveira, Riella e Durazzo	INIS	A	x
Development of the method of high density fuel comminution by hydride-dehydride processing	2000	SOLONIN, VATULIN, STETSKY, TRIFONOV e ROGOZKIN	INIS	A	

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 4 – Resultados experimentais das expressões de buscas

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>
Powder fabrication of U-MO alloys for nuclear dispersion fuels	2011	DURAZZO, ROCHA, MESTNIK FILHO e LEAL NETO	INIS	A
Powder formation of $\gamma$ uranium-molybdenum alloys via hydratation-dehydration	2007	OLIVEIRA, DURAZZO URANO DE CARVALHO e SALIBA-SILVA	INIS	A
Comminution of the U-10Mo by hydriding cycles innovative process	2013	FAÊDA, SANTOS, PAULA, PEREIRA, PEDROSA e FERRAZ	INIS	A
A review of uranium corrosion by hydrogen and the formation of uranium hydride	2018	Banos, Harker e Scott	INIS	B
The-effect-of-sample-preparation-on-uranium-hydriding	2016	Banos, Stitt e Scott	INIS	B

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 5 – Resultados experimentais das expressões de buscas

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>
Method for preparing a powder of an alloy based on uranium and molybdenum	2015	UNITED STATES PATENT OFFICE	FREE PATENT ONLINE	A
The effects of metal surface geometry on the formation of uranium hydride - 2015	2015	STITT, PARASKEVOULAKOS, HARKER, JONES e SCOTT	INIS	B
Fabrication of powder from ductile U-Mo alloys for use as nuclear dispersion	2012	DURAZZO, ROCHA, MESTNIK FILHO, e LEAL NETO	INIS	A
Powdering ductile UMo alloys for nuclear dispersion fuel	2010	DURAZZO, ROCHA, MESTNIK FILHO e LEAL NETO	INIS	A

Fonte: Elaborada pela autora.

Quadro 6 – Resultados experimentais das expressões de buscas

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>
A thermal desorption study of the kinetics of uranium hydride decomposition	2014	LILLARD, TAYLOR, WERMER, MARA e COOLEY	INIS	B
Formation and physical properties of uranium hydride under conditions relevant to metallic fuel and nuclear waste storage	2016	ORR, GODFREY, BROAN, GODDARD, WOODHOUSE, DURHAM, DIGGLE e BRADSHAW	INIS	B
Influence of metal powder particles shape on the kinetics of hydriding	2010	CHERNOV, BLOCH, VOIT, IGOR e GABIS	SCIENCE DIRECT	C
The hydriding kinetics of activated uranium powder under low (near equilibrium) hydrogen pressure	2003	BLOCH	INIS	B
Manufacturing and investigation of U-Mo LEU Fuel Granules by Hydride-Dehydride Processing	2002	STETSKIY, TRIFONOV, MITROFANOV e SAMARIN	INIS	A
Gamma stability and powder formation of UMo alloys	2015	OLIVEIRA ANDRADE, ANGELO E., ANGELO G. BELCHIOR JUNIOR, TORRES e UMBEHAUN	INIS	A

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 7 – Resultados experimentais das expressões de buscas

Título	Ano	Autores	Plataforma	Chave
Study of the manufacturing process of U7%wtMo dispersion fuel plates	2019	PIRES, MARQUES, LEAL NETO e DURAZZO	INIS	A
Desenvolvimento de um combustível de alta densidade à base da liga urânio-molibdênio com alta compatibilidade em altas temperaturas	2008	OLIVEIRA e RIELLA	INIS	A
Site related nucleation and growth of hydrides on uranium surfaces	1996	ARKUSH, VENKERT, AIZENSHTEIN, ZALKIND, MORENO, BRILL, MINTZ e SHAMIR	INIS	B
Experimental verification of the formal nucleation and growth rate equations - initial UH <sub>3</sub> development of uranium surface	1998	Brill, Bloch e Mint	INIS	B
The influence of Ar <sup>+</sup> sputtering on the hydriding behavior of uranium	2017	BIN, ZHANG, JI, LUO, SHI e WANG	SCIENCE DIRECT	B
The influence of external stress/strain on the uranium-hydrogen reaction	2018	APPEL, ROGEL, MALKA, LEVY, ZALKIND, SHNECK e MINTZ	INIS	B
Structure and properties of hydrides of $\gamma$ -U alloys	2015	HAVELA, TKACH, PAUKOV MATEJA, DROZDENKO, ANDREEV e KIM-NGAN	SCIENCE DIRECT	B

Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 8 – Resultados experimentais das expressões de buscas

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>
The oxidation of uranium hydride during its instantaneous or gradual exposure to oxygen	2015	GLASCOTT e FINDLAY	SCIENCE DIRECT	B
The influence of oxide thickness on the early stages of the massive uranium–hydrogen reaction	2006	HARKER	INIS	B
The kinetics of the hydriding of uranium metal	1991	POWELL, HARPER e KIRKPATRICK	SCIENCE DIRECT	C
U-Mo alloy powder obtained through selective hydriding	2002	BALART, BRUZZONI e GRANOVSKY	INIS	A
Fuel powder production from ductile uranium alloys	1998	CLARCK e MEYER	INIS	C
Structural deformation of metallic uranium surrounding hydride growth sites	2015	JONES, SCOTT e PETHERBRIDGE	INIS	B
The influence of hydrogen pressure and reaction temperature on the initiation of uranium hydride sites	2012	BAZLEY, PETHERBRIDGE e GLASCOTT	SCIENCE DIRECT	B
The effect of thermal pre-treatments on the nucleation of uranium hydride	2016	PETHERBRIDGE, KNOWLES e BAZLEY	SCIENCE DIRECT	B
Effects of gas phase impurities on the topochemical-kinetic behaviour of uranium hydride development	1988	BLOCH, BRAMI, KREMNER e MINTZ	SCIENCE DIRECT	B

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 9 – Resultados experimentais das expressões de buscas

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>
Physical discontinuities in the surface microstructure of uranium alloys as preferred sites for hydrogen attack	1996	MORENO, ARKUSH, ZALKIND e SHAMIR	INIS	B
The effect of work-hardening and thermal annealing on the early stages of the uranium-hydrogen corrosion reaction	2018	BANOS, JONES e SCOTT	INIS	B
Analyzing effects of volumetric expansion of uranium during hydrogen absorption	2017	GWAK, KIM, OH, KYOUNG, FERESH e JU	Science direct	B
Experimental study on uranium alloys for hydrogen storage	2013	DEACONU, MELEG, CIUCA, ABRUDEANU, DINU e MIHALACHE,	INIS	C
Morphology study on the depleted uranium as hydriding/dehydriding cycles	2016	CHUNG, YUN, KANG, CHANG, HEE, OH, MYUNG, KANG e WOO	INIS	B
Nucleation and growth in the hydriding reaction of uranium	1980	Condon	Science direct	C

Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 10 – Resultados experimentais das expressões de buscas

<b>Título</b>	<b>Ano</b>	<b>Autores</b>	<b>Plataforma</b>	<b>Chave</b>
Isothermal decomposition of uranium hydride	1990	LIDNER	Science direct	C
Uranium Hydride Nucleation Kinetics: effects of oxide thickness and vacuum outgassing	2001	TETER, HANRAHAN E WETTELAND	INIS	C
Uranium Hydride Initiation Kinetics: effects of oxide thickness	2000	Teter, Hanrahan e Wetteland	INIS	C
Filiform-mode hydride corrosion of uranium surfaces	2013	HILL, SCHULZE, BINGERT, FIELD, MCCABE e PAPIN	WEB OF SCIENCE	B
Dissolution of uranium metal without hydride formation or hydrogen gas generation	2008	SODERQUIST, MCNAMARA e OLIVER	SCIENCE DIRECT	B
Hydriding properties of uranium alloys for purposes of searching for new hydrogen storage materials	2015	YAMAWAKI, YAMAMOTO, ARITA, NAKAMORI, OHSAWA e KONASHI	WEB OF SCIENCE	B
Hydrogen and water vapor adsorption on and reaction with uranium	1996	BALOOCH e HAMZA	WEB OF SCIENCE	B

Fonte: Elaborada pela autora



## 7 CONCLUSÃO

Dos trabalhos que realizaram a hidretação massiva na liga de U-Mo, foi possível constatar uma discrepância quanto aos parâmetros utilizados nas etapas do HMD, particularmente no que se refere à temperatura da ativação térmica (primeira hidrogenação). O estado da superfície do material a ser hidretado (lingote ou chapa) pode ter causado tal discrepância, pois uma superfície limpa e isenta de óxidos é mais facilmente hidretada, com isso faz-se importante detalhar as condições iniciais da amostra antes da hidretação. As amostras que foram hidretadas acima da temperatura ambiente utilizaram os mesmos parâmetros de temperatura e pressão.

Conforme visto nas buscas realizadas, poucos trabalhos realizaram previamente a limpeza superficial das amostras. Foi demonstrado que é possível realizar a hidretação massiva em temperatura ambiente embora seja necessário mais informações e estudos sobre essa etapa.

Há, portanto, uma excelente oportunidade de pesquisa para desenvolvimento na área de hidretação de ligas U-Mo, visto que ainda não é um processo consolidado no IPEN. Ao mesmo tempo, considerando-se essa rota tecnológica para a produção de combustíveis, a dispersão de U-Mo é primordial que tal desenvolvimento seja realizado, de modo que se garanta um bom desempenho no processo alcançando-se uma boa reprodutibilidade quanto às características do pó e quanto ao rendimento granulométrico.

## REFERÊNCIAS

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPEL, O.; ROGEL, L.; MALKA, E.; LEVY, Y. S.; ZALKIND, S.; SHNECK, R. Z.; MINTZ, M. H. The influence of external stress/strain on the uranium-hydrogen reaction. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 510, p. 123-130, Nov. 2018. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.058>>.

ARKUSH, R.; VENKERT, A.; AIZENSSTEIN, M.; ZALKIND, S.; MORENO, D.; BRILL, M.; MINTZ, M. H.; SHAMIR, N. Site related nucleation and growth of hydrides on uranium surfaces. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 244, n. 1/2, p. 197-205, 1996.

ATOMIC ARCHIVE.COM. ***The Peaceful Explosion***. San Diego, Califórnia, [2021?]. p. 17-27. Disponível em: <https://www.atomicarchive.com/history/cold-war/page-17.html>. Acesso em: 18 jul. 2021.

BALART, S.; BRUZZONI, P.; GRANOVSKY, M.; GRIBAUDO, L.; HERMIDA, J.; OVEJERO, J.; RUBIOLO, G.; VICENTE, E. J. U-Mo alloy powder obtained by a hydride-dehydride process. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, October 2000, Las Vegas, NV, Nevada. ***Proceedings...*** Disponível em: <<http://www.rertr.anl.gov/Web2000/PDF/Balar00.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

BALART, S. N.; BRUZZONI, P.; GRANOVSKY, M. S. U-Mo alloy powder obtained through selective hydriding.: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, November 3-8, 2002, p. 1-8. Bariloche, Argentina. ***Proceedings...*** Disponível em: <<https://www.rertr.anl.gov/Web2002/2003Web/FullPapers-PDF/Balart.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

BALOOCH, M.; HAMZA, A. V. *Hydrogen and Water Vapor Adsorption on and Reaction with Uranium*. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 230, n. 3, p. 259-270, June 1996.

BANOS, A.; HARKER, N. J.; SCOTT, T. B. A review of uranium corrosion by hydrogen and the formation of uranium hydride. ***Corrosion Science***, v. 136, p. 129-147, May 2018. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.002>>.

BANOS, A.; JONES, C. P.; SCOTT, T. B. The effect of work-hardening and thermal annealing on the early stages of the uranium-hydrogen corrosion reaction. ***Corrosion Science***, v. 131, p. 147-155, Feb. 2018. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.017>>.

BANOS, A.; STITT, C. A.; SCOTT, T. B. The effect of sample preparation on uranium hydriding. ***Corrosion Science***, v. 113, p. 91-103, Dec. 2016. Disponível em: DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.007>>.

BASSI, A. A Metallographic Technique for Uranium Dioxide. *Energia Nucleare*, v. 8, n. 8, p. 537-538, December 1961.

BAULEKE, M. P. **Chemical Thinning of Pneumatically Impacted UO<sub>2</sub> for Electron Transmission Microscopy**. Richland, Washington, D.C.: BNWL, May 1967. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/4337495>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

BAZLEY, S. G.; PETHERBRIDGE, J. R.; GLASCOTT, J. The influence of hydrogen pressure and reaction temperature on the initiation of uranium hydride sites. *Solid State Ionics*, v. 211, p. 1-4, Mar. 2012. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.01.010>>.

BEELEER, B.; DEO, C.; BASKES, M.; OKUNIEWSKI, M. First principles calculations of the structure and elastic constants of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  uranium. *Journal of Nuclear Materials*, v. 433, n. 1-3, p. 143-151, 2013.

BENJAMIN. J. S. Mechanical alloying. *scientific american*, v. 40, n. 11, p. 10, 1976.

BERUBÉ, V.; RADTKE, G.; DRESSELHAUS, M.; CHEN, G. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. *Journal of Energy Research*, v. 33, n. 4, p. 23-40, 2012.

BIN, R.; ZHANG, G.; JI, H.; LUO, L.; SHI, P.; WANG, X. The influence of Ar+ sputtering on the hydriding behavior of uranium. *Journal of Nuclear Materials*, v. 494, p. 55-60, 2017.

BLOCH, J. The hydriding kinetics of activated uranium powder under low (near equilibrium) hydrogen pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 361, n. 1/2, p. 130-137, Oct. 2003. DOI: <[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00416-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00416-X)>.

BLOCH, J.; BRAMI, D.; KREMNER, A.; MINTZ, M. H. Effects of gas phase impurities on the topochemical-kinetic behaviour of uranium hydride development. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 139, n. 2, p. 371-383, May. 1988. DOI: <[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90019-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90019-7)>.

BRILL, M.; BLOCH, J.; MINTZ, M. H. Experimental verification of the formal nucleation and growth rate equations-initial UH development on uranium surface. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 266, n. 1/2, p. 180-185, Feb. 1998. DOI: <[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00411-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00411-8)>.

BROOM, D. P. **Hydrogen storage materials**. In: BROOM, D. P. Hydrogen Sorption Properties of Materials. London: Springer, 2011. p. 61-115. (Series: Green Energy and Technology). Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-85729-221-6>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

CABANILLAS, E. D.; LÓPEZ, M.; PASQUALINI, E. E.; LOMBARDO, D. J. C. Production of uranium – molybdenum particles by spark-erosion. *Journal of*

**Nuclear Materials**, v. 324, n. 1, p. 1-5, 2004. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.040>>.

CENTRONE, A.; BRAMBILLA, L.; ZERBI, G. Adsorption of H<sub>2</sub> on carbon-based materials: A Raman spectroscopy study. **Physical Review**, v. 71, n. 24, p. 1-7, 2005. DOI: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.245406>>.

CONTRERAS,H; CHAVEZ,J.C; MARIN.J; LISBOA,J; OLIVARES,L; JIMENEZ, O THE BEGINNING OF THE LEU FUEL ELEMENTS MANUFACTURING IN THE CHILEAN COMMISSION OF NUCLEAR ENERGY 1998 International Reduced Enrichment for Test Reactor

CHEN, M.; XIONG, Y. F.; JING, W. Y.; JIA, J. P.; ZHANG, P. C. Characterization of  $\gamma$ -U-10 wt.%Mo alloy powders obtained by hydride-milling-dehydride process. **Journal of Nuclear Materials**, v. 400, n. 1, p. 69-72, 2010. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.011>>.

CHERNOV, I.; BLOCH, J.; VOIT, A.; GABIS, I. Influence of metal powder particle's shape on the kinetics of hydriding. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 253-258, Jan. 2010. DOI: <<https://doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.060>>.

CHUNG, D-Y.; YUN, S-H.; KANG, H-G.; SHANG, M. H.; HEE, C. Y.; HO, O. K.; MYUNG, K. Y.; KANG, K. H.; WOO, Y. M. Morphology study on the depleted uranium as hydriding/dehydriding cycles. **Fusion Engineering and Design**, v. 109/111, p. 146-151, Nov. 2016. DOI: <<https://doi:10.1016/j.fusengdes.2016.03.039>>.

CLARK, C. R.; MEYER, M. K. Fuel powder production from ductile uranium alloys. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, 21st, March 18-23, 1998, São Paulo. **Proceedings...** Disponível em: <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/11072-VmX9Sj/webviewable/>. Acesso em: 20 nov. 2022.

CONDON, J. B. Nucleation and Growth in the Hydriding Reaction of Uranium. **Journal of the Less Common Metals**, v. 73, n. 1, p. 105-112, Sep. 1980. DOI: <[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90414-F](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90414-F)>.

CONDON, J. B.; LARSON, E. A. Kinetics of the uranium-hydrogen system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 2, p. 855-865, July 1973. Disponível em: <<https://iplogger.com/2FJ8V4>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

COPELAND, G. L.; HOBBS, R. W.; HOFFMAN, G. L.; SNELGROVE, J. L. **Performance of low-enriched U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> Al dispersion fuel elements in the oak ridge research reactor**. Tennessee: ANL/RERTR/TM, Oct. 1987.

CORNER, M.; MAZAUDIER, F.; ILTIS, X.; RODIER, M.; DUBOIS, S.; LEMOINE, P. Physico-chemical aspect of modified UMo/Al interaction. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING. RESEARCH REACTOR FUEL MANAGEMENT (RRFM) AND MEETING OF THE INTERNATIONAL GROUP ON REACTOR RESEARCH (IGORR), 11, March 11-15, 2007, Lyon, France. **Proceedings...** Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20998916>. Acesso em: 16 jun. 2021.

CUNNINGHAM, J. E.; BEAVER, R. J.; THURBER, W.C; WAUGH, R. C. Fuel Dispersions in Aluminum-Base Elements for Research Reactors. In: FUEL ELEMENTS CONFERENCE. March 18-23, 1957, Paris, France; Washington, D.C. **Proceedings**... Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/4346314>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

DEACONU, M.; MELEG, T.; CIUCA, I.; ABRUDEANU, M.; DINU, A.; MIHALACHE M. *Experimental Study on Uranium Alloys for Hydrogen Storage*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT THROUGH NUCLEAR RESEARCH AND EDUCATION, May 22-24, 2013, Pitesti, Romania. **Proceedings**... Disponível em: <<https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/22486983>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

DORNHEIM, M. Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials. In: MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos (Ed.). **Thermodynamics – Interaction Studies – Solids, Liquids and Gases**. London: IntechOpen, 2011. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/297>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

DOTAN, A. L.; MOURA NETO, C. Estudo de transformação de fases em ligas urânio-molibdênio a tratamentos térmicos. **Revista Brasileira de aplicações de vácuo**, v. 112, p. 85-90, 1992. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/download/372/341>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

DURAZZO, M.; ROCHA, C. J.; MESTNIK FILHO, J.; LEAL NETO, R. M. Fabrication of powder from ductile U-Mo alloys for use as nuclear dispersion. **Materials Science Forum**, v. 727/728, p. 362-367, Aug. 2012. DOI: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728>>. Apresentado também em: INTER-NATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 8th, November 6-9, 2011, Florianópolis, Santa Catarina. Proceeding...

DURAZZO, M.; ROCHA, C. J.; MESTNIK FILHO, J.; LEAL NETO, R. M. Powdering ductile U-Mo alloys for nuclear dispersion fuels. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON RESEARCH REACTOR FUEL MANAGEMENT, 14th, March 21-25, 2010, Marrakech, Morocco. **Proceedings**... Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/17846>>.

DURAZZO, M.; URANO DE CARVALHO, E. F.; SALIBA-SILVA, A. M.; SOUZA, J. A. B.; RIELLA, H. G. Current status of U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> fuel element fabrication in Brazil. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS RERTR PROGRAM, NUCLEAR ENGINEERING DIVISION AT ARGONNE, September 23-27, 2007, Prague, Czech Republic. **Proceedings**... Disponível em: <<https://www.rertr.anl.gov/RERTR29/>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

DURAZZO, M; RIELLA, H.G. **Procedures for Manufacturing Nuclear Research Reactor Fuel Elements**. Saarbrücken, Germany: OmniScriptum GmbH&Co. KG, 2015. p. 42-60.

DURAZZO, M.; ROCHA, C. J.; MESTNIK FILHO, J.; LEAL NETO, R. M. Powder fabrication of U-Mo alloys for nuclear dispersion fuels. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC), October 24-28, 2011, Belo Horizonte. **Proceedings...** Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2011/inac/17039.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

DWIGHT, A. E. The uranium-molybdenum equilibrium diagram below 900° C. **Journal of Nuclear Materials**, v. 2, n. 1, p. 81-87, 1960.

EISEN, W. B.; FERGUSON, B. L.; GERMAN, R. M.; LACOCCHA, R.; LEE, P. W.; MADAN, D.; MOYER, K.; SANDEROW, H. **Powder metal technologies and application**. [S.l.]: ASM International, 1998. v. 7.

FAÊDA, K. C. M.; SANTOS, A. M. M.; PAULA, J. B.; PEREIRA, E. M.; PEDROSA, T. A.; LAMEIRAS, F. S.; FERRAZ, W. B. Comminution of the U - 10Mo by hydriding cycles innovative process. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC), November 24-29, 2013, Recife. **Proceedings...** Disponível em: <[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/45/071/45071053.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/071/45071053.pdf)>. Acesso em: 20 nov. 2022.

FLANAGAN, T. B.; OATES, W. A. Thermodynamics of intermetallic compound-hydrogen systems. In: SCHLAPBACH, L. **Hydrogen in intermetallic compounds I: Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation** (Topics in Applied Physics, 63). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. p. 49-85.

FOUCHIER, A. de; VAUCELLES, E. de; FACQUET, L. **Louis de Vaultier du Deschaux – SURFACE PREPARATION OF URANIUM PARTS**. US 3674655, 1th January 1972. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/4683516>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

GENTIL, V. Revestimentos: limpeza e preparo de superfícies. In: GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3.ed. rev. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p. 228-234.

GLASCOTT, J.; FINDLAY, I. M. The oxidation of uranium hydride during its instantaneous or gradual exposure to oxygen. **Journal Alloys Compd**, v. 649, p. 426-439, 2015. DOI: <<https://doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.233>>.

GOKUL, V.; NIGHT, T. W. Production of high-density uranium carbide compacts for use in composite nuclear fuels. **Nuclear Technology**, v. 163, n. 2, p. 321-327, 2008.

GWAK, G.; KIM, M.; OH, K.; KYOUNG, S.; FERREKH, S.; JU, H. Analyzing effects of volumetric expansion of uranium during hydrogen absorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 6, p. 3723-3730, 2017. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.176>>.

HARKER, R. M. The influence of oxide thickness on the early stages of the massive uranium – hydrogen reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, p. 106-117, 2006.

HAUSNER, H. H.; ZAMBROW, J. L. The Powder Metallurgy of Uranium. **Nuclear Science and Engineering**, v. 1, n. 1, p. 92-101, mar. 1956.

HAVELA, L.; TKACH, A.; PAUKOVA, M.; MATEJA, Z.; DROZDENKO, D.; ANDREEV, A. V.; KIM-NGANC, N.-T. H. Structure and properties of hydrides of  $\gamma$ -U alloys. **Journal Alloys Compd**, v. 645, p. S190-S192, Oct. 2015. DOI: <<https://doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.258>>.

HILL, M. A.; SCHULZE, R. K.; BINGERT, J. F.; FIELD, R. D.; MCCABE, R. J.; PAPIN, P. A. Filiform-mode hydride corrosion of uranium surfaces. **Journal of Nuclear Materials**, v. 442, n. 1/3, p. 106-115, Nov. 2013. DOI: <<https://doi:10.1016/j.jnucmat.2013.08.049>>.

HOFMAN, G. L.; KIM, Y. S. A classification of uniquely different types of nuclear fission gas behavior. **Nuclear Engineering and Technology Journal**, v. 37, n. 4, p. 299-308, 2005. Disponível em: <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=37059731>. Acesso em: 21 nov. 2022.

HOFMAN, G. L.; MEYER, M. K.; RAY, A. E. Design of high density gamma-phase uranium alloys for LEU dispersion fuel applications. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), 21st, October 18-23, 1998, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: US Department of Energy (US), 1998. p. 1-12.

HOLDEN, A. N. **Physical metallurgy of uranium**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing, 1958. cap. 3, p. 27-29.

HUOT, J. Metal Hydrides. In: HIRSCHER, M. (Ed.). **Handbook of Hydrogen Storage: new materials for future energy storage**. [S.l.]: Wiley VCH, 2010. p. 81-116. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527629800>. Acesso em: 21 nov. 2022.

KIM, K. H.; LEE, D. B.; KIM, C. K.; HOFMAN, G. E.; PAIK, K. W. Characterization of U-2 wt% Mo and U-10 wt% Mo alloy powders prepared by centrifugal atomization. **Journal of Nuclear Materials**, v. 245, n. 2/3, p. 179-184, 1997.

KOPELMAN, B. **Materials for nuclear reactors**. London: McGraw-Hill Book Company, 1959.

KUMMERER, K. **Werkstoffe der kerntechnik**. Karlsruhe: Braun, 1980.

JONES, C. P.; SCOTT, T. B.; PETHERBRIDGE J. R. Structural deformation of metallic uranium surrounding hydride growth sites. **Corrosion Science**, v. 96, p. 144-151, Feb. 2015. DOI: <<https://doi:10.1016/j.corsci.2015.04.008>>.

LAUE, C. A.; ANDERSON, D. G.; FITCH, T. E. Dissolution of metallic uranium and its alloys Part I: review of analytical and process-scale metallic uranium dissolution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 261, n. 3, p. 709-717, 2004.

- LEAL NETO, R. M.; ROCHA, C. J.; CARVALHO, E. U.; RIELLA, H. G.; DURAZZO, M. Investigation of powdering ductile gamma U-10 wt%Mo alloy for dispersion fuels. **Journal of Nuclear Materials**, v. 445, n. 1/3, p. 218-223, 2014. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.014>>.
- LEENAERS, A.; WIGHT, J.; VAN DEN BERGHE, S.; RYU, H. J.; VALERY, J. F. U-Mo Based Fuel System. **Comprehensive Nuclear Materials**, 2nd ed., v. 5, p. 499-530, 2020.
- LEMOINE, P.; SNELGROVE, J. L.; ARKHANGELSKY, N.; ALVAREZ, L. UMo Dispersion fuel results and status of qualification programs. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING RESEARCH REACTOR FUEL MANAGEMENT, 8th, March 21-24, 2004, München, Germany. **Proceedings...** Disponível em: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/35/036/35036191.pdf#page=38](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/036/35036191.pdf#page=38). Acesso em: 16 jun. 2021.
- LEWIS, R. A. Non-Proliferation policy and programs regarding use of high-enriched uranium in research reactors. In: PROCEEDING OF THE INTERNATIONAL MEETING O REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AN TEST REACTOR, November 9-10, 1978, Argonne, Illinois. **Proceedings...** Disponível em: <<https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20596900>>. Acesso em: 22 nov. 2022.
- LILLARD, R. S.; TAYLOR, C. D.; WERMER, J. R.; MARA, N. A.; COOLEY, J. C. A thermal desorption study of the kinetics of uranium hydride decomposition. **Journal of Nuclear Materials**, v. 444, n. 1/3, p. 49-55, Jan. 2014. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.032>>.
- LINDNER, D. L. *Isothermal decomposition of Uranium Hydride*. **Journal of the Less Common Metals**, v. 157, n. 1, p. 139-146, Jan. 1990. DOI: <[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90414-F](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90414-F)>.
- LOPES, D. A.; RESTIVO, T. A. G.; GOMIDE, R. G. Processing Window Design for U Alloys. In: EUROPEAN RESEARCH REACTOR CONFERENCE, Transaction, March 18-22, Prague, Czech Republic. **Proceedings...** Prague, Czech Republic: International Atomic Energy Agency, 2012. p. 46-51.
- MEYER, M. K.; GAN, J.; JUE, J. F.; KEISER, D. D.; PEREZ, E.; ROBINSON, A.; WACHS, D. M.; WOOLSTENHULME, N.; HOFMAN, G. L.; KIM, Y. S. Irradiation performance of U-Mo monolithic fuel. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 46, n. 2, p. 169-182, 2014.
- MORENO, D.; ARKUSH, R.; ZALKIND, S.; SHAMIR, N. Physical discontinuities in the surface microstructure of uranium alloys as preferred sites for hydrogen attack. **Journal of Nuclear Materials**, v. 230, n. 2, p. 181-186 1996.
- MORRELL, J. S.; JACKSON, M. J. (Ed.). **Uranium Processing and Properties**. New York: Springer, 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-7591-0>>. Acesso em: 21 nov. 2022.



MORSS, L. R.; EDELSTEIN, N. M.; FUGER, J. (Ed.). **The chemistry of the actinide and transactinide elements**. 3rd. ed. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2010. v. 1/6.

NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Safety evaluation report**: related to the evaluation of low-enriched uranium silicide-aluminum dispersion fuel for use in non-power reactors. Washington, D.C.: Office of Nuclear Reactor Regulation, 1988. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/6830338>>. Acesso em: 21 nov. 2022.

OLIVEIRA, F. B. V. de; ANDRADE, D. A.; ANGELO, E.; ANGELO, G.; BELCHIOR JUNIOR, A.; TORRES, W. M.; UMBEHAUN, P. E. Gamma Stability and Powder Formation of Umo Alloys. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE INAC), October 4-9, 2015, São Paulo. **Proceedings...** Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/24000>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

OLIVEIRA, F. B. V. de; RIELLA, H. G. **Desenvolvimento de um combustível de alta densidade à base da liga urânio-molibdênio com alta compatibilidade em altas temperaturas**. 2008. 301 p. Tese (Doutoramento em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/11621>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

OLIVEIRA, F. B. V. de; RIELLA, H. G., DURAZZO, M. Gamma uranium-molybdenum alloys behavior under hydrogen atmosphere. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat), 7, Novembro 15-19, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu, Paraná: IPEN, 2006. p. 1-12. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/18545/12602.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

OLIVEIRA, F. B. V. de; DURAZZO, M.; URANO DE CARVALHO, E. F.; SALIBA-SILVA, A. M. Powder Formation of  $\gamma$  Uranium-Molybdenum Alloys via Hydration-Dehydration. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, September 23-27, 2007, Prague, Czech Republic. **Proceedings...** Disponível em: <[https://www.rertr.anl.gov/RERTR29/PDF/8-5\\_Oliveira.pdf](https://www.rertr.anl.gov/RERTR29/PDF/8-5_Oliveira.pdf)>. Acesso em: 29 nov. 2022.

OLOFSON, C. T.; MEYER, G. E.; HOFFMANNER, A. L. **Processing and application of depleted Uranium alloy product**. Columbus, Ohio, Massachusetts: Metals and Ceramics Information Center, 1976. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA033938.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2022.

ORR, R.; GODFREY, H.; BROAN, C.; GODDARD, D.; WOODHOUSE, G.; DURHAM, P.; DIGGLE, A.; BRADSHAW, J. Formation and physical properties of uranium hydride under conditions relevant to metallic fuel and nuclear waste storage. **Journal of Nuclear Materials**, v. 477, p. 236-245, 2016. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.057>>.

PASQUALINI, E. E. Alternative processes of comminution and colamination of uranium molybdenum alloys. *Progress in Nuclear Energy*, v. 75, p. 92-104, 2014.

PASQUALINI, E. E.; LÓPEZ, M.; GARCIA, J. H.; ECHENIQUE, P.; ADELFFANG, P. Scaling up the Production Capacity of U-Mo Powder by HMD Process. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, 24th, November 3-8, 2002a, San Carlos de Bariloche, Argentina. *Proceedings...* Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20432946>. Acesso em: 21 nov. 2022

PASQUALINI, E.; GARCIA, J. H.; LÓPEZ, M.; CABANILLAS, E.; ADELFFANG, P. Powder production of U-Mo alloy HMD process. (hydriding-milling-dehydriding). In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON RESEARCH REACTOR FUEL MANAGEMENT (RERTR), March 17-20, 2002b, Belgium. *Proceedings...* Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20344211>. Acesso em: 22 nov. 2022.

PASQUALINI, E. E; LÓPEZ, M.; GONZALEZ, A. Set up of U-Mo powder production by HMD process. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), November 7-12, 2004, Vienna, Austria. *Proceedings...* Disponível em: <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Meetings/PDFplus/2004/cn140babs.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2022.

PERROTTA, J. A.; OBADIA, I. J. *The rmb project development status*. International Conference on Research Reactors: Safe Management and Effective Utilization, November 14-18, 2011, Rabat, Morocco. *Proceedings...* Disponível em: <https://iplogger.com/2Fkt35>. Acesso em: 16 jun. 2021.

PERROTTA, J. A.; SOARES, A. J. RMB: the new brazilian multipurpose research reactor. In: ANNUAL MEETING ON NUCLEAR TECHNOLOGY, 45TH. *ATW*, v. 60, n. 1, p. 30-34, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/27004/22840.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 21 nov. 2022.

PETHERBRIDGE, J. R.; KNOWLES, J.; BAZLEY, S. G. The effect of thermal pre-treatments on the nucleation of uranium hydride. *Solid State Ionics*, v. 292, p. 110-115, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.05.012>.

PHILLIPS, J. M.; ADELFFANG, P.; GABRIELSE, G.; GLASER, A.; JOHNSON, D. W.; LEMOINE, P.; MARTIN, W. R.; PYNN, R.; TOBEY, W. H.; WILSON, P. P. H.; PODVIG, P.; HEIMBERG, J.; GROS, D.; MICHAEL, M. L.; GREENLEAF, T.; DYNERS, R. C.; MCNEIL, B. J.; BRENNER, D. J.; CHU, M. S. Y.; JANTZEN, C. M.; ILLANGASEKARE, T. H.; LINET, M. S.; METTLER, F. A.; NICHOLAS, N. J.; STRM, D. O.; YUDINTSEV, S. V. *Reducing the use of highly enriched uranium in civilian research reactors*. Washington D.C.: National Academies Press, 2016. DOI: <https://doi.org/10.17226/21818>.

PIRES, M. C.; MARQUES, J. R. de O.; LEAL NETO, R. M.; DURAZZO, M. Study of the manufacturing process of gamma-U7%wtMo dispersion fuel plates. In:

INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, October 21-25, 2019, Santos, SP. **Proceedings**... Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/30710>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

POWELL, G. L.; HARPER, W. L.; KIRKPATRICK, J. R. The kinetics of the hydriding of uranium metal. **Journal of the Less Common Metals**, v. 172/174, Part A, p. 116-123, 1991. DOI: <[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90439-B](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90439-B)>. Acesso em: 22 nov. 2022.

REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR). **The reduced enrichment for research and test reactors**. Chicago Argonne, LLC: [s.n.], [2021?]. Disponível em: <https://www.rertr.anl.gov/>. Acesso em: 16 jun. 2021.

REST, J.; KIM, Y. S.; HOFMAN, G. L.; MEYER, M. K.; HAYES, S. L. U-Mo fuels handbook. Version 1.0. United States: [s.n.], 2006. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1335129>. Acesso em: 16 jun. 2021.

CHIOTTI, B. A. ROGERS, P.; **The Production of Uranium and Thorium in the Powder Form**. Tennessee: U. S. Atomic Energy Commission, Technical Information Division, 1950.

SALIBA-SILVA, A. M.; URANO DE CARVALHO, E. F.; RIEELA, H. G.; DURAZZO, M. Research reactor fuel fabrication to produce radioisotope. In: SINGH, M. **Radioisotopes-applications in physical sciences**. Croatia: Intech, 2011. cap. 2, p. 22-45.

CHARLYNE A. SMITH, DENNIS D. KEISER, BRANDON D. MILLER, ASSEL AITKALIYEVA. **Microstructural dependence on fuel matrix composition in irradiated U-Mo dispersion**. fuels, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 550, 2021,

SNELGROVE, J. L.; DOMAGALA, R. F.; HOFFMAN, G. L.; WIENCEK, T. C.; COPELAND, G. L.; HOBBS, R. W.; SENN, R. L. **The use of U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> dispersed in aluminum in plate-type fuel elements for research and test reactors**. Weatherwisellinois: Argonne National Lab., IL (USA); Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1987. Disponível em: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:19055719](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:19055719). Acesso em: 16 jun. 2021.

SODERQUIST, C.; MCNAMARA, B.; OLIVER, B. Dissolution of uranium metal without hydride formation or hydrogen gas generation. **Journal of Nuclear Materials**. v. 378, n. 3, p. 299-304, Sep. 2008. DOI: <<https://doi:10.1016/j.jnucmat.2008.05.014>>.

SOLONIM, M. I.; VATULIM, A. V.; STETSKY, Y. A.; TRIFONOV, Y. I.; ROGOZKIN, B. D. Development of the method of high-density fuel comminution by hydride-dehydride processing. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), 23th, October 1-6, 2002, Las Vegas, NV, Nevada. **Proceedings**... Disponível em: <<https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20433019>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

STETSKIY, Y.A.; TRIFONOV, Y. I.; MITROFANOV, A. V.; SAMARIN, V. I. Manufacturing and Investigation of U-Mo LEU Fuel Granules by Hydride-Dehydride Processing. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, November 3-8, 2002, Bariloche, Argentina. **Proceedings**... Disponível em: <[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/35/015/35015835.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/015/35015835.pdf?r=1)>. Acesso em: 29 nov. 2022.

STITT, C. A.; PARASKEVOULALOS, C.; HARKER, N. J.; JONES, C. P.; SCOTT, T. B. The effects of metal surface geometry on the formation of uranium hydride. **Corrosion Science**, v. 98, p. 63-71, 2015. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.010>>.

TETER, D. F.; HANRAHAN, R. J.; WETTELAND, C. J. Uranium hydride initiation kinetics: effect of oxide thickness. In: AGING, COMPATABILITY AND STOCKPILE STEWARDSHIP CONFERENCE, 23rd, November 14-16, 2000, Livermore, CA. **Proceedings**... Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/763931>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

TETER, D. F.; HANRAHAN, R. J.; WETTELAND, C. J. **Uranium Hydride Nucleation Kinetics**: effects of oxide thickness and vacuum outgassing. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos, 2001. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/781644>>. Acesso em: 30 nov. 2022.

TEIXEIRA E SILVA, A; GUEDES E SILVA, C. C.; CASTANHEIRA, M.; TERREMOTO, L. A. A Estudos comparativos entre os programas FRAPCON-1 e FRAPCON-3. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; ENCONTRO NACIONAL DE FISICA E REATORES THERMAL HIDRAULICA, 14th, Agosto 28/Setembro 2, 2005, Santos, SP. **Anais**... São Paulo: ABEN, 2005.

TRAVELLI, A. The U.S. Reduced Enrichment Research and Test Reactor. In: PROCEEDING OF THE INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTOR, November 9-10, 1978, Argonne, Illinois. **Proceedings**... Disponível em: <<https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20596900>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Allen G. Gray; Rocky River; Ernest W. Schweikher. **Surface treatment of metallic uranium**. US Patented 2,836,548,27 May 1958. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/c4/f4/a1/c63f5c0f324641/US2836548.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Forrest B. Waldrop, Powell, Max J. Bezik. **Uranium etchant and method**. US 3573,120,30 March 1971. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/82/f2/88/133ce7a246f8f8/US3573120.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Jerome Allenou; Francois harolais; Meryl Brothier,Xaviere Iltis; Oliver Tougait; Mathieu Pasturel; Henri Noel. **Powder of an alloy based on uranium and molybdenum useful for manufacturing nuclear**

***fuel and targets intended for producing radiosotopes***. US 9,574,257 B2,21 Feb. 2017. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US9574257B2/en>>. Acesso em: 16 jun. 2021.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Jerome Allenou; Meryl Brothier; Francois Charolais; Xaviere Ittis; Olivier Tougait; Mathieu. Pasturel; Henri Noel. **Method for preparing a powder of an alloy based on uranium and molybdenum**. US 9,190,180 B2,17 Nov. 2015. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/78/78/f7/ed379157605a2f/US9190180.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2022.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Ralph F. Wehrmann. **Pretreating uranium for metal plating**. US 2,982,702,2 May 1961. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/a1/93/f4/a3839d903fad78/US2982702.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

UNITED STATES PATENT OFFICE. VAUCHIER, L., FOUCHIER, A., VAUCELLES, M. , & FACQUET, L. **Surface preparation of uranium**. US 3,674,655. July (1972). Disponível em: <<https://www.freepatentsonline.com/3674655.pdf>> Acesso em 22 nov. 2022

VAN THYNE, R. J.; MCPHERSON, D. J. Transformation kinetics of uranium-molybdenum alloys. **Transactions**: American Society for Metals, v. 49, p. 576-598, 1957.

WACHS, D. M. **RERTR fuel development and qualification plan**. Idaho Falls: Idaho National Laboratory, 2007. Disponível em: <[https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc889646/m2/1/high\\_res\\_d/911912.pdf](https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc889646/m2/1/high_res_d/911912.pdf)>. Acesso em: 22 nov. 2022.

WARD, J. W.; HASCHKEN, J. M. **Comparison of 4f and 5f element hydride properties**. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 18, p. 293-363, 1994. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168127305800467>>. Acesso em: 22 nov. 2022.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. **Research Reactors**. 2021. Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/radioisotopes-research/research-reactors.aspx>>. Acesso em: 16 jun. 2021.

WILKINSON, W. D. **Uranium metallurgy**. New York: Interscience Publishers, 1962. v. 1.

XIAO, X.; CHEN, L.; WANG, X.; LI, S.; WANG, Q.; CHEN, C. Influence of temperature and hydrogen pressure on the hydriding/dehydriding behavior of Ti-doped sodium aluminum hydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, n. 16, p. 3954-3958, 2007.

XIONG, Y.; CHEN, M.; JING, W. Y.; CHEN, C. A. Manufacturing of U-10wt% Mo powder by hydride-dehydride processing. *Fusion Engineering and Design*, v. 85, n. 7/9, p. 1492-1495, 2010.

ZG. MEI.; B. YE.; G. L. HOFMAN.; Y. S KIM.; L.M .JAMISON.; A.M .YACOUT; W. A .HANSON.; A. B.ROBINSON.; D. D. KEISER JR. *Image analysis of fuel meat microstructures in plate from empire experiment*. Budapest: [s.n.], 2022. p. 80-88.

ZUTTEL, A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, v. 6, n. 9, p. 24-33, 2003.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---