



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Fabio Rogerio Longen**

***Síntese e Caracterização de  
Combustíveis Nucleares Metálicos  
do Tipo U-Zr-Mo-Gd***

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior**

---

Maringá - PR  
Novembro / 2013



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Fabio Rogerio Longen**

***Síntese e Caracterização de  
Combustíveis Nucleares Metálicos  
do Tipo U-Zr-Mo-Gd***

Tese de doutorado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá  
para a obtenção do título de doutor  
em Física.

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior**

---

Maringá - PR  
Novembro / 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central – UEM, Maringá – PR., Brasil)

L852s	<p>Longen, Fabio Rogerio</p> <p>Síntese e caracterização de combustíveis nucleares metálicos do tipo U-Zr-Mo-Gd / Fabio Rogerio Longen. - Maringá, 2013.</p> <p>118 f. : il. color.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.</p> <p>1. Combustível nuclear metálico. 2. Urânio metálico. 3. Metal de transição. 4. Terra rara. 5. Espectroscopia Mössbauer. 6. Difração de raio x. I. Paesano Junior, Andrea, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.</p> <p>CDD 22.ed. 539.7</p>
-------	---

## AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Ana Paula, pelo amor, carinho e compreensão durante esta etapa em minha vida;

Aos meus pais, Carlos e Luzinete Longen, pelo apoio incondicional aos estudos;

Ao Professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela orientação segura, companheirismo e incansável disposição para ensinar;

Ao Professor Dr. Jusmar Valentin Bellini, por sempre estar próximo, auxiliando, apoiando e aconselhando, desde a graduação;

A todos os colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, pela amizade, paciência e ajuda nas horas difíceis;

Aos amigos Jhonatan e Suzana, pela amizade, e por me hospedar em sua casa nestes últimos meses desta jornada;

Aos meus familiares Gilberto e Idésia, pela amizade, e por me hospedar em sua casa nestes últimos meses desta jornada;

Agradeço também a todos os funcionários CTM – ARAMAR / SP que participaram diretamente deste trabalho: Engenheiro Ricardo Gonçalves Gomide, Física Selma Luiza Silva, Engenheiro Pedro Carlos Rodrigues Nunes, Técnico José Marcelo, Técnico Cláudio Padovani, Técnico Lucio Alves Pinto;

Agradeço ao João Delfino, vidreiro da Universidade Estadual de Maringá, pela disposição em ajudar nos encapsulamentos das ligas metálicas;

Aos funcionários do Departamento de Física, pelo apoio e auxílio em tudo o que foi necessário para a realização do trabalho, em especial, ao Supervisor de Radioproteção, Dr. Ary de Araújo Rodrigues Junior e ao Técnico da oficina mecânica Márcio H. Babata.

“Não se pode ensinar tudo a alguém,  
pode-se apenas ajudá-lo a encontrar por si mesmo.”

Galileu Galilei

## Resumo

Este estudo teve como meta principal fornecer subsídios para o estabelecimento de uma estratégia de longo prazo na fabricação de combustíveis nucleares metálicos à base de ligas  $\gamma$ -U(Zr, M') – onde M' = metal de transição ou terra-rara – para reatores nucleares de potência do tipo PWR compactos. Neste sentido, o presente trabalho investigou a estabilidade de fases dos sistemas ternários U-Zr-Mo e U-Zr-Gd, variando as concentrações de zircônio ou molibdênio e zircônio ou gadolínio, respectivamente. Para tal, ligas metálicas de  $U_{1-X}(Zr_{1-Y}M'_Y)_X$  – com X = 35 - 70 wt.% e Y = 3 - 13 wt.% - foram fundidas em forno a arco e, na sequência, tratadas termicamente na temperatura de 950°C, durante 15 h, em atmosfera de argônio. Ao fim de cada tratamento térmico, as amostras tratadas foram resfriadas rapidamente, em água à temperatura ambiente. Após cada etapa de preparação, procedeu-se à caracterização das ligas por difração de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes, e por microscopia ótica, para determinação da microestrutura resultante. As ligas do sistema U-Zr-Gd também foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer no  $^{155}\text{Gd}$ . Os resultados mostraram que as amostras como-fundidas do sistema U-Zr-Mo solidificaram majoritariamente na fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo), com uma microestrutura bastante homogênea. A exceção ficou por conta da amostra mais rica em urânio, que apresentou, além de  $\gamma$ -U(Zr, Mo), uma precipitação da fase  $\alpha$ -U(Zr, Mo). Verificou-se, ainda, que os tratamentos térmicos seguidos de resfriamentos rápidos promoveram a decomposição parcial da fase  $\gamma$  em  $\delta$  e  $\alpha$ , em quantidades que dependem de X. Diferentemente para as ligas do sistema U-Zr-Gd, os resultados mostraram que as amostras como-fundidas solidificaram majoritariamente a fase  $\delta$ -U(Zr, Gd)<sub>2</sub>. A amostra mais rica em urânio revelou uma única estrutura cristalina, constituindo a primeira liga monofásica até então conhecida do sistema ternário U-Zr-Gd.

## Abstract

The main objective of this study was to supply information to establish a long term strategy for metallic nuclear fuel manufacture based on  $\gamma$ -U(Zr, M') alloys – where M' = transition metal or rare-earth – for compact PWR-type nuclear reactors. The present study investigated the phase stability in the U-Zr-Mo and U-Zr-Gd ternary systems, varying the zirconium or molybdenum concentration and zirconium or gadolinium concentration, respectively. For this,  $U_{1-X}(Zr_{1-Y}M'_Y)_X$  metallic alloys (with X = 35 - 70 wt.% and Y = 3 – 13 wt.%) were melted in arc-furnace and heat treated at 950°C for 15 h, in an argon atmosphere. At the end of each heat treatment, the annealed samples were quenched in water at room temperature. After each preparation step, the alloys prepared were characterized by X-ray diffraction to identify the crystalline phases, and by optical microscopy, to determine the resulting microstructure. The U-Zr-Gd alloys were also characterized by Mössbauer spectroscopy. The results showed that the as-melted U-Zr-Mo samples solidified mostly in the  $\gamma$ -U(Zr, Mo) phase and had a very homogeneous microstructure. The uranium richest sample was the exception, which precipitated the  $\alpha$ -U(Zr, Mo) phase besides the  $\gamma$ -U(Zr, Mo) phase. It was further verified that heat treatments followed by quenching promoted the partial decomposition of the  $\gamma$  phase in the  $\delta$  and  $\alpha$  phases, in amounts that depend on X. However, for the alloys of the U-Zr-Gd system, the results showed that the samples solidified mostly in the  $\delta$ -U(Zr, Gd)<sub>2</sub> phase. The uranium richest sample revealed a single crystalline phase, and was the first monophasic alloy of the U-Zr-Gd obtained to date.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Varetas de controle do núcleo, de materiais absorventes de nêutrons, permitem regular o ritmo fissão. Estas serão inseridas ou retiradas conforme a necessidade de estabilização.	26
<b>Figura 2</b>	Reator de energia nuclear do tipo PWR.	31
<b>Figura 3</b>	Diagrama de fases de urânio, como uma função da temperatura e da pressão.	36
<b>Figura 4</b>	Instalação do <i>Calutron</i> gigante, desenvolvido pelo laboratório de Lawrence, utilizados no “ <i>Site X</i> ” durante a Segunda Guerra Mundial para enriquecer o urânio para uso na primeira bomba atômica.	40
<b>Figura 5</b>	Diagrama de fase do sistema urânio-zircônio.	46
<b>Figura 6</b>	Diagrama de fase do sistema urânio-zircônio.	47
<b>Figura 7</b>	Diagrama de fase do sistema U-Zr na região entre 0 a 25 at.% de Zr.	48
<b>Figura 8</b>	Diagrama de fase calculado para o sistema U-Zr.	49
<b>Figura 9</b>	Coeficientes de interdifusão à 800 °C e 750 °C.	50
<b>Figura 10</b>	Difratogramas das ligas como-fundidas em diferentes concentrações para o sistema U-Zr.	51
<b>Figura 11</b>	Micrografias (elétrons secundários) de ligas como-fundidas do sistema U-Zr; (a) U – 2% em peso de Zr, (b) U – 5% em peso de Zr, (c) U – 7% em peso de Zr e (d) U – 10% em peso de Zr. O espaçamento interlamelar reduz com o aumento do teor de Zr.	51
<b>Figura 12</b>	Diagrama de fase para o sistema U-Mo.	52
<b>Figura 13</b>	Diagrama de fase calculado do sistema U-Mo.	54
<b>Figura 14</b>	Padrão de difração de nêutrons para a liga U – 10 at.% em peso de Mo preparada pelo método de atomização centrífuga (a) e após recozimento em 600 °C durante 10 h (b).	55
<b>Figura 15</b>	Padrão de difração de Raios X das ligas como-fundidas (a) U – 8 at.% em peso de Mo, (b) U – 9 at.% em peso de Mo e (c) U – 10 at.% em peso de Mo; ligas laminadas a quente (d) U – 8 at. % em peso de Mo, (e) U – 9 at.% em peso de Mo e (f) U – 10 at.% em peso de Mo.	56



<b>Figura 16</b>	Microestruturas das ligas de U-Mo laminadas a quente (a) U – 8 at.% em peso de Mo, (b) U – 9 at.% em peso de Mo e (c) U – 10 at.% em peso de Mo.	57
<b>Figura 17</b>	Transformações isotérmicas das ligas de urânio-molibdênio (U-Mo).	58
<b>Figura 18</b>	Diagrama de transformação isotérmica para a liga de urânio 10 at.% molibdênio resfriado rapidamente da temperatura de 900 °C.	58
<b>Figura 19</b>	Diagrama de fase do sistema U-Gd.	60
<b>Figura 20</b>	As solubilidades mútuas de urânio e dos metais de terras raras.	60
<b>Figura 21</b>	Diagrama de fase do sistema U-Zr-Mo, obtido em 1000 °C.	61
<b>Figura 22</b>	Padrões de difração de Raios X para ligas $\gamma$ -U-7Mo-xZr.	62
<b>Figura 23</b>	Padrões de difração de raios X mostrando a transformação da fase $\gamma$ -U-7Mo-xZr recozida a 500 °C.	64
<b>Figura 24</b>	As imagens de MEV das ligas U-7Mo-xZr após um recozimento a 500 °C durante 48 h.	65
<b>Figura 25</b>	Efeito das adições de Zr na liga U-7Mo em uma transformação isotérmica. A fase $\gamma$ é estável no lado esquerdo de cada curva, enquanto a fase $\alpha + \gamma'$ é estável no lado direito.	66
<b>Figura 26</b>	Variação da razão Zr/Mo como uma função da queima e tempo de transformação de $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ para as ligas U-7Mo e U-7Mo-2Zr à 450 °C.	66
<b>Figura 27</b>	Esquema do forno a arco existente no Laboratório de Materiais Especiais do DFI/UEM.	78
<b>Figura 28</b>	Diagramas de fases ternário dos sistemas U-Zr-Mo (a) e U-Zr-Gd (b).	70
<b>Figura 29</b>	Sistema de encapsulamento.	72
<b>Figura 30</b>	Curva de temperatura esquemática do tratamento térmico aplicado	72
<b>Figura 31</b>	Criostato de ciclo fechado utilizado nas medidas de Espectroscopia Mössbauer.	75
<b>Figura 32</b>	Padrões de difração para as amostras (lâminas) de urânio (a), zircônio (b) e gadolínio (c).	79
<b>Figura 33</b>	Padrão de difração para as ligas binárias $U_{52}Zr_{48}$ – CF (a) e $U_{40}Zr_{60}$ – CF (b).	81
<b>Figura 34</b>	Padrões de difração de raios X para as amostras $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$ - CF	82

	(a) e $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$ - TT (b).	
<b>Figura 35</b>	Padrões de difração para as amostras $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$ - CF (a) e $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$ - TT (b).	84
<b>Figura 36</b>	Padrões de difração das ligas $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$ - CF (a) e $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$ - TT (b).	85
<b>Figura 37</b>	Padrões de difração para as amostras $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$ - CF (a) e $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$ - TT (b).	86
<b>Figura 38</b>	Padrões de difração para as amostras $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$ - CF (a) e $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$ - TT (b).	88
<b>Figura 39</b>	Padrões de difração das amostras $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$ - CF (a) e $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$ - TT (b).	89
<b>Figura 40</b>	Padrões de difração das amostras $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$ - CF (a) e $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$ - TT (b).	90
<b>Figura 41</b>	Padrões de difração das ligas $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$ - CF (a) e $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$ - TT (b).	91
<b>Figura 42</b>	Micrografias para a amostra $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$ - TT.	95
<b>Figura 43</b>	Micrografias para a liga $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$ - TT.	95
<b>Figura 44</b>	Micrografias para a amostra $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$ - TT.	96
<b>Figura 45</b>	Micrografias da amostra $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$ - TT.	96
<b>Figura 46</b>	Micrografias da amostra $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$ - TT.	97
<b>Figura 47</b>	Micrografias para a amostra $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$ - TT.	97
<b>Figura 48</b>	Micrografias da amostra $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$ - TT.	98
<b>Figura 49</b>	Microscopias da amostra $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$ - TT.	98
<b>Figura 50</b>	Padrões de difração das ligas $U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53}$ - CF (a); $U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48}$ - CF (b) e $U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_{43}$ - CF (c).	100
<b>Figura 51</b>	Padrão de difração da amostra $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$ - CF.	101
<b>Figura 52</b>	Micrografias da liga $U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53}$ - CF.	103
<b>Figura 53</b>	Microscopias da amostra $U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48}$ - CF.	104

<b>Figura 54</b>	Micrografias da liga $U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_4$ – CF.	105
<b>Figura 55</b>	Micrografias para a amostra $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$ – CF.	105
<b>Figura 56</b>	Espectros Mössbauer para as amostras $U_{47}(Zr_{87}Gd_{13})_{53}$ – CF (a) e $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$ – CF (b).	107
<b>Figura A.1</b>	Diagrama do sistema do sistema U-Zr-Mo na temperatura de 500 °C e 575 °C.	110
<b>Figura A.2</b>	Diagrama do sistema do sistema U-Zr-Mo na temperatura de 625 °C, 650 °C e 675 °C.	111
<b>Figura A.3</b>	Diagrama do sistema do sistema U-Zr-Mo na temperatura de 700 °C e 750 °C.	113
<b>Figura B.1</b>	Fotografias da liga binária $U_{50}Gd_{50}$ .	114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Isótopos físséis e férteis mais interessantes tecnologicamente e respectivas características nucleares.	23
<b>Tabela 2</b>	Propriedades nucleares de materiais absorvedores de nêutrons.	29
<b>Tabela 3</b>	Fases cristalinas do urânio metálico.	37
<b>Tabela 4</b>	Pontos especiais do diagrama de fase do sistema urânio-zircônio (U-Zr).	47
<b>Tabela 5</b>	Massa das “pré-ligas” e ligas ternárias fundidas dos sistemas U-Zr-Mo e U-Zr-Gd.	69
<b>Tabela 6</b>	Especificações sobre as fases identificadas e/ou discutidas no presente trabalho e as respectivas fichas do ICDD.	74
<b>Tabela 7</b>	Impurezas e concentrações das mesmas, determinadas para o urânio e o zircônio precursores.	77
<b>Tabela 8</b>	Fases identificadas nas amostras de U-Zr-Mo por difratometria de raios X.	92
<b>Tabela 9</b>	Fases identificadas nas amostras de U-Zr-Gd.	102

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
	2.1 Importância Estratégica da Costa Brasileira.....	19
	2.2 Tecnologia Nuclear.....	21
	2.3 Combustíveis Nucleares Cerâmicos.....	24
	2.4 Submarinos com Propulsão Nuclear.....	30
	2.5 Combustíveis Nucleares Metálicos.....	32
	2.6 O Urânio.....	35
	2.6.1 Propriedades Termodinâmicas e Estruturais.....	36
	2.6.2 Enriquecimento.....	39
	2.7 Ligas de Urânio.....	42
	2.7.1 Liga Urânio – Zircônio (U-Zr).....	45
	2.7.2 Liga Urânio – Molibdênio (U-Mo).....	52
	2.7.3 Liga Urânio – Gadolínio (U-Gd).....	59
	2.7.4 Liga Urânio-Molibdênio-Zircônio (U-Mo-Zr).....	61
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>67</b>
	3.1 Preparação das Amostras.....	67
	3.1.1 Fusão das Ligas U-Zr-Mo e U-Zr-Gd.....	67
	3.1.2 Tratamento Térmico.....	71
	3.1.3 Preparação Metalográfica.....	73
	3.2 Caracterização das Amostras.....	73
	3.2.1 Caracterização Química.....	73
	3.2.2 Difração de Raios X (DRX).....	74

	14
3.2.3 Espectroscopia Mössbauer (EM).....	75
3.2.4 Microscopia Óptica (MO).....	76
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>77</b>
4.1 Caracterização dos Precursores.....	77
4.2 Caracterização do Sistema U-Zr-Mo – Difração de Raios X.....	82
4.3 Caracterização do Sistema U-Zr-Mo – Microscopia Ótica.....	94
4.4 Caracterização do Sistema U-Zr-Gd – Difração de Raios X.....	99
4.5 Caracterização do Sistema U-Zr-Gd – Microscopia Ótica.....	103
4.6 Caracterização do Sistema U-Zr-Gd - Espectroscopia Mössbauer.....	106
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>108</b>
<b>6 APÊNDICE.....</b>	<b>110</b>
APÊNDICE A.....	110
APÊNDICE B.....	114
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>115</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Energia Nuclear é a energia liberada numa reação nuclear, ou seja, em processos de transformação de núcleos atômicos. Esta forma de energia foi descoberta pelos pesquisadores *Otto Hahn*, *Fritz Strassmann* e *Lise Meitner*, com a observação de uma fissão nuclear depois da irradiação do urânio com nêutrons. [1] Alguns isótopos de certos elementos apresentam a capacidade de se transformar em outros nuclídeos ou elementos através de reações nucleares espontâneas, emitindo energia durante esse processo. O fenômeno é baseado no princípio da equivalência de energia e massa.

A tecnologia nuclear tem como uma das finalidades usar a energia nuclear na produção de eletricidade, aproveitando o calor emitido na reação, para aquecer a água até se tornar vapor e, assim, movimentar um gerador elétrico. A reação nuclear pode ocorrer de forma controlada em um reator de usina nuclear ou sem controle em uma bomba atômica.

Designa-se por reator nuclear toda a instalação na qual é mantida e controlada uma reação de fissão nuclear em cadeia, com a finalidade de produzir energia elétrica. Com esta função, os reatores nucleares possuem várias vantagens: não liberam gases que produzem o efeito estufa, não necessitam de grandes áreas para construção de usinas, têm grande disponibilidade do combustível e independem de fatores climáticos (por exemplo: vento e chuva). As desvantagens dos reatores nucleares são os problemas relacionados com os resíduos radioativos, os elevados custos de construção, a grande potência requerida para que sejam rentáveis economicamente e as enormes exigências no que diz respeito à segurança.

Atualmente, existem vários tipos de reatores nucleares sendo utilizados para produção de energia ou, também utilizados como reatores nucleares de propulsão naval.

Nos reatores nucleares voltados a produção de energia elétrica é, comumente, utilizado combustível de natureza cerâmica (por exemplo, do tipo  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ). [2] No caso dos reatores nucleares usados para fins de propulsão, é mais comum o uso de combustíveis na forma de ligas metálicas de urânio. Os reatores nucleares de propulsão naval são utilizados em porta-aviões, submarinos e navios quebra-gelo.

Em se tratando de submarinos nucleares, os sistemas de propulsão são constituídos por um pequeno reator de água pressurizada (PWR), podendo gerar uma potência média na faixa de 100 MW. Normalmente, para geração de energia pode-se utilizar o urânio altamente enriquecido, mas devido às políticas internacionais de não-proliferação de armas nucleares, atualmente, têm-se procurado desenvolver combustível nuclear à base de urânio com baixo enriquecimento. Entretanto, no projeto de um reator nuclear para um submarino, há alguns critérios técnicos a serem seguidos, que envolvem o nível de enriquecimento, a vida útil do núcleo, o tamanho, a potência total, a capacidade de suportar rampas de potência agudas e questões de segurança que precisam ser considerados. Neste contexto, ligas de urânio metálico têm atendido satisfatoriamente à maioria desses critérios. [3] No Brasil, nos últimos anos, os combustíveis metálicos do tipo U-Mo e U-Si têm sido pesquisados, principalmente, pelo Instituto de Pesquisas Energéticas (IPEN) a fim de serem aplicados em reatores nucleares de pesquisa. [4, 5]

Recentemente, devido à descoberta da camada de pré-sal, i.e., enormes jazidas de petróleo existentes a grandes profundidades em algumas regiões do vasto litoral brasileiro, como a bacia de Campos no litoral do Rio de Janeiro, aumentou a necessidade de veículos de patrulhamento marítimo de alta performance. Concomitantemente, surgiram questões concretas, no que se refere à segurança física dessas jazidas e, mesmo, das fronteiras marítimas do Brasil. Desta forma, a Marinha



brasileira intensificou os esforços para o desenvolvimento de um submarino nuclear, com o objetivo de aumentar a capacidade de patrulhamento e proteção da costa brasileira.

Neste contexto, visando melhor conhecer as técnicas relacionadas à obtenção de ligas metálicas de urânio, passíveis de serem utilizadas como combustível nuclear metálico em reatores nucleares do tipo PWR (que operam a temperaturas mais elevadas, do que os reatores de pesquisa, i.e., ~ 300°C) para propulsão naval, foi submetido há cinco anos um projeto à CAPES, dentro do Edital Pró-Defesa nº 1/2008. Este projeto, denominado “DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NUCLEARES METÁLICOS COM VENENO QUEIMÁVEL PARA REATORES DE PROPULSÃO NAVAL” foi integrado por duas instituições, que são a UEM (Ensino e Pesquisa) e o CTM-ARAMAR - SP (Pesquisa e Desenvolvimento). Tal proposta de pesquisa, cujo escopo era a preparação e caracterização estrutural de ligas ternárias do tipo U-Zr-M, onde M = Gd, Mo e Nb, previa também a formação de recursos humanos e foi contemplada pela CAPES com financiamento e bolsas, uma de mestrado e uma de doutorado (esta tese).

Sendo um projeto com vários objetivos, optou-se neste trabalho por abordar uma parte dos mesmos, ou seja, o de estudar ligas metálicas dos sistemas ternários U-Zr-Mo e U-Zr-Gd. A liga metálica U-Zr-Mo é, reconhecidamente, um sistema promissor para aplicação como combustível nuclear. [6] Por outro lado, a liga U-Zr-Gd seria sintetizada exploratoriamente, objetivando testar a ocorrência de “veneno queimável” (i.e., Gd) numa liga de U-Zr-Gd. A adição de gadolínio na liga (combustível) tem como objetivo compensar o excesso de reatividade inicial do núcleo, permitindo um período entre recargas mais longo.

A escolha dos sistemas, bem como o teor de urânio a ser considerado no estudo, foi feita pelos coordenadores de ambas as equipes (Prof. Dr. Andrea Paesano Jr. / UEM – Eng. Ricardo Gonçalves Gomide CTM-ARAMAR), obedecendo a critérios técnicos e de distribuição de trabalho entre as instituições colaboradoras do CTM-ARAMAR, que desenvolvem pesquisas de combustíveis nucleares metálicos. As composições específicas das ligas efetivamente estudadas foram definidas, ainda, com base nos diagramas de fases dos sistemas binários U-Zr, U-Mo e U-Gd, optando-se por incluir pequenas quantidades de molibdênio e gadolínio na liga.

Tecnicamente, a fase  $\gamma$  do sistema U-Zr-Mo, é uma fase de interesse para aplicação em reatores nucleares, pois facilita o manuseio em processos de laminação e retificação. Quanto à liga do sistema U-Zr-Gd não há dados reportados. Em qualquer dos casos, no horizonte a meta seria a obtenção de uma solução sólida homogênea, cristalizada na fase  $\gamma$ -U(Zr, M), termicamente (meta)estável na região compreendida entre as temperaturas ambiente até a temperatura de operação de um reator nuclear em condições normais (i.e.,  $\sim 300$  °C).

Devido à legislação brasileira sobre manipulação de material radioativo, as amostras foram, todas, preparadas no Laboratório de Materiais Nucleares do CTM-ARAMAR, sob supervisão dos técnicos daquela instituição. A maioria das caracterizações também foi feita localmente. Posteriormente, as amostras foram enviadas para o Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Difração de Raios X (UEM) para medidas de espectroscopia Mössbauer, como melhor descrito adiante.

Objetivando melhor expor ao leitor o contexto deste trabalho, inicialmente apresentar-se-á (no capítulo 2) uma revisão bibliográfica respectiva aos aspectos gerais da energia nuclear, reatores e suas aplicações e tipos de combustíveis nucleares

empregados. Ainda nesse capítulo, serão apontadas e justificadas as ligas de urânio metálico mais utilizadas como combustível nuclear.

Após esta revisão, serão apresentados os procedimentos experimentais adotados neste trabalho para a síntese e análise das amostras (capítulo 3), com uma breve descrição das técnicas utilizadas.

Em seguida, são mostrados e discutidos (capítulo 4) os resultados das amostras sintetizadas diretamente por fusão a arco e os resultados daquelas obtidas após tratamento térmico.

Por último (capítulo 5), encontram-se as considerações finais (i.e., conclusões).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Importância Estratégica da Costa Brasileira

A costa brasileira possui, aproximadamente, 10.000 km de extensão e nela se situam cidades, indústrias, parques, ilhas, portos e plataformas marítimas. Boa parte da população brasileira vive na faixa litorânea do país, na região compreendida entre a serra (do Mar) e o mar, propriamente dito. Foi pela costa que o Brasil foi descoberto e colonizado e é por ela que o Brasil exporta a maioria de seus produtos de exportação. A beleza das praias brasileiras também constitui imenso patrimônio nacional, já que estimula o turismo interno e atrai o turista estrangeiro.

Além disto, as duzentas milhas do mar territorial brasileiro, área denominada como *Amazônia Azul*, detém as maiores reservas petrolíferas do Brasil, é por onde se dá 98% do transporte de produtos importados e exportados pelo Brasil, podendo ser considerada como um depósito de riquezas minerais e significativa fonte de recursos naturais. A tal importância se contrapõe a sua difícil preservação devido à grande extensão e aos modestos meios e recursos tecnológicos atualmente disponíveis para este fim, que se mostram insuficientes.

Os meios navais de patrulhamento da *Amazônia Azul* se fundamentam em embarcações de superfície e submarinos. Embora possam ter diversos empregos, como pesquisa e serviços em plataformas de prospecção de petróleo, é na aplicação militar para o patrulhamento do mar territorial e como instrumento de dissuasão estratégica que apresentam maior destaque.

A intensificação de esforços do governo brasileiro destinados ao aumento da quantidade e tecnologia dos meios navais para a preservação da *Amazônia Azul* é

resultado de sua importância estratégica, sendo a propulsão nuclear um meio eficaz de preservação e patrulhamento marítimo. Os meios navais de propulsão convencional apresentam fontes de geração de energia, tanto para propulsão quanto para o uso a bordo, fundamentado em conjuntos de grupos diesel-geradores instalados a bordo, ou conjuntos de baterias recarregáveis através do acionamento destes grupos diesel, no caso de submarinos. Deve-se considerar, ainda, que a autonomia dos meios navais convencionais dificilmente chega aos 40 dias de operação de patrulhamento marítimo.

No caso de submarinos, a operação de carregamento das baterias requer grande quantidade de combustível, que é armazenado no próprio submarino, e oxigênio proveniente do ar atmosférico, admitido através de tubos especiais de ventilação *snorkel*. Além disso, o emprego dos reatores diesel gera gases de exaustão que devem ser liberados para a superfície, isso faz com que esses submarinos, sejam obrigados a permanecer próximos à superfície por longos períodos de tempo, tornando-se lentos, vulneráveis e identificáveis pelas tecnologias disponíveis para este fim.

Já nos submarinos de propulsão nuclear, a energia provém da fissão nuclear em reatores termo-nucleares, a partir de combustíveis nucleares avançados, sendo utilizados materiais nucleares cerâmicos ou metálicos, prevalecendo internacionalmente este último como o de melhor desempenho. Nestas condições, a densidade de energia fornecida pela propulsão nuclear é muito maior que a propulsão diesel-elétrica de um submarino convencional, não sendo necessária sua emersão para recorrer ao *snorkel* e gerar essa energia.

Assim, os submarinos nucleares podem operar permanentemente submersos por longos períodos, ficando sua autonomia limitada apenas pela resistência humana. Esta grande quantidade de geração de energia, no entanto, somente pode ser viabilizada com

o desenvolvimento de um projeto nacional e autônomo de combustíveis nucleares avançados.

## 2.2 Tecnologia Nuclear

A região central de um reator nuclear, denominada núcleo (*core*), é constituída pelo combustível, pelo absorvedor de nêutrons, pelo moderador, pelo fluido refrigerante e pelos materiais estruturais. A complexidade de um projeto neutrônico implica em uma grande interdisciplinaridade na seleção dos materiais a serem utilizados, [7] envolvendo propriedades metalúrgicas, mecânicas, químicas, térmicas, comportamento sob irradiação e propriedades hiperfinas. [2]

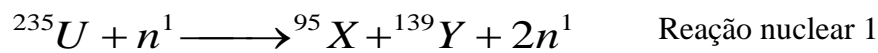
No contexto de combustíveis nucleares, deve-se considerar que somente um material físsil ocorre naturalmente, a saber: o urânio (U), o qual contém somente 0,7% at. do isótopo físsil, o  $^{235}\text{U}$ . O isótopo predominante é o  $^{238}\text{U}$  que pode ser convertido a  $^{239}\text{Pu}$ , que também é físsil. O isótopo do tório,  $^{232}\text{Th}$ , ocorre naturalmente, porém, não é fissionável e converte-se em  $^{233}\text{U}$ , físsil, pela captura de um nêutron e decaimento  $\gamma$ .

No núcleo dos reatores nucleares é gerada energia térmica por meio da fissão de átomos de  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{233}\text{U}$  por nêutrons térmicos. Em cada reação de fissão nuclear são gerados em média de 2 a 3 novos nêutrons que poderão fissionar outros átomos físséis, resultando numa reação progressiva geometricamente, denominada reação em cadeia. [3, 8]

O combustível nuclear, que contém material físsil ou uma mistura destes, é responsável pela reação em cadeia dos núclídeos e pela energia liberada na fissão. Usualmente, após a fissão, o combustível contém uma grande quantidade de material

fértil ( $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$ ), que pode se transformar em material físsil pela captura de um nêutron. [3, 8] Nestas condições, um reator nuclear é basicamente uma fonte de calor na qual a energia é gerada através da fissão de um isótopo de urânio ou plutônio. Um átomo fissionável, como o  $^{235}\text{U}$ , posicionado em uma posição de um reticulado cristalino, se fissiona quando um nêutron dotado de certa energia é absorvido. [3, 8]

A geração de energia ocorre como resultado da fissão do núcleo instável em duas ou mais partes dotadas de massas não necessariamente iguais. A reação de fissão de um núcleo de urânio pode ser representada pela reação nuclear 1.



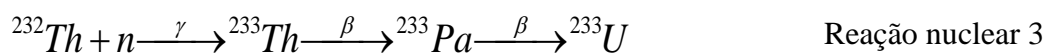
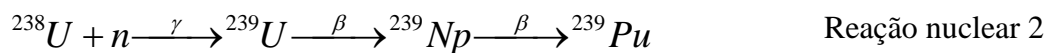
Da reação nuclear 1 pode-se observar uma discrepância no balanço de massa entre os interagentes e os produtos de fissão. A discrepância mássica é correspondente à energia liberada de aproximadamente 200 MeV ( $3,2 \times 10^{-11}$  J). A maior parte desta energia encontra-se incorporada aos produtos de fissão, que deixam o sítio de fissão com elevada energia cinética, percorrendo aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  retilíneos após sua geração, no caso do reticulado do  $\text{UO}_2$ . A liberação da energia dos produtos de fissão se dá pela transformação da energia cinética em energia vibracional e em energia mecânica, decorrente da destruição parcial do reticulado cristalino em sua trajetória retilínea. O restante da energia gerada na fissão é dissipada na forma de energia térmica internamente ao combustível nuclear, que deve ser convertida para a forma mais utilizável tecnologicamente. [8]

Os isótopos físséis e férteis mais interessantes tecnologicamente à área nuclear são apresentados na Tabela 1, juntamente com as respectivas energias neutrônicas necessárias à reação e energias de fissões associadas. [8]

**Tabela 1:** Isótopos físséis e férteis mais interessantes tecnologicamente e respectivas características nucleares. [8]

Nuclídeo	Energia do nêutron (MeV)	Energia média da fissão térmica (MeV)
$^{232}\text{Th}$ (Fértil)	1,4	-----
$^{233}\text{U}$ (Físsil)	0	198
$^{235}\text{U}$ (Físsil)	0	202
$^{238}\text{U}$ (Fértil)	0,6	-----
$^{239}\text{Pu}$ (Físsil)	0	210

Observam-se as reações nucleares para a geração de isótopos físséis 2 e 3, abaixo apresentadas.



O moderador, presente somente nos reatores térmicos, é utilizado para diminuição da energia dos nêutrons gerados nas fissões. Nestes casos, nêutrons possuindo energias de até 15 eV apresentam uma redução de energia para valores próximos a 0,0025 eV, condição energética na qual serão absorvidos com maior probabilidade pelos núcleos de  $^{235}\text{U}$ . [8]

Para o controle da reação nuclear progressiva, produzidas pela colisão dos nêutrons térmicos com os isótopos físséis, é necessário o controle do número de nêutrons disponíveis para novas reações de fissão, sendo este controle realizado por meio da inserção de materiais absorvedores de nêutrons no núcleo do reator. [8] A seção



de choque microscópica de um material, que determina o quanto um material interage com nêutrons, é uma importante propriedade para esta aplicação nuclear e é quantificada experimentalmente.

Esta propriedade é característica de um isótopo, pois a seção de choque microscópica pode ser relacionada a uma propriedade individual de cada nuclídeo. Esta propriedade é a somatória de áreas aparentes exibidas por cada núcleo, que é denominada seção de choque microscópica. [3, 8] Desta forma, quanto maior for a seção de choque microscópica de um material, mais ele interagirá com nêutrons, tanto na absorção, como na fissão. Isto vale para outras reações nucleares, sendo esta característica muito importante na definição dos materiais a serem utilizados no projeto neutrônico de um reator nuclear, onde o controle de reatividade é importante. Vale notar que a seção microscópica depende da energia do nêutron incidente.

O fluido refrigerante, como o próprio nome indica, tem por finalidade a remoção do calor do núcleo do reator e de outras regiões próximas. A água leve, água pesada, gases e metais fundidos são os refrigerantes mais utilizados, sendo a água o adotado para reatores tipo PWR (Pressurized Water Reactor - Reatores de Água Pressurizada). [3, 8]

### **2.3 Combustíveis Nucleares Cerâmicos**

O combustível inicialmente utilizado em reatores a água pressurizada (PWR) foi o dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ). Entretanto, atualmente existem outras concepções de combustíveis nucleares cerâmicos, com propriedades diferentes do  $\text{UO}_2$ . Uma delas é uma solução sólida formada por gadolínio dissolvido em dióxido de urânio, geralmente

representada por  $\text{UO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ . Como melhor descrito adiante, a finalidade do primeiro é reduzir a reatividade inicial do núcleo.

O núcleo de um reator nuclear não permanece no estado crítico<sup>1</sup> durante todo o tempo de operação. É necessário, por exemplo, que o núcleo torne-se supercrítico para permitir a partida ou elevação do nível de potência, enquanto que ele deve ser subcrítico para permitir seu desligamento ou redução de seu nível de potência. A criticalidade do núcleo de um reator é, usualmente, regulada pelas barras de controle, barras de “veneno queimável” ou por produtos químicos solúveis. [6, 9]

As barras de controle são arranjos convenientes de um material com elevada seção de choque de absorção para nêutrons térmicos, cujo movimento na direção vertical produz um efeito no fator de multiplicação ( $k$ ) do sistema. O fator  $k$  de um sistema é definido como o número de fissões de uma dada geração dividido pelo número de fissões da geração anterior. [6, 9] Desta forma, para um valor de  $k > 1$  a reação será supercrítica, para  $k < 1$  a reação será subcrítica e para  $k = 1$  a reação será crítica. Se uma barra de controle for retirada do núcleo de um reator crítico, este se tornará supercrítico, enquanto que se uma barra de controle for inserida, o sistema tornar-se-á subcrítico. [8, 9, 10]

Em reatores de água pressurizada, tipo PWR, o controle de reatividade do núcleo é realizado por componentes denominados “barras de controle” que contêm materiais absorvedores de nêutrons. Inicialmente, os elementos químicos absorvedores eram dispersos na água de refrigeração, porém pelo fato das dispersões líquidas não atenderem plenamente aos requisitos de controle do reator e, conseqüentemente, aos

---

<sup>1</sup> No contexto da energia nuclear, estado crítico indica que um reator está mantendo a reação em cadeia em estado estacionário, ou seja, num estado de equilíbrio. Um reator nuclear deve ser mantido em estado crítico.

requisitos de licenciamento, passaram a serem dispersos em fases sólidas (em barras absorvedoras homogêneas ou heterogêneas). [8, 9] Os elementos contendo “veneno queimável” heterogêneo são componentes isolados dos elementos combustíveis e contém somente o absorvedor e seu diluente sólido, ou matriz. Os elementos contendo “veneno queimável” homogêneo combinam o absorvedor com o combustível no mesmo elemento, isto é, o combustível é o diluente do absorvedor, permitindo maior espaçamento para a circulação da água. [8]

As barras de controle e de absorvedores queimáveis (Fig. 1) possuem comprimento aproximadamente igual às barras contendo elementos combustíveis. A função de moderação da reatividade exercida pelas barras de controle varia de acordo com os parâmetros considerados no projeto do PWR, sendo geralmente utilizadas para desligamento do núcleo, alterações de reatividade associadas às variações da temperatura do líquido refrigerante, alterações de reatividade devido ao coeficiente de potência de reatividade, reatividade associada com a evaporação de refrigerante e controles em reatividade transiente. [8, 10, 11]



**Figura 1:** Varetas de controle do núcleo, de materiais absorventes de nêutrons, permitem regular o ritmo fissão. Estas serão inseridas ou retiradas conforme a necessidade de estabilização. [11]

Geralmente, a concentração do “veneno queimável” do elemento e o número de elementos por conjunto não são definidos por um critério específico de projeto. O projetista nuclear conta com relativa flexibilidade para definir estes parâmetros com base no coeficiente de moderação negativa desejado. O teor inicial de absorvedor presente no “veneno queimável” é definido de modo a minimizar o teor de absorvedor residual no final do “*burn up*”, que é a quantidade total de energia gerada em fissão por uma dada quantidade de combustível nuclear e quantificada em megawatts dia, reduzindo ao mínimo qualquer prejuízo no tempo de vida útil do combustível e, conseqüentemente, dos custos associados. [6, 8]

Estes materiais absorvedores, inseridos em materiais inertes ou em combustíveis podem ser compostos por:

- Materiais cerâmicos: Carbetto de Boro ( $B_4C$ ) e Óxido de Gadolínio ( $Gd_2O_3$ ).
- Materiais metálicos: Ligas de Ag-In-Cd e Hf metálico.

O interesse sobre os materiais cerâmicos é devido ao seu ponto de fusão relativamente elevado, quando comparado aos materiais metálicos, sua boa estabilidade e resistência à corrosão sob elevadas temperaturas. Estas características, naturalmente, sugerem a aplicação deste tipo de material em componentes que devam ser submetidos a elevadas temperaturas. [6, 12] Em 1955, o primeiro material utilizado como “veneno queimável” foi introduzido em um reator americano de água fervente, denominado BORAX-III. No Reino Unido, a utilização de venenos queimáveis tem sido considerada desde sua primeira aplicação no combustível do Mk II AGR. [13]

A utilização de um absorvedor de nêutrons como “veneno queimável” apresenta, dentre vários aspectos relevantes, as seguintes vantagens.

- a) O “veneno queimável” pode ser introduzido em quantidades suficientes para diminuir a reatividade inicial do núcleo, reduzindo assim a quantidade de barras de controle necessárias;
- b) O carregamento inicial do núcleo pode ser aumentado, o que leva a um tempo maior de vida de operação deste, aumentando, no caso de um LWR (*Light Water Reactor*), o ciclo de 12 para 18 meses antes que um carregamento torne-se necessário.
- c) O “veneno queimável” pode ser colocado em determinadas posições do núcleo para nivelar efetivamente a distribuição de potência;
- d) Baixo custo de fabricação e de reprocessamento de rejeitos.

Comparando os valores de seção de choque do boro e do gadolínio (elementos químicos mais utilizados como absorvedores de nêutrons) apresentados na Tabela 2, pode-se observar que a seção de choque de absorção de nêutrons média do gadolínio é 64 vezes maior que a seção de choque média do boro, porém outros fatores são considerados na análise do absorvedor a ser utilizado.

Dentre estes fatores, destaca-se que as vantagens do gadolínio sobre o boro são a economia de combustível devido ao decréscimo na geração de materiais parasitas, a atribuição de maior flexibilidade aos conjuntos refletores, decréscimo do manuseio do combustível e exposição de pessoal, eliminação de armazenamentos e disposições adicionais e decréscimo do custo total do ciclo do combustível. [8, 12] A principal desvantagem deste elemento é a maior dificuldade de modelamento neutrônico devido às grandes diferenças existentes entre as seções de choque microscópicas dos vários isótopos do gadolínio. [12]

**Tabela 2** – Propriedades nucleares de materiais absorvedores de nêutrons. [3, 6]

Elemento	Peso Atômico	Abundância Isotópica	Seção de Choque de Absorção (Nêutrons Térmicos)		Isótopo Produzido por Absorção de Nêutrons	Seção de Choque de Absorção (Nêutrons Rápidos) (barn)
			Microscópica (barn)	Macroscópica (cm <sup>-1</sup> )		
<b>B</b>	10,82		755 ± 2	104	<sup>7</sup> Li	0,033 ± 0,002
	10	0,198	3813			
	109	0,4865	87 ± 7		<sup>110</sup> Ag <sup>110</sup> Cd	0,2
<b>Eu</b>	152		4300 ± 100	92,5		
	151	0,4777	7700 ± 80		<sup>132</sup> Eu	5500 ± 1500
	153	0,5223	450 ± 20		<sup>154</sup> Eu	1500 ± 400
	154	r=16 <sup>a</sup>	1500 ± 400		<sup>155</sup> Eu	14000 ± 4000
	155	r=1,7 <sup>a</sup>	14000 ± 4000		<sup>156</sup> Eu <sup>156</sup> Gd	
<b>Gd</b>	157,26		46000 ± 2000	1390		
	155	0,1473	61000 ± 5000		<sup>156</sup> Gd	
	157	0,1568	240000 ± 12000		<sup>158</sup> Gd	4 ± 2
	186	0,284	35 ± 3		<sup>187</sup> W <sup>187</sup> Re	90 ± 40 63 ± 5

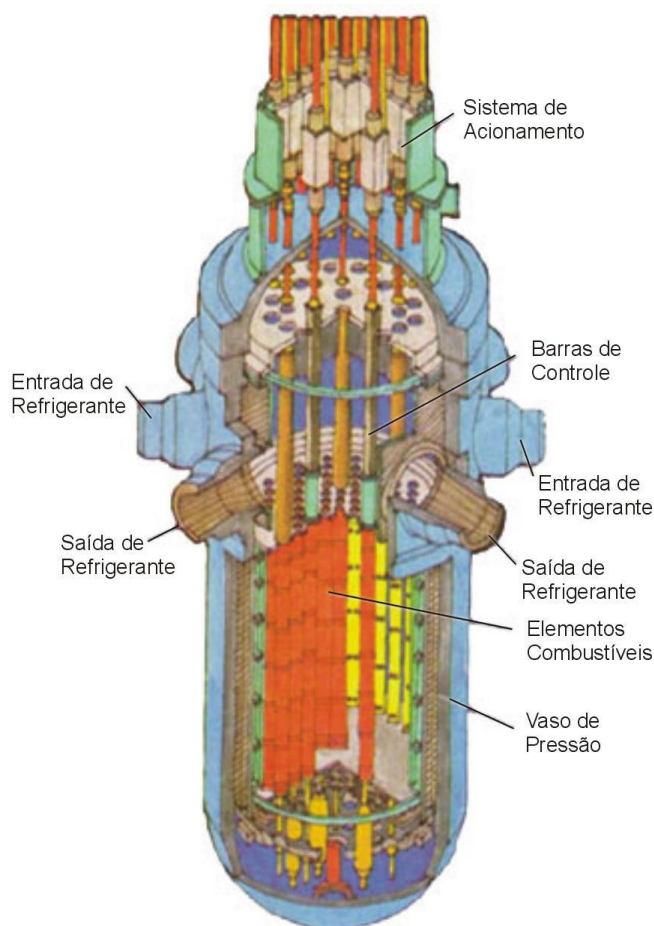
Neste caso, como dito anteriormente, o gadolínio é um “veneno queimável” cujo objetivo é controlar o excesso de reatividade inicial do núcleo de um reator nuclear, geralmente no início de sua operação, estendendo o tempo de uso do combustível nuclear, daí sua enorme importância.

Desta forma, a utilização de “venenos queimáveis” sólidos tem predominado, tendo por matriz o combustível de  $UO_2$  ou formando elementos heterogêneos em matrizes cerâmicas inertes. A otimização dos materiais e projetos, bem como a utilização de “venenos queimáveis” têm permitido um aproveitamento muito mais eficiente dos combustíveis.

## **2.4 Submarinos com Propulsão Nuclear**

As plantas propulsoras de veículos navais são compostas por motores à Diesel, turbinas a gás ou a vapor e motores elétricos, utilizados isoladamente ou em forma combinada, de modo a atender os requisitos de operação e otimizar os custos de instalação e manutenção. A tecnologia atual disponibiliza diversas fontes de energia à movimentação desses sistemas de propulsão, podendo a energia ser proveniente de combustíveis fósseis, os mais variados, ou da fissão nuclear de materiais radioativos.

Meios navais com propulsão nuclear têm como principal característica a utilização de um reator nuclear de água pressurizada, o tipo PWR mostrado na Fig. 2, por meio do qual é produzido vapor para a movimentação das turbinas de propulsão e para geração da energia elétrica necessária a bordo.



**Figura 2:** Reator de energia nuclear do tipo PWR. [11]

Usualmente, o combustível empregado em reatores de propulsão, como acima apontado, é de natureza metálica – *i.e.*, são ligas do tipo U-Mo, U-Nb ou U-Zr - diferentemente das plantas nucleares geradoras de energia elétrica, que empregam o combustível cerâmico  $UO_2-Gd_2O_3$  (*i.e.*, urânio dopado com gadolínio). A preferência por combustíveis metálicos para propulsão naval decorre da sua maior condutividade térmica (se comparadas aos combustíveis cerâmicos) o que permite rampas de potência mais intensas. Por outro lado, reatores nucleares comerciais não operam regularmente com transiente de potência, razão pela qual combustíveis cerâmicos são aceitos.

Embora, alguns países tenham utilizado a propulsão nuclear em navios mercantes e quebra-gelo, seu uso se consagrou em navios militares do tipo porta-aviões e



cruzadores, permitindo, graças à grande capacidade de armazenamento de energia, a manutenção de altas velocidades (superiores a 30 nós) por longos períodos de tempo, sem necessidade de reabastecimento de combustível.

## **2.5 Combustíveis Nucleares Metálicos**

A seleção de um material para uma dada aplicação envolve uma série de atividades interdisciplinares. Para tal, deve-se considerar as propriedades específicas para a aplicação, as técnicas necessárias à fabricação e as múltiplas interações entre o projeto, materiais, processamento, custo, impacto ambiental e outros fatores relevantes.

[3] Neste contexto, o urânio e o plutônio podem ser utilizados de diferentes formas para a composição de elementos combustíveis, sendo utilizada a aplicação metálica e cerâmica. Estas formas de incorporação de isótopos físséis em combustíveis nucleares variam de acordo com o projeto do núcleo de um reator, sendo utilizadas nas formas de material compactado, ligas fundidas, óxidos sinterizados, dispersões em matrizes metálicas ou cerâmicas não fissionáveis, dentre outras. [8]

Dentre as formas de incorporação de isótopos físséis em combustíveis nucleares, a forma metálica é a forma tecnológica de maior concentração elementar de urânio. Esta opção tecnológica é, normalmente, considerada quando reduzidos teores de enriquecimento isotópico são desejáveis, por quaisquer razões técnicas ou institucionais.

O grande impulso observado em combustíveis metálicos foi gerado pela utilização de ligas de urânio metálico em reatores nucleares construídos especificamente para produção de plutônio destinado a artefatos nucleares, sendo esta utilização posteriormente estendida para reatores de propulsão naval e reatores de pesquisa. [8]

Os combustíveis metálicos foram o primeiro tipo de combustível utilizado em reatores rápidos refrigerados a metais líquidos (LMR's), mas no final dos anos 60 o interesse mundial voltou-se para os combustíveis cerâmicos para este tipo de reator, apesar da potencialidade daquele tipo de combustível (*i.e.*, o metálico) não ter sido completamente explorada. No entanto, o desenvolvimento de combustíveis metálicos teve continuidade ao longo dos anos 70, no *Argonne National Laboratory* (EUA), com a finalidade de suprir as necessidades do *Experimental Breeder Reactor II (EBR II)*, que continuava a operar com ligas de urânio físsil. Durante estes últimos anos, as limitações deste combustível foram satisfatoriamente resolvidas para a aplicação específica no *EBR-II* e atributos adicionais foram descobertos. [8]

Acontecimentos políticos e estratégicos internacionais promoveram um recesso no desenvolvimento tecnológico de combustíveis metálicos nos anos 80, incluindo a substituição do combustível dos LMR's e o cancelamento do *Clinch River Breeder Reactor (CRBR)*, nos EUA. Isto também sinalizou os interesses americanos do programa de não-proliferação de tecnologias que viessem a possibilitar a proliferação de artefatos nucleares. Considerando a necessidade de utilização das reservas internacionais de  $^{238}\text{U}$ , reconheceu-se por consenso a importância deste recurso energético para os séculos futuros. No entanto, as necessidades americanas conduziram as pesquisas para ligas contendo plutônio, obtido pela irradiação do  $^{238}\text{U}$  nos reatores americanos existentes. [8]

Estudos desenvolvidos e realizados com base em estratégias de longo prazo consideraram os combustíveis metálicos como os melhores candidatos para aplicação em reatores utilizados como propulsores. Além disto, o sistema ternário U-Pu-Zr, desenvolvido nos anos 60, mostrou-se superior aos demais sistemas ternários e binários considerados nestes trabalhos. Tal superioridade foi decorrente do excelente

desempenho e do elevado “*burnup*” característico deste combustível metálico, com base nos dados obtidos durante a formulação do conceito “*IFR*” (*Integral Fast Reactor*). Neste estudo, o combustível metálico apresentou maior condutividade térmica que os não-metálicos e mais benefícios decorrentes da segurança desta concepção. Estes benefícios de segurança foram mostrados no EBR-II, onde foram conduzidos testes de potência máxima com perda do circuito primário e picos de calor em outros testes, ocorrendo desligamento automático do reator (*shut self down*), sem intervenção mecânica ou do operador. Neste contexto, foram conduzidos testes complementares aos da década de 60, onde o desempenho foi verificado para subsidiar a especificação mais recente para a fabricação deste combustível. Em 1985, simultaneamente aos testes de irradiação no EBR-II, foram conduzidas análises químicas e microestruturais em “células quentes”, que permitiram um melhor entendimento deste combustível. Os testes conduzidos atingiram um “*burnup*” de 18,4% at. e as composições de placas U-10Zr, U-8Pu-10Zr e U-19Pu-10Zr foram conectadas com pinos de liga de aço inoxidável austenítico D-9. [8]

Nestes testes determinou-se: (i) que a microestrutura da liga é estritamente dependente da composição química, (ii) que a quantidade de gás liberado para o sistema de ventilação (*plenum*) é uma função da taxa de queima (*burnup*), sendo aplicável para todos os tipos de ligas irradiadas e outras constatações específicas para as ligas analisadas. [8]

## 2.6 O Urânio

O urânio foi descoberto em 1789 pelo químico alemão *Martin H. Klaproth* e seu nome foi dado em homenagem ao planeta Urano. É um elemento metálico radioativo pertencente à família dos actínídeos. O urânio é um elemento químico de símbolo U e de massa atômica igual a 238 u, apresenta número atômico 92 (92 prótons e 92 elétrons). Seus isótopos mais comuns têm uma meia vida longa (~ 4,5 bilhões de anos para o  $^{238}\text{U}$  e ~ 700 milhões de anos para o  $^{235}\text{U}$ ). É um elemento natural e comum, muito mais abundante que a prata, com abundância comparável a do molibdênio e arsênio, porém quatro vezes menos abundante que o tório. À temperatura ambiente, o urânio encontra-se no estado sólido.

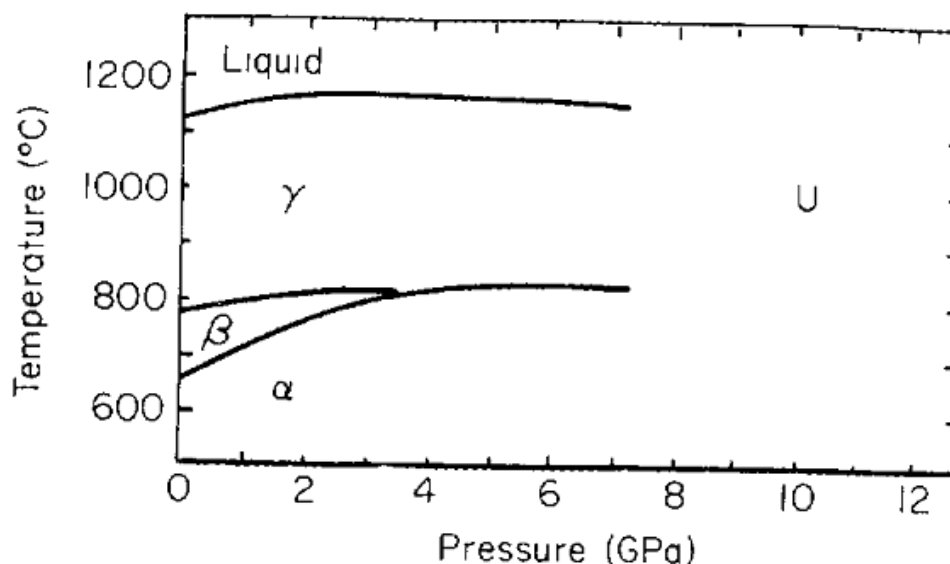
A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) estimou as reservas mundiais de urânio em 5,4 milhões de toneladas em todo mundo em 2009, sendo que 31% encontram-se na Austrália, 12% no Cazaquistão, 9% no Canadá e na Rússia.

O Brasil é dono da sétima maior reserva natural de urânio com aproximadamente 300 mil toneladas distribuídas em jazidas no Ceará (142 mil toneladas de minerais associados à fosfatos), Bahia (93 mil toneladas) e diversas outras jazidas de menor tamanho, como em Minas Gerais, onde o Urânio se encontra associado ao ouro. [14]

A produção mundial subiu cerca de 50.000 toneladas em 2009, comparando com 2008, sendo os maiores produtores em 2009 o Cazaquistão (28%), o Canadá (20%), a Austrália (16%), a Namíbia (9%), a Rússia (7%), o Níger (6%) e Uzbequistão (5%). [14]

### 2.6.1 Propriedades Termodinâmicas e Estruturais

O diagrama de fases do urânio metálico, como função da pressão e da temperatura, é apresentado na Fig. 3.



**Figura 3:** Diagrama de fases do urânio, como uma função da temperatura e da pressão. [10]

Verifica-se que o urânio, quando na forma metálica, pode existir em três fases cristalinas alotrópicas, conforme detalhamento na Tabela 3: (1) A fase alfa ( $\alpha$ ), que é um sistema ortorrômbico, estável em temperaturas inferiores a 662 °C; (2) a fase beta ( $\beta$ ), com uma estrutura tetragonal, existente entre 662 °C e 769 °C, e (3) a fase gama ( $\gamma$ ), que é cúbica de corpo centrado e estável em temperaturas entre 769 °C e 1130 °C. [10]

A fase  $\alpha$  apresenta significativa anisotropia e, quando aquecida, expande-se em duas direções e contrai em uma terceira. O mesmo ocorre para fase  $\beta$ , enquanto a fase  $\gamma$  apresenta um comportamento isotrópico. Assim, o urânio metálico na fase  $\alpha$ , por ser anisotrópico, faz com que as propriedades mecânicas sejam afetadas pela orientação da

estrutura cristalina, que é determinada pelos processos específicos de fabricação e tratamentos térmicos. Tamanho e forma do grão também são importantes para as propriedades mecânicas, sendo o tamanho considerado mais importante que a forma. [3]

**Tabela 3** - Fases cristalinas do urânio metálico. [10]

Fase Cristalina	Sistema de Cristalização	Parâmetro de Rede (Å)	Nº de átomos por células unitárias	Densidade	
				Teórica (g·cm <sup>-3</sup> )	Temperatura
α-U	Ortorrômico	a = 2,852	4	19,12	662 °C
		b = 5,865			
		c = 4,915			
β-U	Tetragonal	a = 10,759	30	18,11	732 °C
		b = 5,656			
γ-U	Cúbico de corpo centrado	a = 3,524	2	18,06	1132 °C

A densidade do urânio calculada a partir dos parâmetros de rede da fase α é 19,12 g·cm<sup>-3</sup>. A determinação experimental da densidade do urânio resulta em valores usualmente pouco inferiores ao calculado, devido à porosidade e à presença de impurezas, sendo o carbono e o oxigênio as mais comuns. A densidade do urânio líquido na temperatura de fusão foi calculada em 16,63 g·cm<sup>-3</sup>. [15]

Devido à anisotropia do urânio nas fases α e β, seus coeficientes de expansão térmica linear dependem da direção cristalográfica. Medidas reais da expansão térmica linear não podem ser obtidas de amostras policristalinas nestas fases. Estes valores devem ser calculados a partir dos parâmetros de rede ou medidos em um monocristal. Por outro lado, com o urânio na fase γ, torna-se possível a realização de medições diretas da expansão térmica linear em amostras policristalinas. [16]

A condutividade térmica é uma propriedade física importante no urânio, considerando que o combustível nuclear necessita transferir uma grande quantidade de calor para o meio refrigerante. A temperatura do núcleo do combustível diminui com o aumento da condutividade térmica. Portanto, quanto maior for a condutividade térmica, menor será a tensão interna do combustível.

Além disto, o urânio é um metal altamente reativo e pode reagir com a maioria dos elementos não-metálicos, formando compostos intermetálicos com o mercúrio, estanho, cálcio, chumbo, alumínio, bismuto, ferro, níquel, manganês, cobalto, zinco e berílio. Geralmente, o urânio atua como um forte agente redutor. [16]

Estudos experimentais mostraram que amostras de urânio reagem em temperatura ambiente com o ar, oxigênio, hidrogênio, água, vapor d'água e outras substâncias oxidantes. Superfícies recém-polidas de urânio metálico possuem brilho prateado, devido à reduzida espessura da camada de óxido superficial. À medida que a espessura do filme aumenta, o brilho passa para um tom dourado e, após algumas horas ou dias exposto ao ar, torna-se preto devido à intensa formação de  $UO_2$ . A camada óxida formada superficialmente não apresenta caráter protetor, pois, após atingir certa espessura, o filme de óxido mostra-se sem adesão ao substrato, expondo novamente o metal ao ar e reiniciando todo o processo de oxidação. [3]

O urânio pode trazer danos a saúde através da sua piroforicidade, toxicidade e radioatividade. O urânio metálico é pirofórico (ou seja, pode espontaneamente queimar em temperatura ambiente), aumentando seu potencial de oxidação com o aumento da área superficial específica. A toxicidade do urânio é muito semelhante à de outros metais pesados como, por exemplo, o mercúrio e o chumbo, igualmente considerados tóxicos. O urânio também é considerado nocivo aos seres vivos devido à sua radioatividade (emissor predominantemente alfa). Sua ação nociva manifesta-se de forma acentuada

em condições de incorporação em quantidades significativas pelas vias respiratórias e digestivas.

## 2.6.2 Enriquecimento

Ordinariamente, urânio enriquecido é o urânio cujo teor de  $^{235}\text{U}$  (urânio-235) foi aumentado, através de um processo de separação de isótopos. O urânio encontrado na natureza contém 99,284% do isótopo  $^{238}\text{U}$  e apenas 0,711% do seu peso é representado pelo isótopo  $^{235}\text{U}$  (o  $^{235}\text{U}$  é o isótopo físsil). O urânio natural também possui traços de  $^{234}\text{U}$ .

Para provocar uma reação de fissão nuclear nos reatores de água pressurizada (PWR) é preciso dispor de urânio que contenha entre 3% e 5% do isótopo 235. Para armas nucleares é necessário pelo menos, 80% de enriquecimento, sendo aconselhável, porém, o índice de 90%. Ambos os isótopos,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , têm as mesmas propriedades químicas. A única diferença física entre eles são os três nêutrons que explicam uma pequena diferença de massa atômica.

Existem várias formas de enriquecimento, que serão descritas resumidamente a seguir:

### I. Separação Eletromagnética

Neste processo, os íons carregados eletricamente são separados utilizando-se um intenso campo magnético. O equipamento usado para a separação eletromagnética é chamado *Calutron*, e está apresentado na Fig. 4. Foi desenvolvido por Ernest O. Lawrence, durante o *Projeto Manhattan*, e era semelhante ao ciclotron inventado por



Lawrence em 1939, sendo uma versão ampliada do espectrômetro de massa. [17] O consumo de energia necessária para produzir uma quantidade de urânio enriquecido é maior do que as técnicas de separação de menor eficiência, onde o consumo de energia é menor.



**Figura 4:** Instalação do *Calutron* gigante, desenvolvido pelo laboratório de Lawrence, utilizado no “*Site X*” durante a Segunda Guerra Mundial para enriquecer o urânio usado na primeira bomba atômica.

## II. Difusão

Aqui, diferentes coeficientes de difusão de gases são usados para separar moléculas com massas diferentes. No caso da separação de compostos gasosos de urânio, como a diferença de massa entre  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  é de apenas três nêutrons, a diferença de massa entre as duas moléculas é muito pequena e, para obter um alto grau de separação, é necessário repetir este procedimento várias vezes.

Por isto, o aparato utilizado é composto por centenas de cascatas de graus de separação, onde em cada uma delas o gás, que no caso do urânio é o hexafluoreto de

urânio ( $\text{UF}_6$ ), é separado através de uma barreira porosa, o que atrasa as moléculas mais leves e faz as mais pesadas avançar nas cascatas um pouco mais rapidamente.

### **III. A Separação Centrífuga**

A centrifugação de alta velocidade é capaz de separar a massa das moléculas, baseado em diferenças de momento angular das partículas em movimento. Este sistema funciona de forma bastante eficiente, mesmo para partículas relativamente grandes, e sua eficiência depende, principalmente, da velocidade de rotação da centrífuga. Este sistema foi desenvolvido na década de 70 para separar isótopos de urânio, sendo até hoje uma importante fonte de produção industrial de urânio enriquecido.

Para a produção de material físsil enriquecido ainda é necessário, no entanto, o uso de centrífugas de cascata, com processos repetidos várias vezes. De qualquer forma, a energia necessária ao processo é significativamente menor do que a separação por difusão dos isótopos.

### **IV. Laser Ionizante**

O princípio deste método reside no fato de que um laser de radiação, devidamente ajustado, poder excitar átomos gasosos de apenas um isótopo do elemento, no caso seria o  $^{235}\text{U}$ , enquanto os demais isótopos permaneceriam no estado fundamental. O isótopo excitado pode, então, ser separado eletromagneticamente ou por uma reação com uma substância química. Este método é uma técnica promissora, atualmente sendo testado apenas em escala de laboratório, mas nunca foi utilizado para a separação em larga escala de isótopos de urânio.

O problema básico é o fato de que a diferença de energia necessária para excitar dois isótopos de um mesmo elemento é muito pequena e é tecnicamente difícil de ajustar o laser com tal precisão que só excite o isótopo selecionado. O método é conhecido como AVLIS (*Atomic Vapor Laser Isotope Separation* – Separação atômica isotópica laser de vapor).

## 2.7 Ligas de Urânio

Em 1978, o Departamento de Energia dos Estados Unidos lançou o programa de Enriquecimento Reduzido para Reatores de Pesquisa e Teste (RERTR). O objetivo foi converter reatores nucleares de pesquisa que utilizavam urânio altamente enriquecido (HEU), para o uso de urânio com baixo teor de enriquecimento (LEU), impulsionado por questões de segurança. A fim de desenvolver combustíveis do tipo LEU, diferentes ligas de urânio foram investigadas, mas apenas alguns sistemas têm se mostrado viáveis. [18, 19]

A possibilidade de usar o urânio metálico puro para a produção de elemento combustível nuclear é muito limitada devido às propriedades deste metal, para o qual a fase  $\alpha$  mostra-se a mais estável. Tratamentos térmicos ou termomecânicos do urânio permitem uma estrutura mais estável, quase isotrópica. O uso de ligas de urânio com diferentes elementos de liga mostra-se uma solução para o aumento da estabilidade do combustível e melhoria de suas propriedades nesta aplicação.

As ligas metálicas de urânio apropriadas para uso como combustíveis estão divididas em dois grupos:

1. ligas com estrutura da fase  $\alpha$ , na qual uma pequena quantidade de elementos de liga é utilizada;
2. ligas com estrutura na fase  $\gamma$ , na qual os elementos de liga são introduzidos em uma quantidade significativa e suficiente para estabilização parcial ou completa da fase  $\gamma$ .

As ligas pertencentes ao primeiro grupo utilizam urânio com reduzido enriquecimento isotópico e são utilizadas, basicamente, em reatores de nêutrons térmicos. As pertencentes ao segundo grupo são as mais utilizadas, mas devido à maior quantidade de elementos de liga, necessitam de maior enriquecimento. Exemplos deste tipo de liga são representados pelos sistemas urânio-zircônio (U-Zr), urânio-molibdênio (U-Mo), urânio-alumínio (U-Al), urânio-silício (U-Si), urânio-nióbio (U-Nb) e urânio-zircônio-nióbio (U-Zr-Nb), dentre outros.

Os requisitos básicos à utilização de um sistema binário ou ternário à base de urânio para aplicações nucleares são:

1. Captura parasítica de nêutrons, que permita uma redução do teor de enriquecimento do combustível; para satisfazer esta exigência, é necessário utilizar elementos de ligas com pequena seção de choque de captura de nêutrons;
2. Forma e dimensões do núcleo do elemento combustível, onde as ligas de urânio necessitam de estabilidade dimensional ao longo do intervalo de temperatura de utilização;
3. Resistência mecânica e boa ductilidade, pois devem suportar os esforços mecânicos decorrente de tensões de montagens, resistência ao “*fretting corrosion*”<sup>2</sup>, decorrente de

---

<sup>2</sup> Corrosão de atrito acelerada por vibrações diferenciais na zona interfacial.

vibrações do sistema em operação, resistência à erosão pelo refrigerante e às tensões resultantes de dilatações térmicas durante a operação;

4. Resistência à corrosão e inércia química, pois devem ser estáveis frente aos agentes oxidantes e compatíveis com o material de revestimento nas temperaturas de trabalho; três tipos de interação são observados nas ligas de urânio com outros elementos: a) a formação de uma solução sólida; b) a formação de um componente intermetálico; c) a formação de um eutético simples. [20]

Quatro importantes elementos de ligas binárias de urânio, que possuem uma ampla faixa de solubilidade mútua, são o molibdênio, o zircônio, o nióbio e o titânio. A introdução de um destes elementos aumenta a resistência da liga à corrosão em água quente e permite a estabilização da fase  $\gamma$ -U nas temperaturas de trabalho do reator.

As propriedades anisotrópicas do urânio são largamente eliminadas pela formação de liga com certos elementos. O molibdênio é um elemento que favorece a formação da liga U-Mo, servindo para estabilizar a fase cúbica  $\gamma$ .

As principais vantagens como combustível da liga de urânio-molibdênio são a estabilidade dimensional, resistência à corrosão e resistência a alta temperatura. Infelizmente, estas ligas são susceptíveis à efeitos de estresse-corrosão, sendo uma limitação importante. [18]

As ligas ternárias de urânio estão sendo investigadas para o uso como combustíveis nucleares do tipo dispersão e monolítico em reatores de pesquisa e teste. Nesta revisão, será abordada a liga ternária urânio-molibdênio-zircônio (U-Mo-Zr).

Para justificar a escolha das ligas ternárias citadas acima, é necessário primeiro entender as características de cada liga binária e, a partir disto, tentar unir as

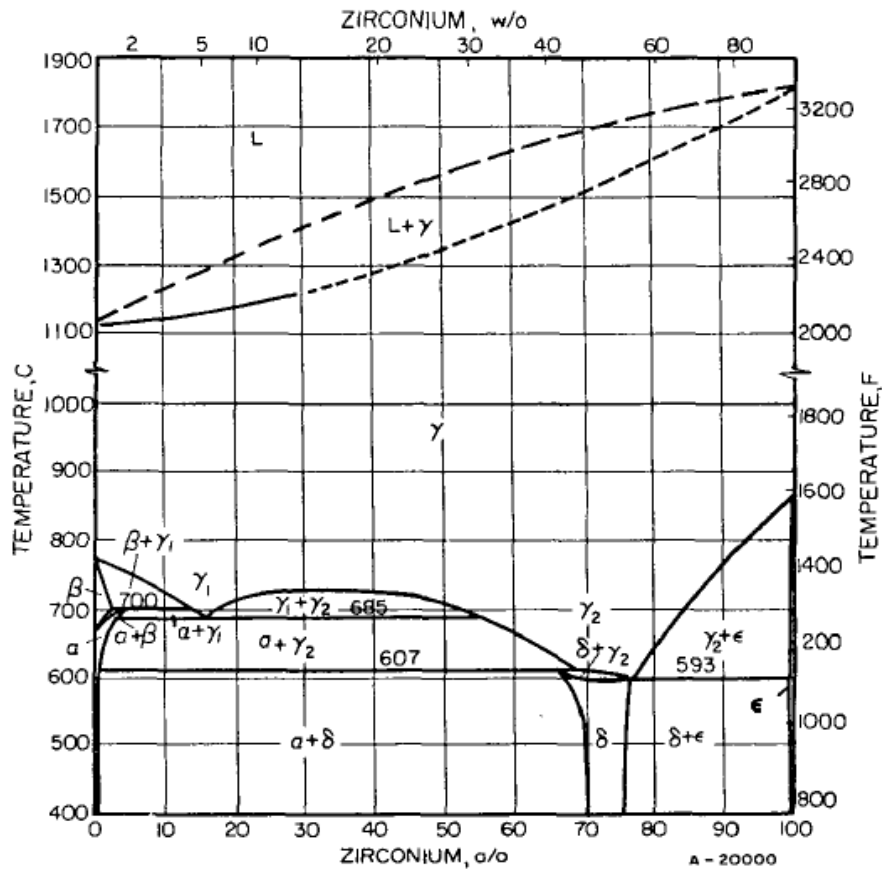
propriedades de cada elemento (Mo e Zr) objetivando obter uma liga ternária com características apropriadas à aplicação como combustível nuclear metálico. A seguir, encontra-se uma revisão das ligas metálicas de urânio, a partir dos sistemas binários e, posteriormente, com o sistema ternário U-Zr-Mo.

### 2.7.1 Liga Urânio – Zircônio (U-Zr)

O zircônio possui várias vantagens sobre outros elementos, quando utilizado como elemento de liga com o urânio. Possui uma pequena seção de captura de nêutrons (0,18 barn), possui alto ponto de fusão (ponto de fusão = 1845 °C), apresenta ductilidade e possui alta resistência à corrosão em água. O uso da liga urânio-zircônio (U-Zr) permite o aumento da taxa de queima e a possibilidade de utilização com menor enriquecimento isotópico em relação, por exemplo, à liga de urânio-molibdênio (U-Mo). Como o molibdênio, o alumínio e o silício, pequenas adições de zircônio na liga já aumentam consideravelmente a dureza do urânio.

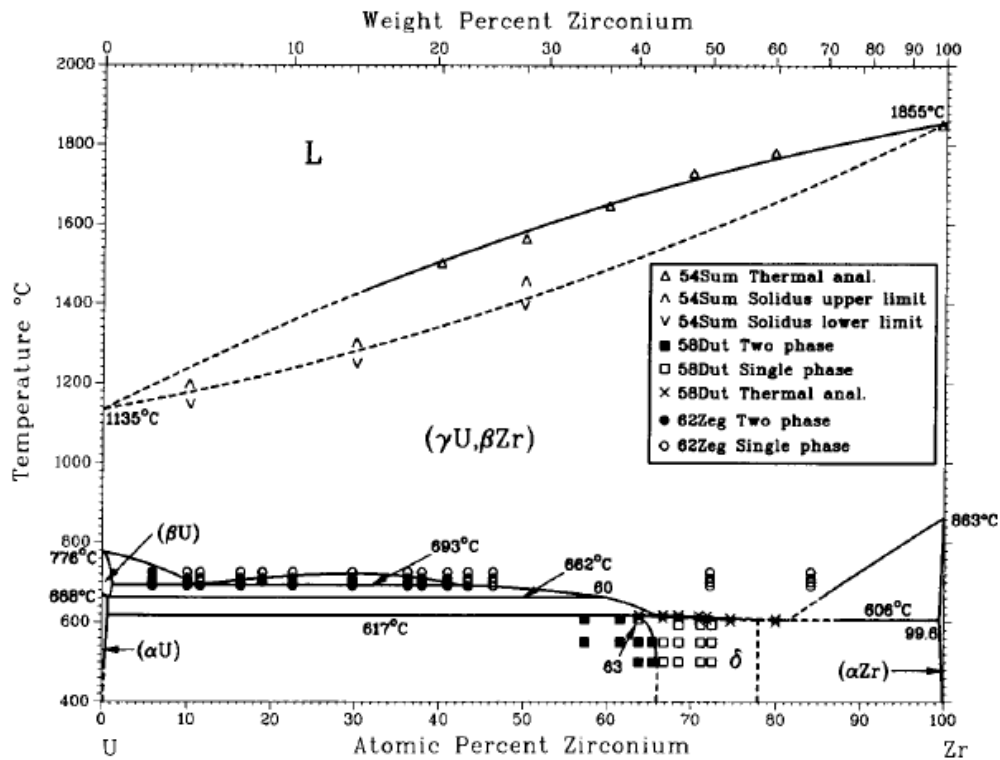
Devido à sua importância para a indústria nuclear, o sistema binário U-Zr tem sido estudado extensivamente e discordâncias sobre o comportamento das fases têm sido relatadas. Existem vários diagramas deste sistema binário reportados na literatura. Na Fig. 5 é apresentado o diagrama de fase do sistema urânio-zircônio, como proposto por Rough *et.al.* [21]

Segundo Rough *et al.*, há consenso de que existe uma solução sólida completa entre a fase gama urânio ( $\gamma$ ) e a fase beta zircônio ( $\beta$ ), mas há dúvidas sobre a estabilidade da fase intermediária épsilon ( $\epsilon$ ). [21]



**Figura 5:** Diagrama de fase do sistema urânio-zircônio. [21]

Sheldon *et al.* também propuseram um diagrama de fase para o sistema U-Zr, apresentado na Fig. 6. As fases presentes no diagrama estão listadas na Tabela 4. Verifica-se que existe acordo sobre a forma geral do diagrama de fase, exceto na região de alto teor de U, onde a transformação entre  $\alpha$ -U e  $\beta$ -U tem sido descrita pela reação eutetóide ( $\beta$ -U  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -U +  $\gamma_2$ ) e pela reação peritetóide ( $\beta$ -U +  $\gamma_1 \leftrightarrow \alpha$ -U), região detalhada na Fig. 7. A outra diferença é a existência de um extenso campo  $\beta$ -U +  $\gamma_2$  entre 662 e 693 °C, que apresenta uma reação eutetóide. Este campo  $\beta$ -U +  $\gamma_2$  está ausente quando ocorre a reação peritetóide. Em vez disso, um campo restrito  $\alpha$ -U +  $\gamma_1$  está presente. [22]

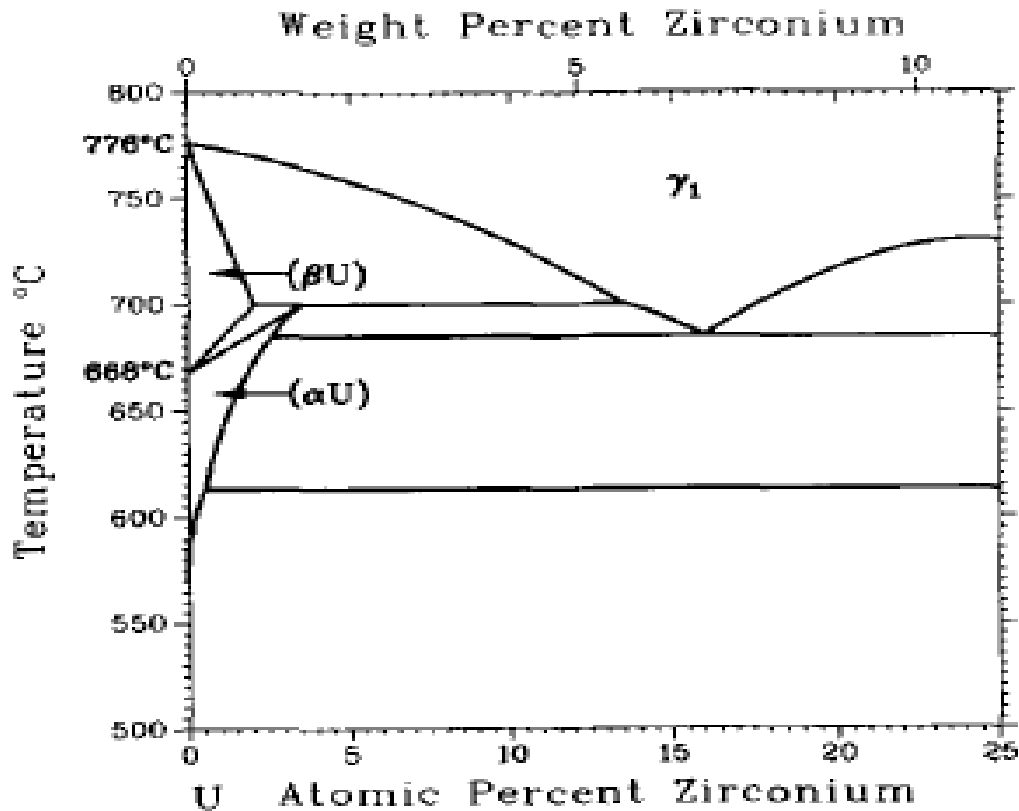


**Figura 6:** Diagrama de fase do sistema urânio-zircônio. [22]

**Tabela 4:** Pontos especiais do diagrama de fase do sistema urânio-zircônio (U-Zr). [22]

Reação	Composição respectiva das fases em at.% de Zr	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L \leftrightarrow U$	0,0	1135	Ponto de congelamento
$\gamma\text{-U} \leftrightarrow \beta\text{-U}$	0,0	776	Transformação alotrópica
$\beta\text{-U} \leftrightarrow \alpha\text{-U}$	0,0	669	Transformação alotrópica
$\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2 + \beta\text{-U}$	10,9; 42,4; 1,1	693	Monotetóide
$\beta\text{-U} \leftrightarrow \alpha\text{-U} + \gamma_2$	0,8; 0,5; 60	662	Eutetóide
$\alpha\text{-U} + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma$	~ 0,5; ~ 66; 63	617	Peritetóide
$\gamma_2 \leftrightarrow \gamma + \alpha\text{-Zr}$	~ 81; ~ 78; 99,6	606	Eutetóide
$L \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$	100	1855	Ponto de congelamento
$\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \alpha\text{-Zr}$	100	862	Transformação alotrópica

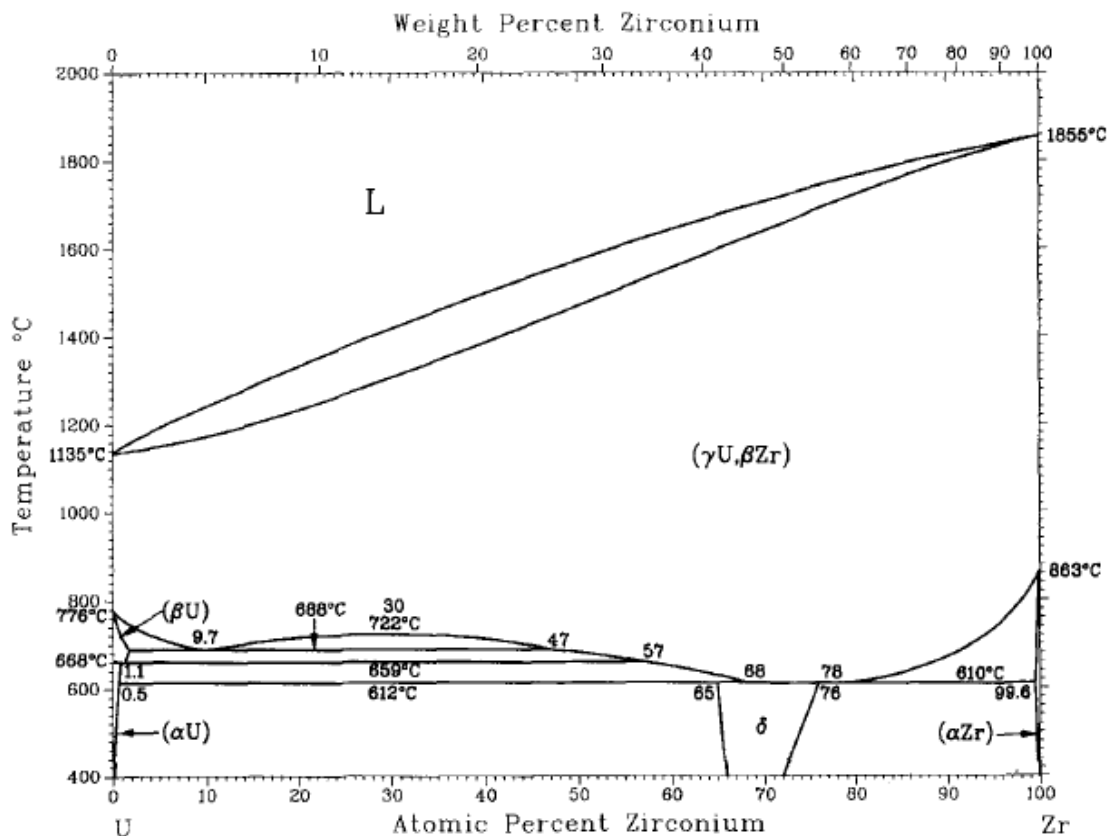




**Figura 7:** Diagrama de fase do U-Zr na região entre 0 a 25 at.% de Zr. [22]

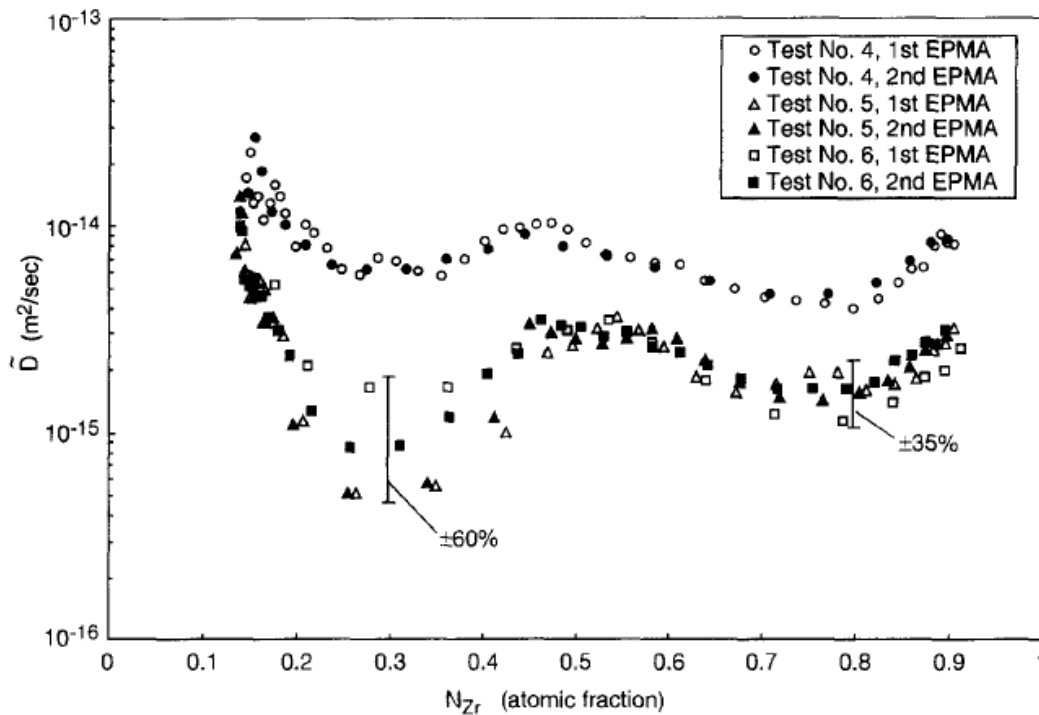
Okamoto aprimorou o diagrama de fase do sistema U-Zr proposto por Sheldon *et al.*, como apresentado na Fig. 8. [23] De acordo com Okamoto, o declive inicial de  $(\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr})/[\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr} + \alpha\text{-Zr}]$  era muito plano, considerando que a solubilidade sólida do U em  $(\alpha\text{-Zr})$  é pequena e que a entalpia de transformação de  $\beta\text{-Zr/Zr}$  é pequena ( $\sim 4$  kJ/mol). O limite  $(\gamma\text{-U}, \beta\text{-Zr})/[\text{U}, \beta\text{-Zr} + \beta\text{-U}]$  também mostrou a mesma complexidade.

Já o diagrama de fase calculado (teórico) por Ogawa *et al.* é termodinamicamente mais adequado. Entretanto, indica um excesso da energia livre de Gibbs da fase líquida e as fases sólidas de estrutura *bcc* obtidas por Ogawa *et al.* possuem entalpia e entropia com ordem de grandeza incomuns. [24]



**Figura 8:** Diagrama de fase calculado para o sistema U-Zr. [23]

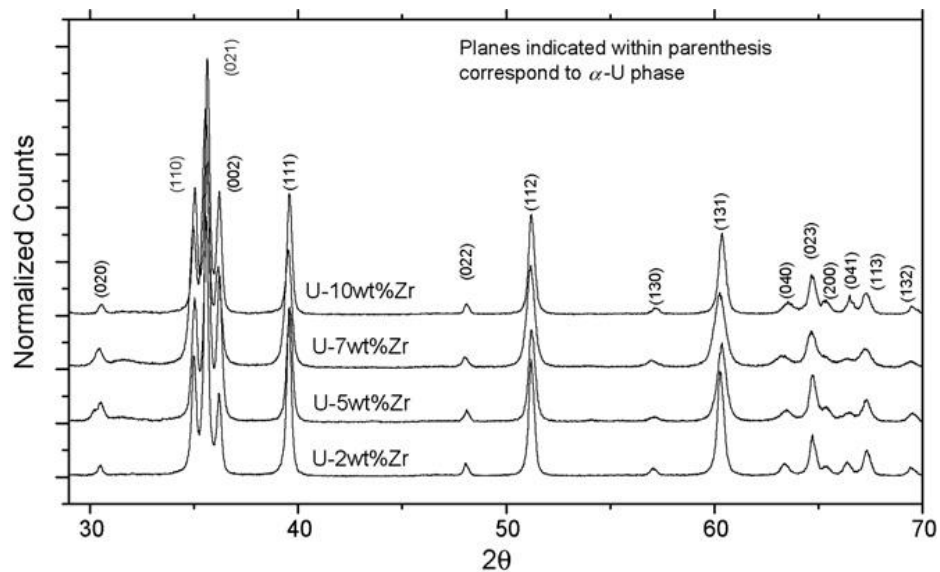
Ogata *et. al.* obtiveram os coeficientes de interdifusão das soluções sólidas ( $\gamma$ -U,  $\beta$ -Zr) no intervalo de temperatura de 700 – 950 °C e na faixa de composição  $N_{Zr} = 0,1$  à 0,95, como mostra Fig. 9. Os dados medidos em temperaturas inferiores a 950 °C mostram uma depressão notável na faixa de composição  $N_{Zr} = 0,2$  à 0,4. As dependências dos dados obtidos a respeito da composição e da temperatura na liga são consistentes com a variação do fator termodinâmico que é calculado com base na avaliação do coeficiente de atividade do sistema U-Zr. [25]



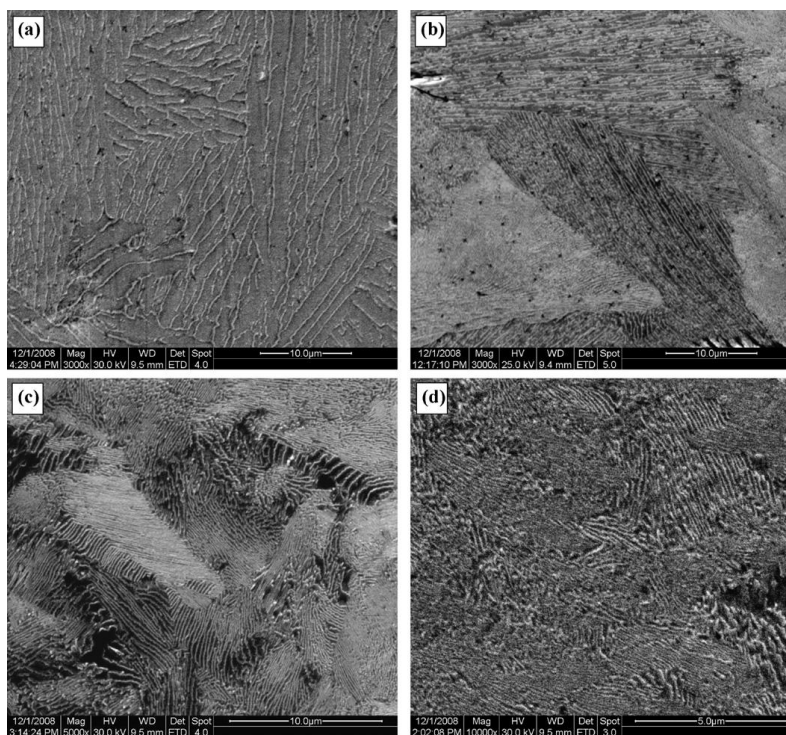
**Figura 9:** Coeficientes interdifusão à 800 °C e 750 °C. [25]

Basak *et. al.* investigaram certas propriedades básicas de ligas como-fundidas do sistema U-Zr ricas em urânio, isto é, com composições contendo 2%, 5%, 7% e 10% em peso de zircônio. Os resultados de difração de raios X são apresentados para todas as ligas na Fig. 10. Claramente, todas as ligas mostram apenas a fase  $\alpha$ -U. [26]

Os autores estabeleceram que a fase  $\alpha$ -U têm uma tendência para formar uma solução supersaturada na liga U – 2 at.% em peso de Zr e que a reação  $\gamma'' \rightarrow \alpha$  é termodinamicamente possível. Por outro lado, a reação peritética ( $\gamma'' + \alpha \rightarrow \delta$ ) é extremamente lenta e, assim, a microestrutura em temperatura ambiente não contém qualquer fase  $\delta$ , como mostra a Fig. 11. Os autores concluíram que durante o resfriamento lento dos produtos da reação monotética, isto é,  $\beta$  e  $\gamma''$ , transforma-se na fase  $\alpha$ , mantendo as lamelas intactas, é por isso que, à temperatura ambiente apenas a fase  $\alpha$  supersaturada é esperada em todas estas ligas do sistema U-Zr. [26]



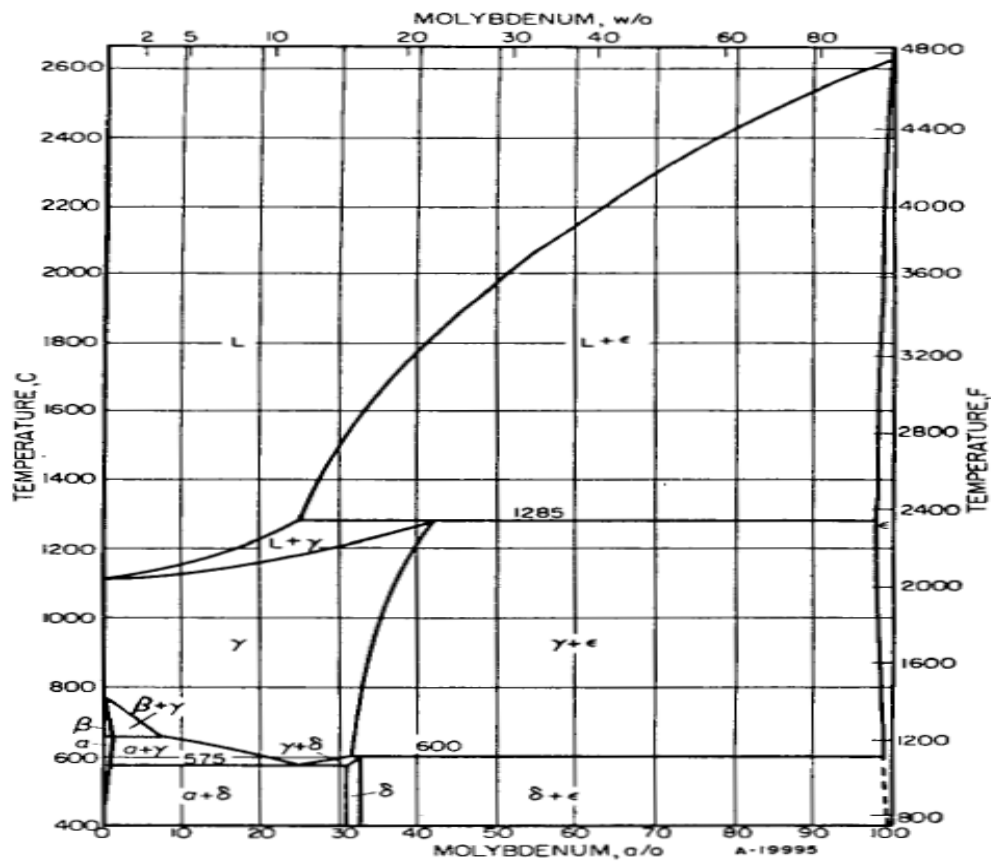
**Figura 10:** Difratomogramas das ligas como-fundidas em diferentes concentrações para o sistema U-Zr. [26]



**Figura 11:** Micrografias (elétrons secundários) de ligas como-fundidas do sistema U-Zr; (a) U – 2% em peso de Zr, (b) U – 5% em peso de Zr, (c) U – 7% em peso de Zr e (d) U – 10% em peso de Zr. O espaçamento interlamelar reduz com o aumento do teor de Zr. [26]

### 2.7.2 Liga Urânio – Molibdênio (U-Mo)

A Fig. 12 mostra o diagrama de fase da liga U-Mo, como proposto por Rough *et al.* [21] O diagrama proposto pelos autores indica a formação de algumas soluções sólidas com diferentes estruturas cristalinas. É possível observar a formação de algumas fases como:  $\alpha$  - (U, Mo),  $\beta$  - (U, Mo) e  $\gamma$  - (U, Mo) e também de um composto intermetálico, chamado de  $\delta$ , de estequiometria ideal  $U_2Mo$ .



**Figura 12:** Diagrama de fase para o sistema U-Mo. [21]

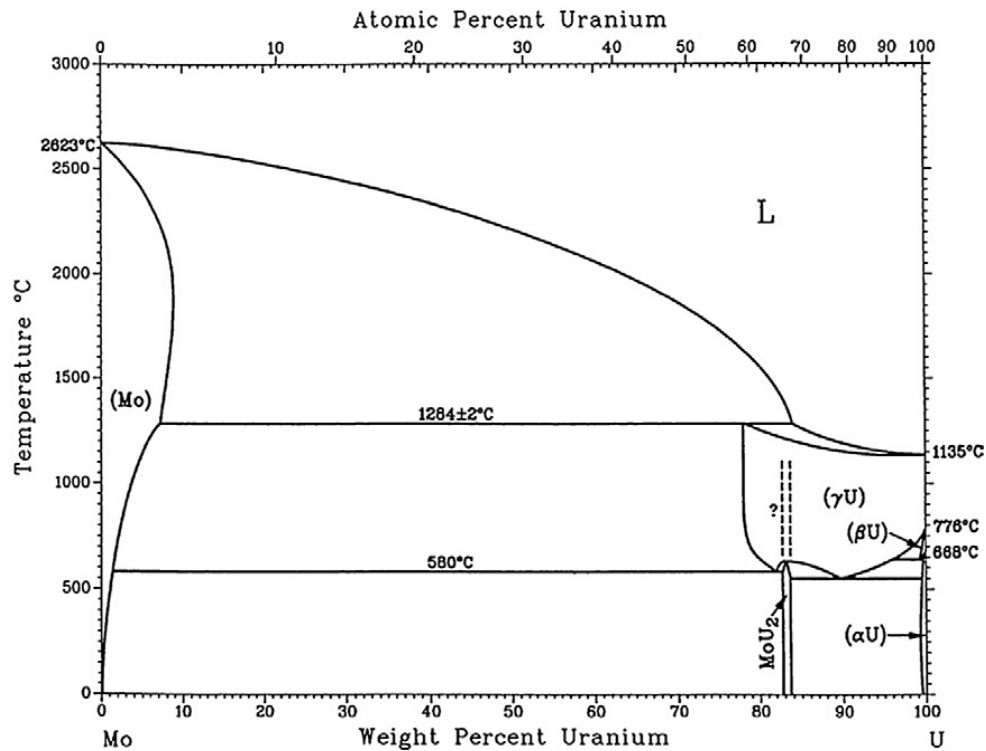
Em altas temperaturas (fase  $\gamma$ ), o molibdênio tem uma ampla faixa de dissolução no urânio, porém somente uma pequena parte é solúvel na fase alfa. Por outro lado, a

solubilidade do urânio no molibdênio é bastante limitada, sendo no máximo em torno de 2 at.% em peso de urânio na temperatura de 1285 °C. [21]

Eckelmeyer *et al.* observaram que baixos teores de molibdênio reduzem a faixa de temperatura da fase  $\beta$  [12] e adições de aproximadamente 2 at.% em peso de molibdênio permite a exclusão completa da formação desta fase. Adições superiores a 7 at.% em peso de molibdênio estabilizam completamente a fase  $\gamma$ . [27]

Neogy *et al.* investigaram a estabilidade da fase  $\gamma$ -(U<sub>91</sub>Mo<sub>8</sub>) (i.e., a liga fundida de U – 9 at.% em peso de Mo), em relação a diferentes tratamentos termo-mecânicos, baseados no diagrama de fase calculado do sistema U-Mo (apresentado na Fig. 13). A presença de 9 at.% em peso de Mo na fase  $\gamma$ -U, juntamente com um tratamento térmico de recozimento de homogeneização a 1000 °C durante 24 h, aumentou a estabilidade da fase  $\gamma$ -U, diminuindo a decomposição eutetóide das fases  $\alpha$ -U e  $\gamma'$  (U<sub>2</sub>Mo). [28]

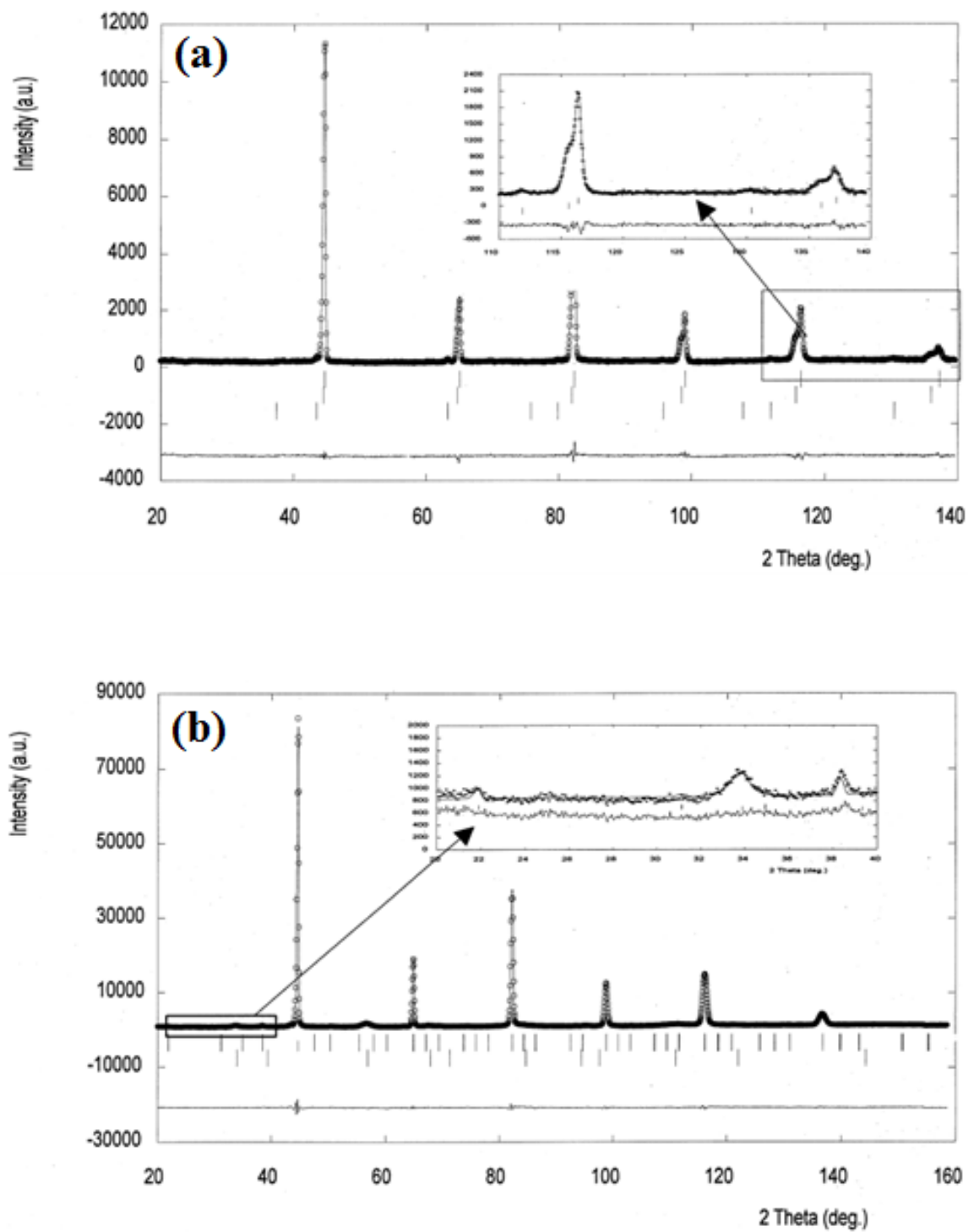
Seong *et al.* mostraram por difração de nêutrons que uma liga U – 10 at.% em peso de Mo, preparada pelo método de atomização centrífuga, consiste de duas soluções sólidas de estrutura  $\gamma$ , mas com teores um pouco diferentes de Mo e diferentes parâmetros de rede. Quando submetida a recozimento na temperatura de 600 °C por 10 h e resfriada no forno até a temperatura ambiente, a liga resultou em uma só solução sólida, de mesma estrutura  $\gamma$  e concentração uniforme. [29]



**Figura 13:** Diagrama de fase calculado do sistema U-Mo. [30]

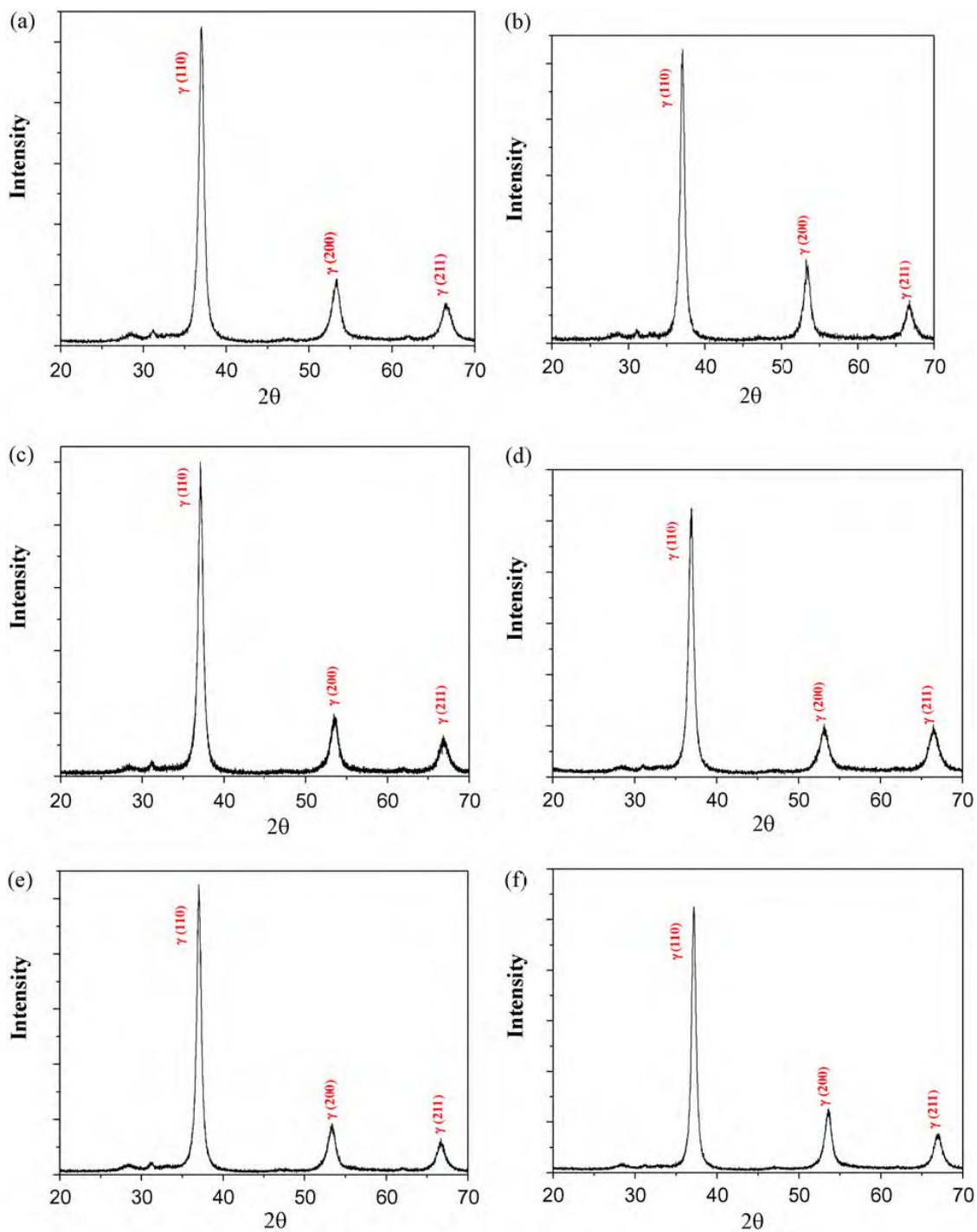
Seong *et. al.* ainda concluíram que os picos menores correspondentes à fase UO diminuíram de intensidade, mas outros picos menores correspondentes à fase UO<sub>2</sub> apareceram no padrão de difração. Uma análise cuidadosa dos dados de difração também revelou a presença de vários outros picos na região de baixa dispersão, como mostra a Fig. 14. [29]

Sinha *et. al.* também investigaram as ligas metálicas do sistema binário U-Mo. Os padrões de DRX das ligas U – (8%, 9% e 10%) em peso de Mo como-fundidas e laminadas a quente (Fig. 15) mostraram apenas a presença da fase cúbica  $\gamma$ . A presença da fase  $\gamma$  em todas as três composições das ligas de U-Mo laminadas a quente, confirma o fato de que a laminação foi realizada no campo da fase  $\gamma$  e sem captar oxigênio durante o processo. [31]



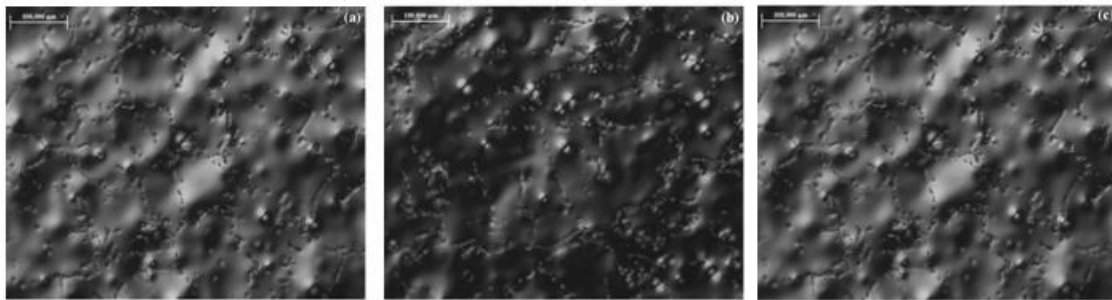
**Figura 14:** Padrão de difração de nêutrons para a liga U – 10 at.% em peso de Mo preparada pelo método de atomização centrífuga (a) e após recozimento em 600 °C durante 10 h (b). [29]





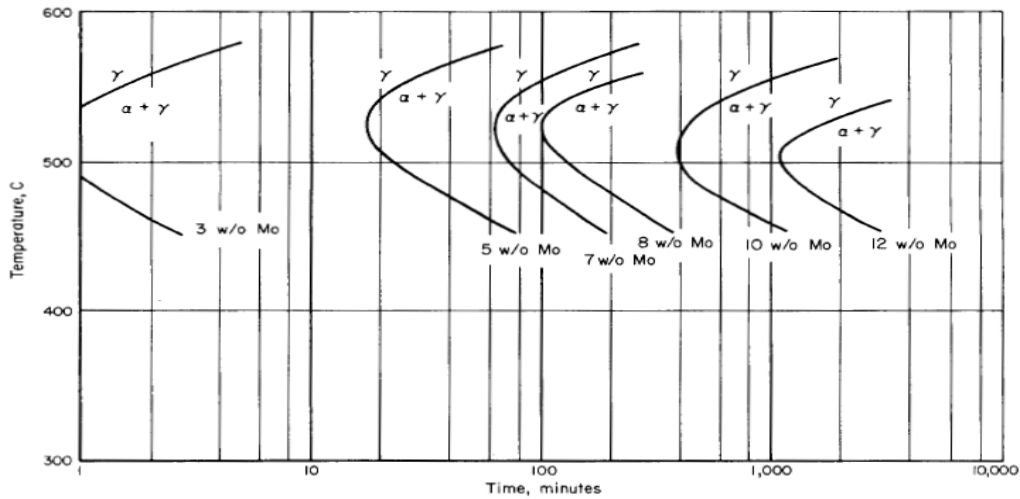
**Figura 15:** Padrão de difração de raios X para as ligas como-fundidas (a) U – 8 at.% em peso de Mo, (b) U – 9 at.% em peso de Mo e (c) U – 10 at.% em peso de Mo; ligas laminadas a quente (d) U – 8 at.% em peso de Mo, (e) U – 9 at.% em peso de Mo e (f) U – 10 at.% em peso de Mo. [31]

As microestruturas de ligas de composição U – (8%, 9% e 10%) em peso de Mo laminadas a quente são apresentadas na Fig. 16. Os autores Sinha *et.al.* observaram que as microestruturas mostram grãos equiaxiais da fase cúbica  $\gamma$ -U e não é visível a presença de segunda fase ao longo do limite de grão. A presença de grãos equiaxiais revela que a estrutura dendrítica foi quebrada durante o processo de laminação a quente e as tensões induzidas durante a laminação foram completamente removidas devido à recristalização. [31]

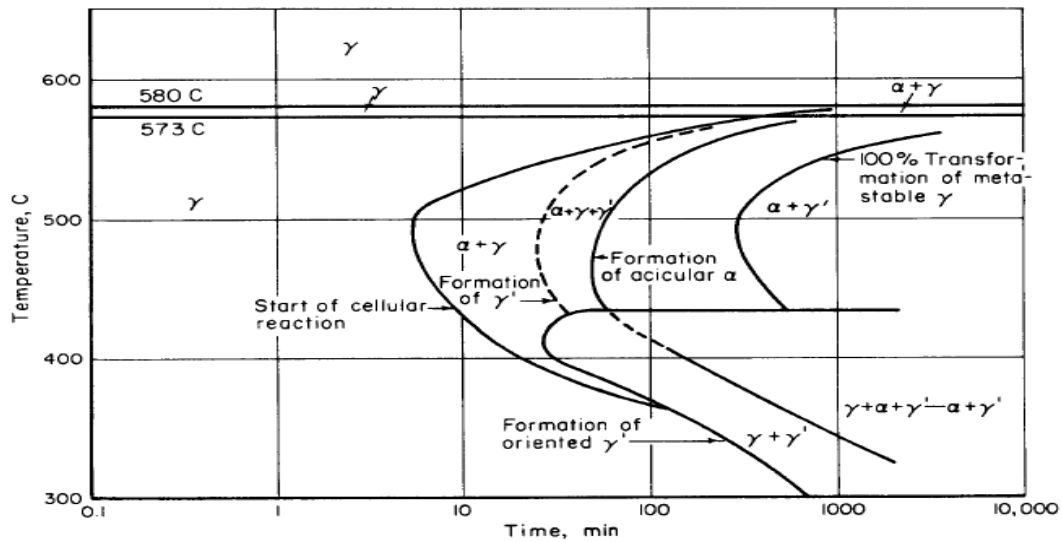


**Figura 16:** Microestruturas das ligas de U-Mo laminadas a quente (a) U – 8 at.% em peso de Mo, (b) U – 9 at.% em peso de Mo e (c) U – 10 at.% em peso de Mo. [31]

A fase  $\gamma'$  é tetragonal e pode ser considerada uma forma ordenada da fase cúbica  $\gamma$ . Curvas de transformação isotérmica que mostram o início de transformação para várias ligas de urânio-molibdênio são mostradas na Fig. 17. A fase  $\gamma'$  formada inicialmente é metaestável e com parâmetro de rede  $a$  diferente da fase  $\gamma$ . Um diagrama de transformação de fase da liga urânio 10 at.% molibdênio, que descreve essas alterações de forma mais completa, está representada na Fig. 18. [32]



**Figura 17:** Transformações isotérmicas das ligas de urânio-molibdênio (U-Mo). [32]



**Figura 18:** Diagrama de transformação isotérmica para a liga de urânio 10 at.% molibdênio resfriado rapidamente da temperatura de 900 °C. [32]

Em estudo de natureza diferente, Vatulin *et. al.* concluíram que a estabilidade à radiação da liga U-Mo diminui com o aumento da temperatura, porém permanece consideravelmente superior se comparado ao urânio puro. Além disto, verificaram que a resistência à corrosão em água destilada, principalmente se esta liga sofrer um tratamento térmico prévio cresce acentuadamente com o aumento do teor de molibdênio na liga. [33]

Como o molibdênio tem uma alta seção de choque para a captura de nêutrons, o seu uso em reatores de nêutrons térmicos requer o uso de urânio com um maior enriquecimento. Apesar disto, a elevada densidade desta liga, bem como a alta estabilidade à irradiação e aumento da resistência à corrosão da mesma na presença de água e vapor, em altas temperaturas são fatores decisivos da escolha desta liga como combustível. [33]

### **2.7.3 Liga Urânio – Gadolínio (U-Gd)**

Após realizar ampla revisão bibliográfica, o único diagrama do sistema binário U-Gd encontrado na literatura é apresentado na Fig. 19. [30] O diagrama mostra somente a região de fases líquidas, mapeando a miscibilidade do gadolínio no urânio. Como este diagrama só mostra a presença de fases no estado líquido, não é possível definir nenhuma composição que forme uma solução sólida de U-Gd.

No entanto, segundo Haefling *et.al.* [34] os limites de solubilidade de todos os elementos terras-raras em ligas com urânio são baixos. De acordo com os autores, no presente caso, o limite de solubilidade do gadolínio no urânio é de 0,1 at.% em peso, à temperatura de 1200 °C, conforme Fig. 20. Não há nenhuma referência que indique a formação de compostos intermetálicos.

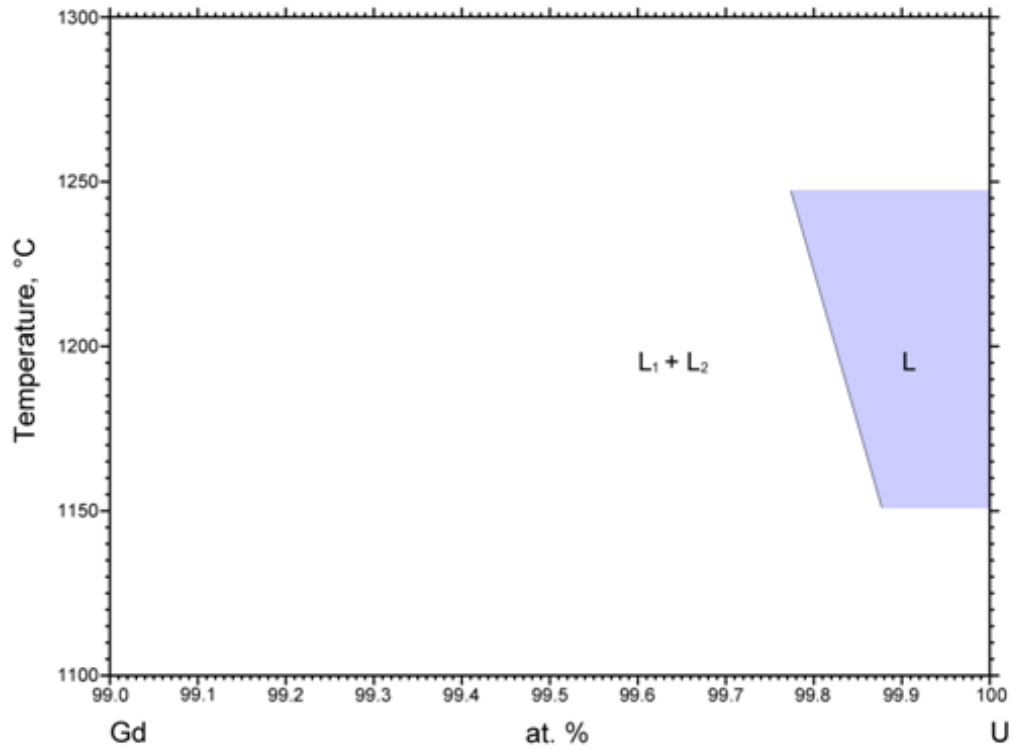


Figura 19: Diagrama de fase do sistema U-Gd. [30]

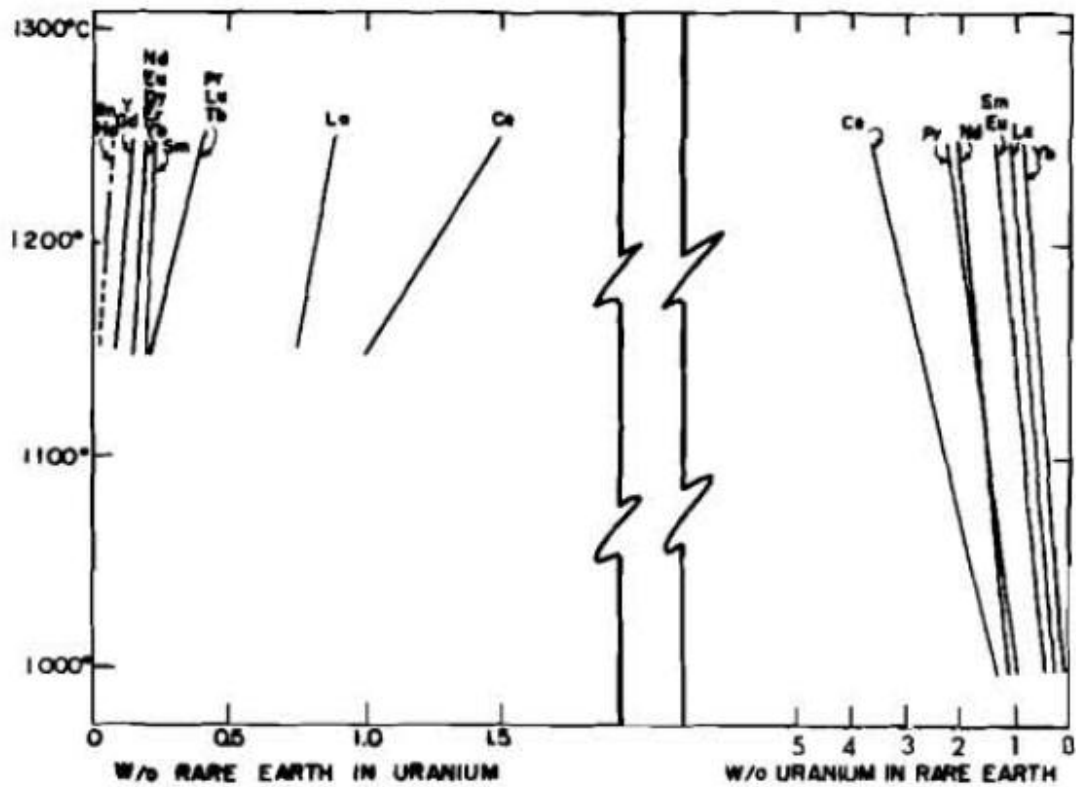
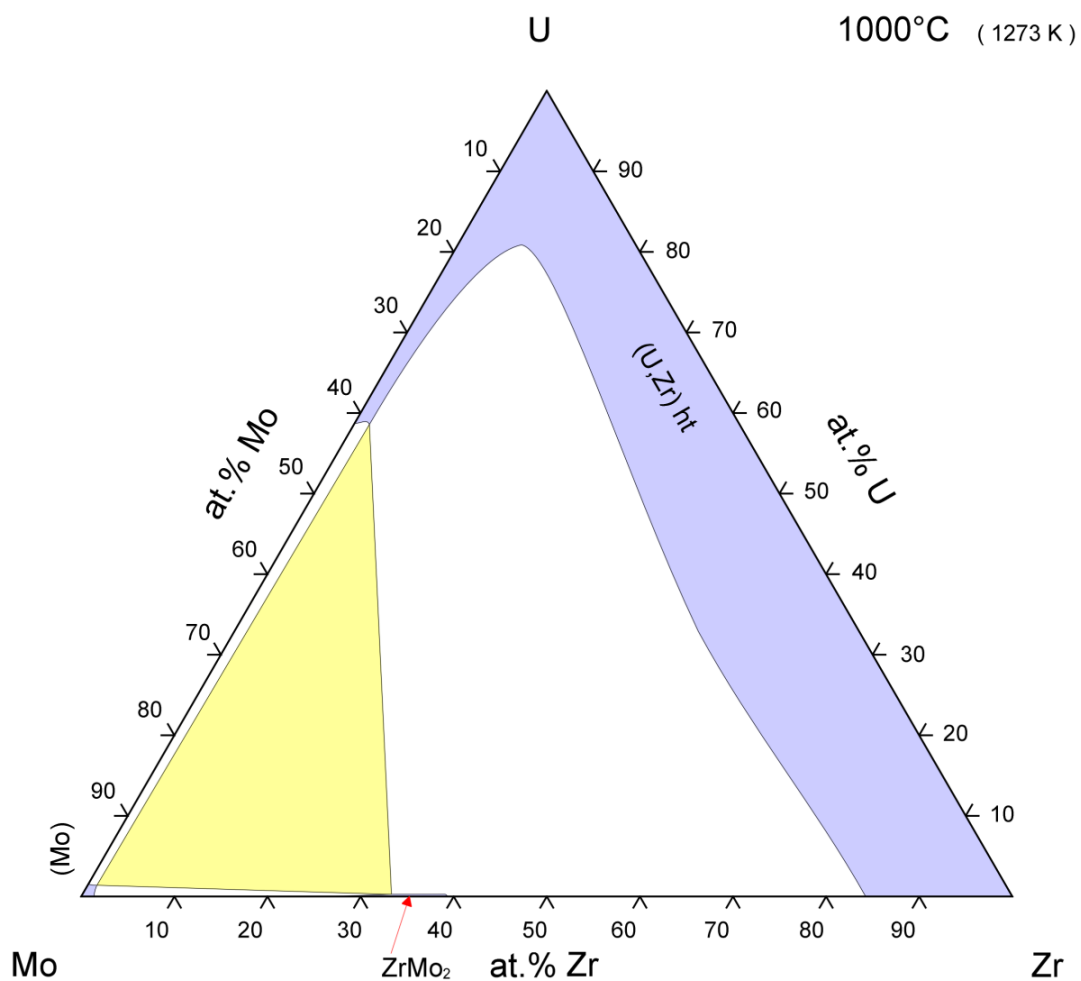


Figura 20: As solubilidades mútuas de urânio e dos metais de terras raras. [34]

### 2.7.4 Liga Urânio-Zircônio-Molibdênio (U-Zr-Mo)

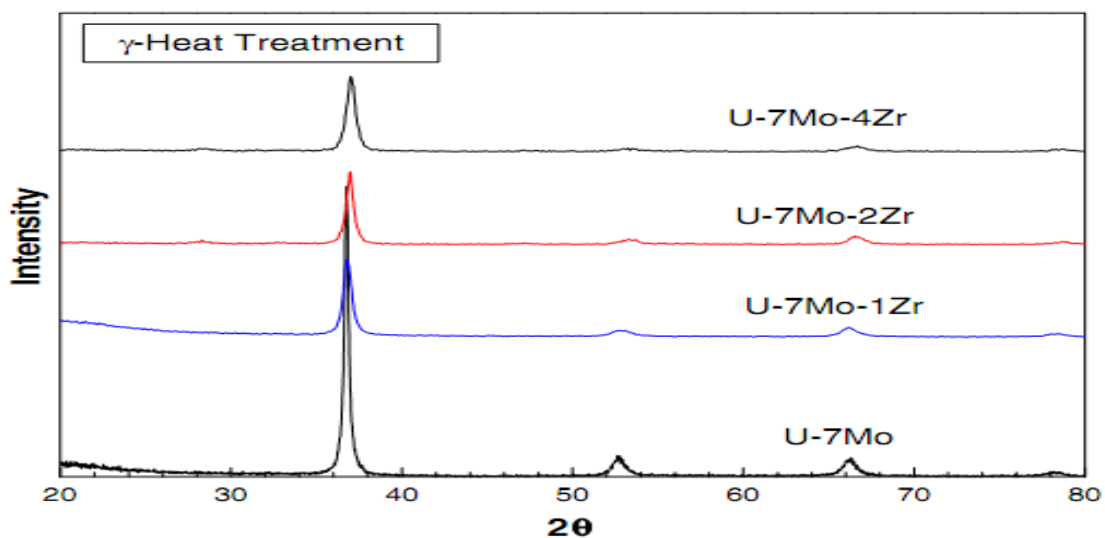
O sistema ternário U-Zr-Mo começou a ser estudado no início da década de 60 e, até hoje, o único trabalho sobre o diagrama de fases reportado na literatura é de autoria de *O.S. Ivanov* e *G. N. Bagrov*. [35] Os autores estudaram o sistema U-Zr-Mo numa ampla faixa de temperatura (500 – 1000 °C), propondo diagramas de fase para diferentes temperaturas. O diagrama de fase do sistema U-Zr-Mo, à temperatura de 1000 °C, é apresentado na Fig. 21. No apêndice A encontram-se os demais (i.e., para outras temperaturas) diagramas do sistema U-Zr-Mo.



**Figura 21:** Diagrama de fase do sistema U-Zr-Mo, obtido em 1000 °C. [35]

No diagrama proposto por *Ivanov e Bagrov* à temperatura de 1000 °C existem três fases, identificadas como  $\gamma$ -Mo,  $\gamma$ -(U, Zr) - ambas de estrutura cúbica de corpo centrado - e a fase  $\epsilon$ , de estequiometria ideal  $ZrMo_2$ . Esta última, também de estrutura cúbica, mas com grupo espacial diferente da fase  $\gamma$ . Os autores propõem a existência de outras fases para o sistema U-Zr-Mo, presentes nos diagramas das temperaturas inferiores à 1000 °C, apresentados no Apêndice A.

Caracterizações do sistema ternário U-Zr-Mo foram reportadas também por outros pesquisadores. Um dos trabalhos de maior importância é o trabalho de *Park et.al*, que publicaram resultados de difratometria para ligas desse sistema. Os autores prepararam em forno de indução amostras de composição  $\gamma$ -U-7Mo- $x$ Zr (onde  $x = 0, 1, 2, 4$  wt.%), fixando a porcentagem em peso de molibdênio (7 wt.%). Após a fusão, foi aplicado um tratamento térmico à temperatura de 950 °C, em vácuo, por 24 h. Na sequência, as amostras foram resfriadas em água para estabilizar a fase  $\gamma$ -U. As ligas consistem de uma fase  $\gamma$ -U, que se forma independentemente do teor de Zr, como revelam os difratogramas da Fig. 22. [36]



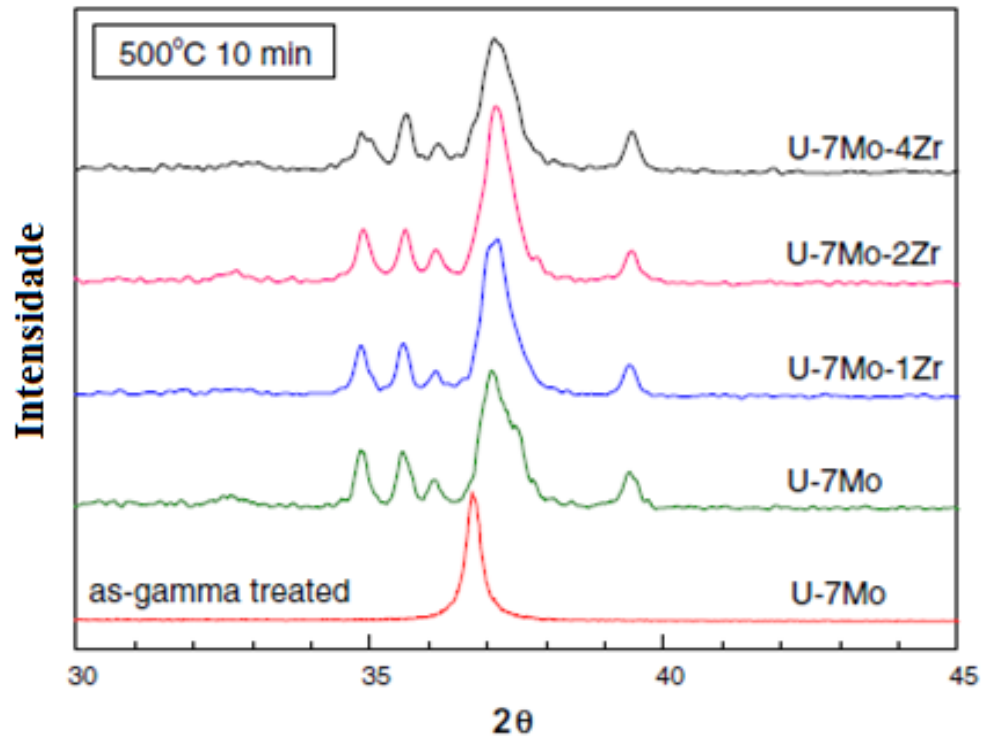
**Figura 22:** Padrões de difração de raios X para ligas  $\gamma$ -U-7Mo- $x$ Zr. [36]

Ainda segundo os autores, a fase  $\gamma$  da liga U-7Mo- $x$ Zr re-tratada à 500 °C é transformada em uma mistura das fases  $\alpha$ -U e  $\gamma'$ -U<sub>2</sub>Mo, que é a composição da fase de equilíbrio em temperatura inferior a ~600 °C para uma liga de composição U – 7 at.%Mo. Park *et. al.* observaram que, mesmo com 10 min de um recozimento a 500 °C, as ligas de U-7Mo- $x$ Zr mostram praticamente os mesmos padrões de difração das ligas transformadas de U-Mo, como mostrado na Fig. 23 (a). Isto significa que a fase  $\gamma$ -U-7Mo decompõe-se a esta temperatura tão rápido, que a adição de Zr não influencia a etapa inicial da decomposição. [36]

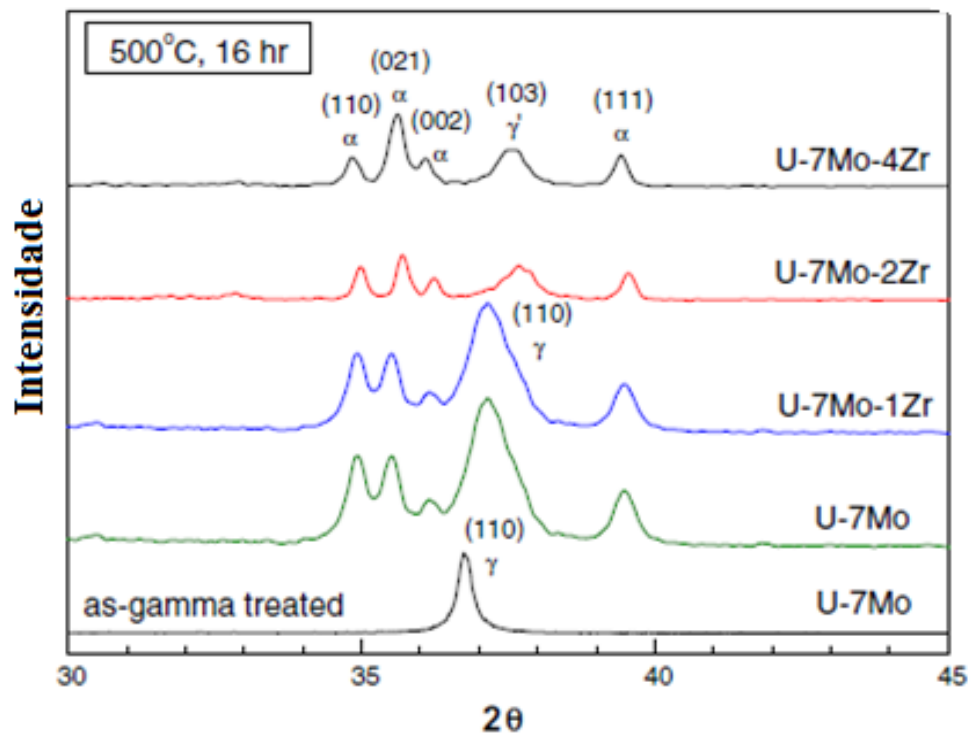
Sabe-se que a liga U-Mo tem um maior grau de estabilidade térmica do que a liga U-Zr e que o efeito da adição de Zr na fase  $\gamma$ -U-Mo é o de diminuir a estabilidade de fase  $\gamma$ -U-Mo das ligas. [32] Isto foi observado quando as ligas U-Mo foram submetidas há um tempo de recozimento maior (Fig. 23 (b)), no qual existem picos distintos de difração para os planos (103) da fase  $\gamma'$  das amostras de composição U-7Mo-2Zr e U-7Mo-4Zr recozidos durante 16 h. [36] Assim, Park *et. al.* confirmaram que a adição de Zr à liga U-7Mo, geralmente reduz, a estabilidade da fase  $\gamma$  e aumenta a taxa de transformação da fase  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$  com o aumento da concentração de Zr.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fase  $\gamma$  decomposta depois de um recozimento (48 h), são mostradas na Fig. 24. As microestruturas transformadas de U-7Mo-2Zr e U-7Mo-4Zr são finas demais para identificar a evolução das fases. [36]



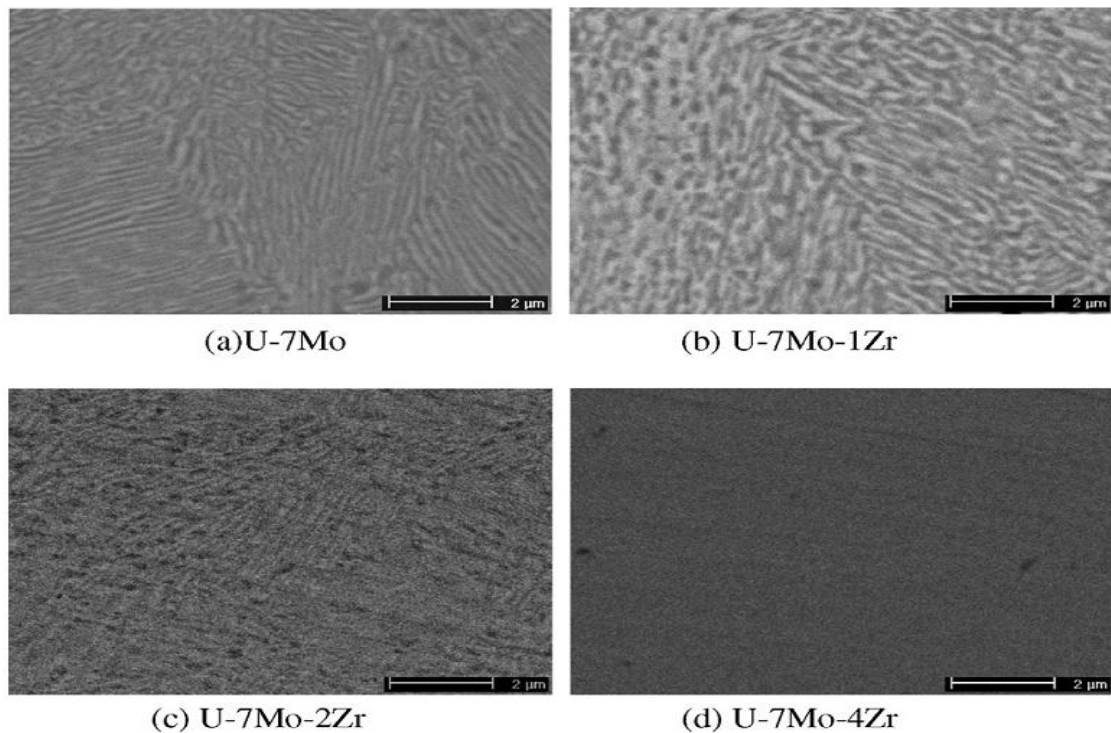


(a) Recozido por 10 min



(b) Recozido por 16 h

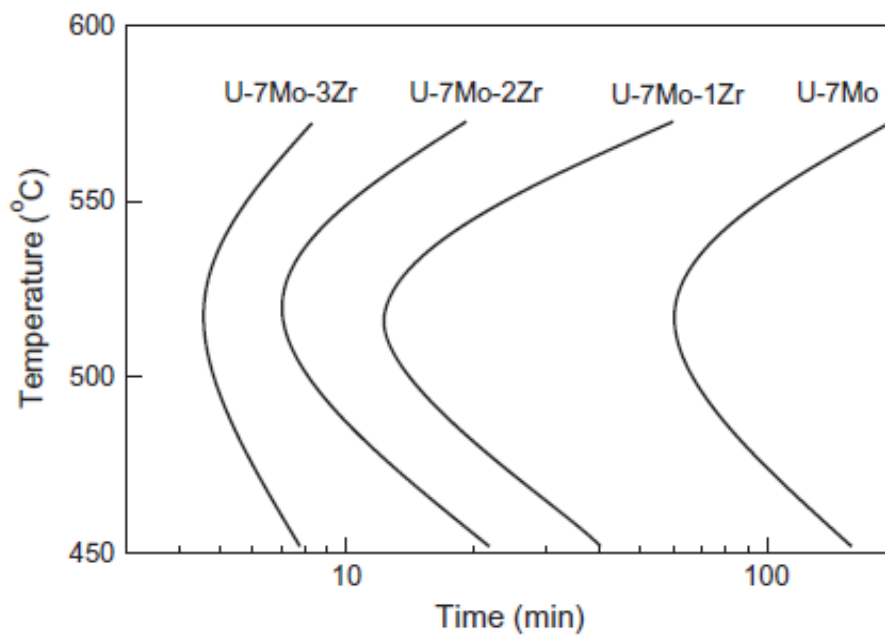
**Figura 23:** Padrões de difração de raios X mostrando a transformação da fase  $\gamma$ -U-7Mo- $x$ Zr recozida a 500 °C. [36]



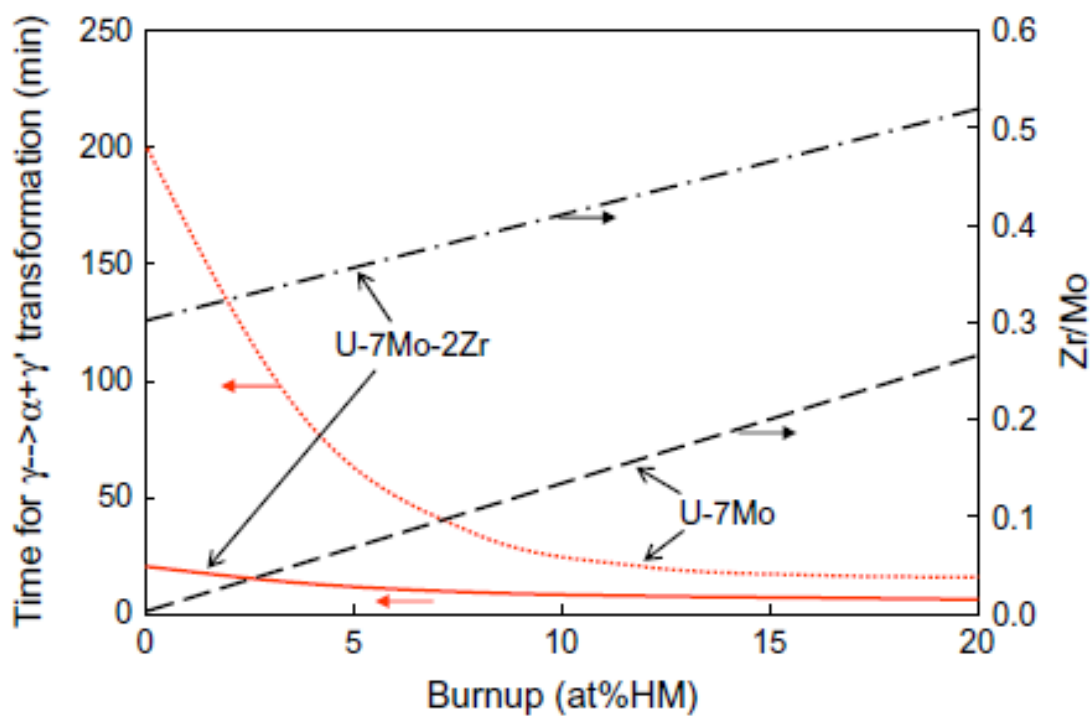
**Figura 24:** As imagens de MEV das ligas U-7Mo-xZr após um recozimento a 500 °C durante 48 h. [36]

Em outro trabalho sobre ligas U-Zr-Mo, Kim *et. al.* também observaram que a adição de zircônio (Zr) reduz o poder de estabilização da fase  $\gamma$  no sistema (U, Mo), formando a fase  $ZrMo_2$ . Este efeito é mostrado nos diagramas TTT na Fig. 25 e pode ser expresso em termo da razão entre os átomos de Zr/Mo na liga. [37]

Devido ao maior rendimento do Zr na fissão em comparação com o Mo, esta razão aumenta com a taxa de queima do combustível. Este fato é apresentado na Fig. 26 para os sistemas U-Mo e U-Mo-2Zr, juntamente com o tempo de transformação da fase  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$  derivado do diagrama TTT, mostrado na Fig. 25. As curvas TTT não se estendem para as temperaturas mais baixas que prevalecem na irradiação, e não incluem os efeitos de estabilização da alta taxa de fissão do combustível. No entanto, elas ilustram o efeito drástico da razão de Zr/Mo na metaestabilidade da liga U-Mo. [37]



**Figura 25:** Efeito das adições de Zr na liga U-7Mo em uma transformação isotérmica. A fase  $\gamma$  é estável no lado esquerdo de cada curva, enquanto a fase  $\alpha + \gamma'$  é estável no lado direito. [37]



**Figura 26:** Variação da razão Zr/Mo como uma função da queima e tempo de transformação de  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$  para as ligas U-7Mo e U-7Mo-2Zr à 450 °C. [37]

## 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Preparação das Amostras

#### 3.1.1 Fusão das Ligas U-Zr-Mo e U-Zr-Gd

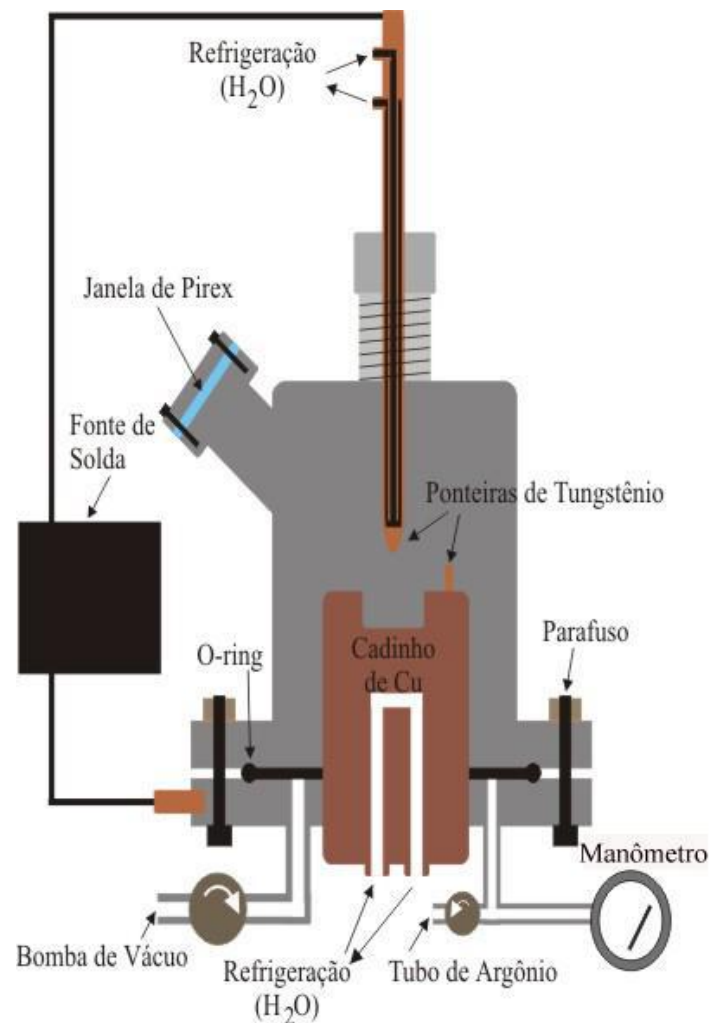
Para a produção das ligas U-Zr-Mo, utilizou-se esponja<sup>3</sup> de zircônio - nuclearmente puro, existente no Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do CTM-ARAMAR - SP, “slugs” de molibdênio de alta pureza (99,95%) - adquirido comercialmente (marca *Alfa Aesar*) – e urânio metálico, na forma de lâminas, cortadas a partir de um tarugo fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Para as ligas U-Zr-Gd, foram utilizados os mesmos precursores citados anteriormente e o gadolínio metálico de alta pureza (99,9%) foi adquirido comercialmente (marca *Aldrich*).

O processo de fusão das ligas U-Zr-Mo e U-Zr-Gd foi dividido em duas etapas. Primeiramente, fundiu-se separadamente os elementos não-radioativos das ligas em um forno a arco (pertencente ao laboratório de Materiais Especiais do DFI/UEM, mostrado na Fig. 27), obtendo-se “pré-ligas” (ou liga básica) de Zr-Mo e Zr-Gd. Antes de cada fusão foram feitas três purgas consecutivas (i.e., com vácuo de  $\sim 10^{-1}$  mbar no interior do forno, seguindo-se admissão e fluxo de argônio). A segunda etapa consistiu da fusão das “pré-ligas” com as lâminas de urânio, também no forno a arco. Imediatamente antes da fusão, as lâminas de urânio metálico foram decapadas em solução de ácido nítrico, para retirada de uma fina camada óxida na superfície, para garantir a homogeneidade

---

<sup>3</sup> Zircônio esponja é o produto final obtido a partir da reação química de redução do tetracloreto de zircônio com o magnésio metálico e recebe este nome devido a sua aparência característica.

das ligas ternárias fundidas, foram realizadas 2 fusões em cada liga, ou seja, fusão e refusão da liga.



**Figura 27:** Esquema do forno a arco existente no Laboratório de preparação de amostras do grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM.

As composições das “pré-ligas” e ligas preparadas e a quantidade de cada elemento estão listadas na Tabela 5. As ligas sintetizadas através de fusão a arco neste trabalho irão abranger uma faixa de concentração de urânio não ultrapassando o valor de 65 at.% em peso na composição final da liga ternária U-Zr-Mo. As ligas como-

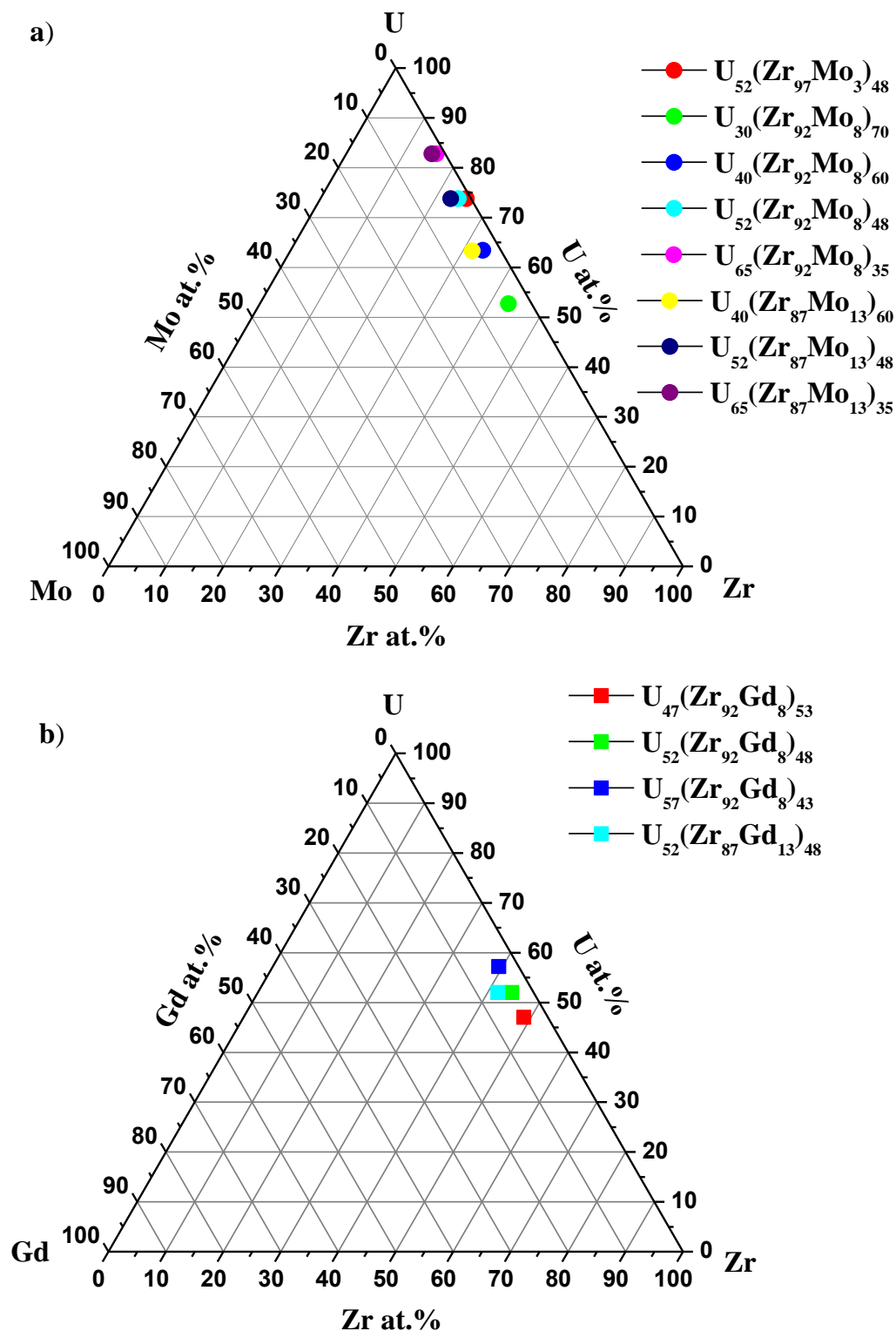
fundidas serão identificadas nos Capítulos que seguem com a abreviação “CF”, posposta à fórmula.

**Tabela 5:** Massa das “pré-ligas” e ligas ternárias fundidas dos sistemas U-Zr-Mo e U-Zr-Gd.

Pré-liga	Composição da Liga	Massa das “Pré-liga” (g)	Massa de Urânio (g)	Tratamento Térmico?
-	$U_{40}Zr_{60}$	6,87	9,71	Não
	$U_{52}Zr_{48}$	4,67	5,04	Não
$Zr_{97}Mo_3$	$U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$	10,58	11,44	Sim
$Zr_{92}Mo_8$	$U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$	12,61	5,60	Sim
	$U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$	12,57	8,38	Sim
	$U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$	12,56	13,60	Sim
	$U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$	6,30	11,69	Sim
$Zr_{87}Mo_{13}$	$U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$	7,70	5,10	Sim
	$U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$	7,70	8,34	Sim
	$U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$	3,70	6,80	Sim
$Zr_{92}Gd_8$	$U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53}$	6,50	5,70	Não
	$U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48}$	5,77	5,80	Não
	$U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_{43}$	3,80	5,00	Não
$Zr_{87}Gd_{13}$	$U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$	5,80	6,30	Não

Na Fig. 28 são apresentados os diagramas ternários dos sistemas U-Zr-Mo e U-Zr-Gd, com as composições nominais das ligas sintetizadas nesta tese. No diagrama de fases da Fig. 28.a é possível notar que todas as ligas sintetizadas encontram-se na região correspondente a fase  $\gamma$ -(U, Zr, Mo), de acordo com o diagrama proposto por *Ivanov* e

Bagrov. [33] Já o diagrama de fases ternário do sistema U-Zr-Gd (Fig 28.b) é proposto de forma pioneira neste trabalho de doutoramento.



**Figura 28:** Diagramas de fases ternário dos sistemas U-Zr-Mo (a) e U-Zr-Gd (b).

### 3.1.2 Tratamento Térmico

Após a fusão, cada amostra foi dividida em duas partes. Uma parte de cada amostra como-fundida (aproximadamente metade de cada botão) foi colocada em ampola de quartzo, sob atmosfera de argônio de alta pureza (99,999%) para ser tratada termicamente. Para tal, utilizou-se o sistema para tratamento térmico em atmosfera controlada, mostrado na Fig. 29.

Inicialmente, uma bomba de vácuo (primária) foi usada para retirar o ar das ampolas de quartzo onde, no momento do encapsulamento, introduziu-se argônio (pressão: 300 m torr). Com o emprego de um maçarico, o tubo foi, finalmente, “estrangulado” com o objetivo de evitar a oxidação da amostra durante o tratamento térmico. Após o encapsulamento, as ampolas contendo as amostras foram colocadas em um forno resistivo tubular, que foi aquecido até 950 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. Naquele patamar de temperatura foi mantido por 15 h.

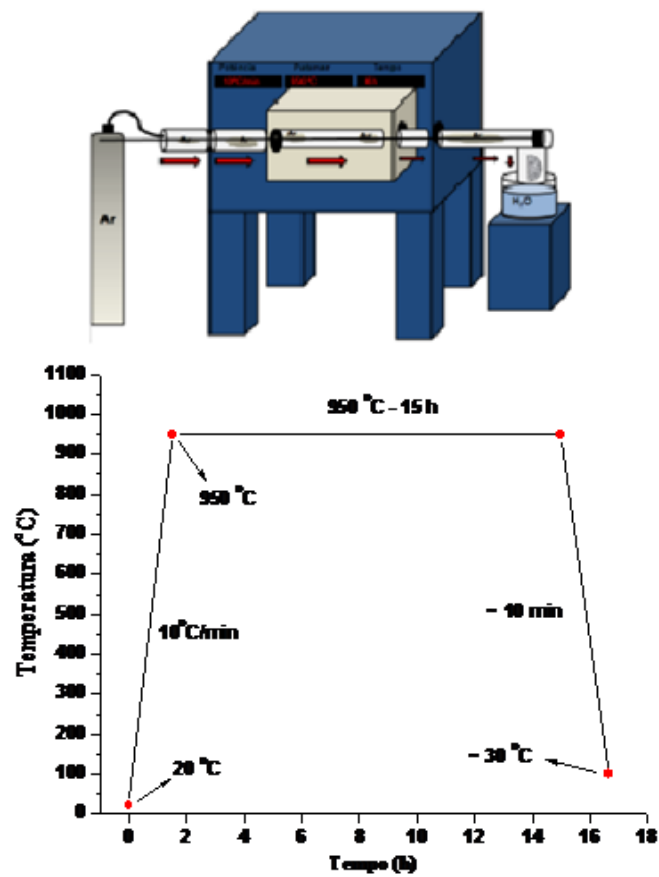
Terminado o tratamento térmico, as ampolas foram resfriadas imediatamente em água à temperatura ambiente e, depois de um tempo (~ 10 min.), foram quebradas e as amostras “recuperadas”. A Fig. 30 representa esquematicamente o sistema de todo o tratamento térmico empregado.

As ligas submetidas ao tratamento térmico serão identificadas nos Capítulos que seguem com a abreviação “**TT**”, posposta à fórmula.





**Figura 29:** Sistema de encapsulamento.



**Figura 30:** Curva de temperatura esquemática do tratamento térmico aplicado.

### **3.1.3 Preparação Metalográfica**

As ligas de U-Zr-Mo e U-Zr-Gd como-fundidas foram seccionadas em uma cortadeira de precisão (ISOMET2000), com disco de corte abrasivo de alumina, através de cortes em seção transversal, primeiramente dividindo os botões ao meio. Da metade de cada botão foram, ainda, cortadas lâminas de aproximadamente 0,8 mm de espessura. A seguir, uma das superfícies de cada lâmina foi lixada, em lixadeira manual com lixas de carbetto de silício (SiC), sequencialmente com diferentes granulometrias (100, 200, 400, 600, 1000 e 2400  $\mu\text{m}$ ), para análises por difração de raios X. A outra metade do botão foi embutida a quente (150 °C), empregando-se material do tipo baquelite, e a superfície do material embutido também foi lixada com as mesmas granulometrias descritas anteriormente. Um polimento subsequente foi realizado em uma politriz, utilizando pasta de diamante (6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ ) sobre um pano de polimento, para as análises de microscopia óptica (MO).

## **3.2 Caracterização das Amostras**

### **3.2.1 Caracterização Química**

Os metais precursores (i.e., urânio e zircônio) foram caracterizados quimicamente no LABMAT, pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado e espectrometria de fluorescência de RX.

### 3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As ligas como-fundidas e tratadas termicamente foram caracterizadas por DRX, à temperatura ambiente. Todas as medidas foram realizadas em um difratômetro automático convencional (marca SHIMADZU, modelo XRD6000), pertencente ao Centro Tecnológico da Marinha – ARAMAR, disponível na Divisão de Caracterização Física do LABMAT, nas medidas utilizou-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com o tubo operando a 40 mA e 40 kV, como condições de corrente de filamento e tensão, respectivamente. O intervalo angular dos espectros de difração tomados foi  $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , ordinariamente com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de acumulação de contagens de 1,2 s.

A Tabela 6 apresenta algumas especificações das fases eventualmente identificadas neste trabalho, como extraídas do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), para análise e comparação com os resultados difratométricos experimentais.

**Tabela 6:** Especificações sobre as fases identificadas e/ou discutidas no presente trabalho e as respectivas fichas do ICDD.

Fases	Fórmula Química	Estrutura	Número da Ficha
$\alpha$ -U	U	Ortorrômbica	065-2477
$\beta$ -U	U	Tetragonal	089-4914
$\gamma$ -U	U	CCC	065-4034
$\alpha$ -Zr	Zr	HC	065-3366
$\gamma$ -Mo	Mo	CCC	089-5156
$\alpha$ -Gd	Gd	HC	065-1869
Óxido de Urânio	UO <sub>2</sub>	CFC	041-1422
Urânio-Zircônio ( $\delta$ )	UZr <sub>2</sub>	HC	034-0696
Molibdênio-Zircônio ( $\gamma'$ )	Mo <sub>2</sub> Zr	CFC	065-5744
Óxido Zircônio-Gadolínio	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CFC	080-0471

### 3.2.3 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Para as ligas do sistema U-Zr-Gd, medidas de espectroscopia Mössbauer utilizando a sonda nuclear  $^{155}\text{Gd}$  foram realizadas, utilizando um criostato a Hélio de ciclo fechado (marca *ARS* - modelo *DE204PF* / mostrado na Fig.31), na temperatura de 8 K. Nestas análises, foram utilizados os raios  $\gamma$  com energia de 86,5 keV, do isótopo  $^{155}\text{Gd}$ , emitido por uma fonte radioativa de  $^{155}\text{Eu}/\text{Pd}_3$ , também resfriada a 8 K, existente no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DFI/Universidade Estadual de Maringá. Para detecção dos raios  $\gamma$  foi utilizado um detector de estado sólido (marca *CANBERRA* – modelo *GL0510*) e um pré-amplificador apropriado (marca *CANBERRA* – modelo *2101/N*).

O ajuste numérico dos dados foi realizado com o programa comercial *NORMOS*, que roda em ambiente *DOS* e aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados. Neste aplicativo, cada sítio é representado por um subespectro individual e a soma de todos os subespectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total.



**Figura 31:** Criostato de ciclo fechado, utilizado nas medidas de Espectroscopia Mössbauer.

### **3.2.4 Microscopia Óptica (MO)**

As amostras deste trabalho foram observadas no microscópio óptico, após preparação metalográfica, como descrito anteriormente na seção 3.1.3. Utilizou-se um microscópio óptico da marca Zeiss, com analisador de imagem acoplado, pertencente ao CTM – ARAMAR, disponível na Divisão de Caracterização Física do LABMAT.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos Precursores

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises químicas do urânio e zircônio utilizados neste trabalho como precursores.

Elementos	Urânio
<b>B</b>	< 0,09 (ppm)
<b>Mg</b>	10,04 + 0,01 (ppm)
<b>Al</b>	4745,90 + 41,50(ppm)
<b>Cr</b>	13,76 + 0,39 (ppm)
<b>Mn</b>	136,36 + 1,31 (ppm)
<b>Fe</b>	161,87 + 4,81 (ppm)
<b>Co</b>	< 0,01 (ppm)
<b>Ni</b>	12,50 + 0,38 (ppm)
<b>Cu</b>	13,79 + 2,66 (ppm)
<b>Zn</b>	5,40 + 0,72 (ppm)
<b>Ag</b>	< 0,01 (ppm)
<b>Si</b>	20,97 + 0,12 (ppm)
<b>Ti</b>	4,15 + 0,05 (ppm)
<b>V</b>	< 0,01 (ppm)
<b>Mo</b>	< 0,08 (ppm)
<b>W</b>	< 0,06 (ppm)
<b>H</b>	1,42 + 0,18 (ppm)
<b>C</b>	0,035 + 0,001(%)
<b>N</b>	< 0,0001(%)
<b>O</b>	0,0015 + 0,0001(%)

**Tabela 7:** Impurezas e concentrações das mesmas, determinadas para o urânio e o zircônio precursores.

Elementos	Zircônio
<b>Zr</b>	99,67 (%)
<b>P</b>	0,31 (%)
<b>Si</b>	0,02 (%)

Na tabela nota-se que o elemento contaminante de maior percentagem presente no urânio é o alumínio (Al), em torno de 0,5 % e, no zircônio é o fósforo (P).

Na Figura 32 estão dispostos, individualmente, os difratogramas de raios X dos precursores usados na preparação das amostras. Posicionados verticalmente no difratograma da figura 32.a, estão barras coloridas (que também aparecerão em outros

difratogramas), que indicam as posições angulares,  $2\theta$ 's, de acordo com o banco de dados do ICDD, referentes aos picos de reflexão dos precursores ou fases presentes nas amostras caracterizadas. A altura das barras reflete a intensidade de cada pico, como indicado na respectiva ficha do ICDD. As fichas das fases citadas no texto estão listadas na Tabela 6 seção 3.2.2.

O difratograma da figura 32.a é respectivo ao urânio metálico como-fundido e indica a presença de duas fases majoritárias, a fase  $\alpha$ -U (estrutura ortorrômbica) e a fase  $\beta$ -U (estrutura tetragonal). Alguns picos de pequena intensidade são identificáveis na amostra e devem ser de óxidos de urânio, que se formam rapidamente na superfície da lâmina.

O difratograma da figura 32.b pertence ao zircônio metálico como-fundido e apresenta um único padrão, relativo à fase  $\alpha$ -Zr (estrutura hexagonal).

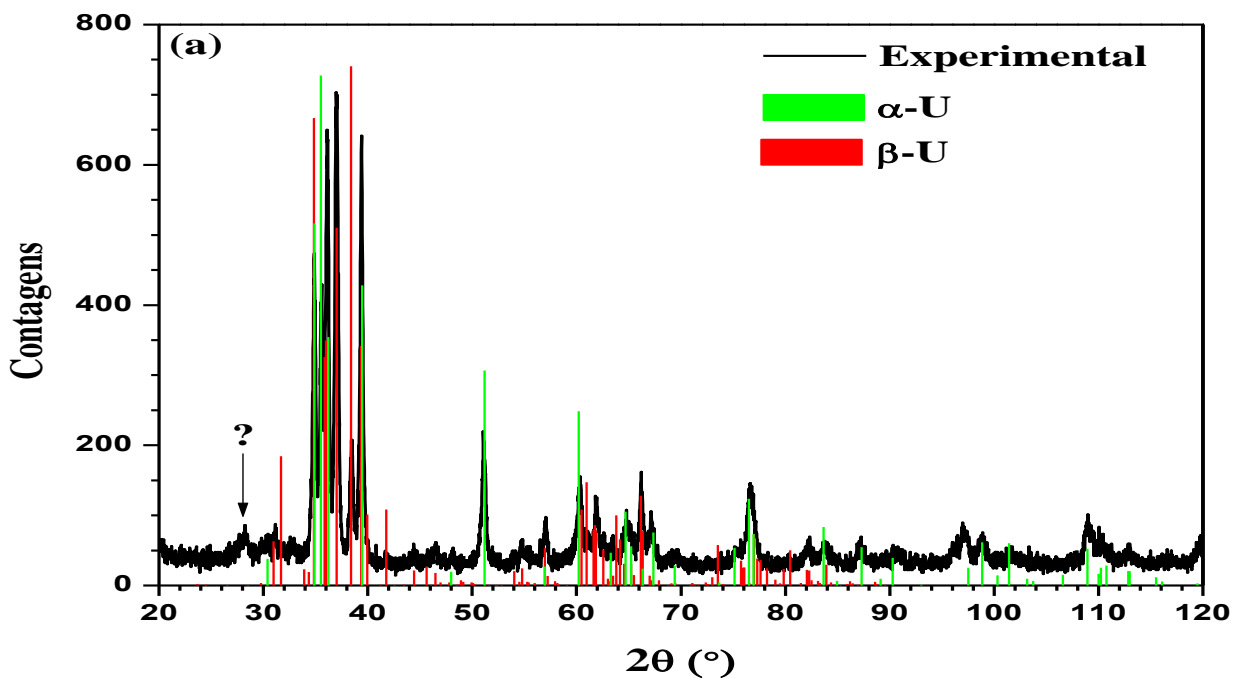
O difratograma da figura 32.c é do gadolínio metálico como-fundido e revela duas fases: uma, majoritária, que é a fase  $\alpha$ -Gd (estrutura hexagonal) e outra minoritária, que é a fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (cúbico), resultado de oxidação superficial da lâmina, ocorrida entre a preparação de superfície e a execução da medida. Os picos do óxido de gadolínio estão deslocados para a esquerda, quando comparado com a posição das respectivas barras.

No conjunto, os resultados da análise química e difratométrica revelam que os metais elementares possuem pequena fração de contaminantes, o que, em princípio, permite inferir que não influenciarão significativamente nas fases aqui estudadas e suas transformações.

Além disso, é notável as diferenças de intensidade de alguns picos experimentais e o constante nas fichas ICDD utilizadas na identificação das fases. Isto pode ser explicado pelo fato da amostra estar na forma de lâmina e não em pó, como tradicionalmente é utilizado nas medidas de DRX. As diferenças entre intensidades aqui

medidas e as publicadas nas fichas do ICDD serão percebidos (adiante) também nos difratogramas das ligas binárias e ternárias.

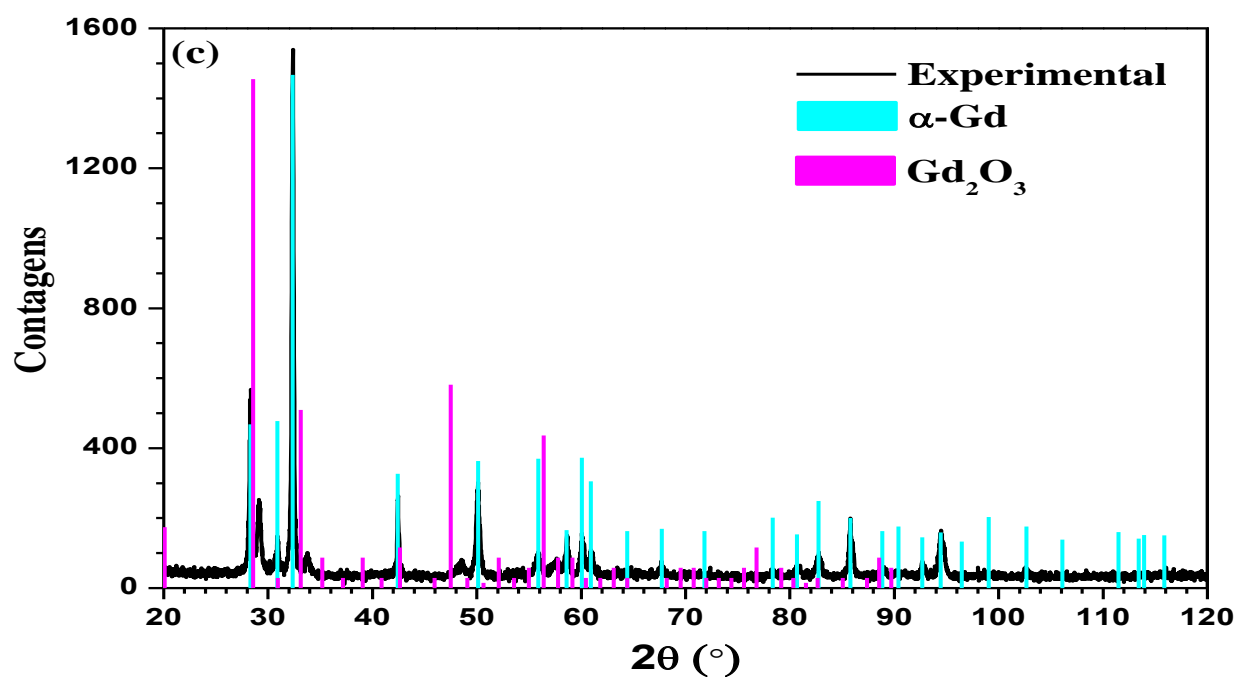
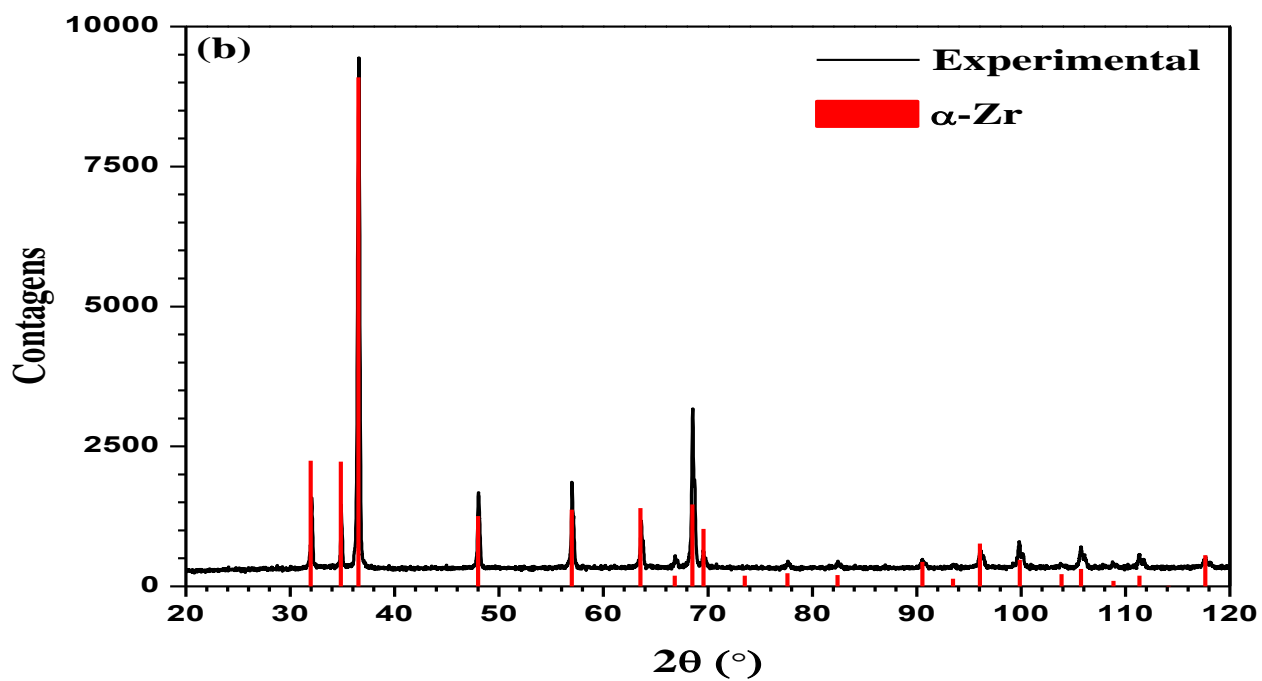
Na Figura 33 são apresentados os difratogramas para as ligas binárias  $U_{52}Zr_{48}$  e  $U_{40}Zr_{60}$  como-fundidas, indicando somente à formação da fase  $\delta$ - $UZr_2$ . Estes resultados de difração de raios X estão de acordo com qualquer dos diagramas de fases de equilíbrio propostos por Rough *et.al.* [21], Sheldon *et.al.* [22] ou Okamoto [23] e serão utilizados como padrão de comparação para as análises difratométricas posteriores, conduzidas para os sistemas ternários U-Zr-Mo e U-Zr-Gd.

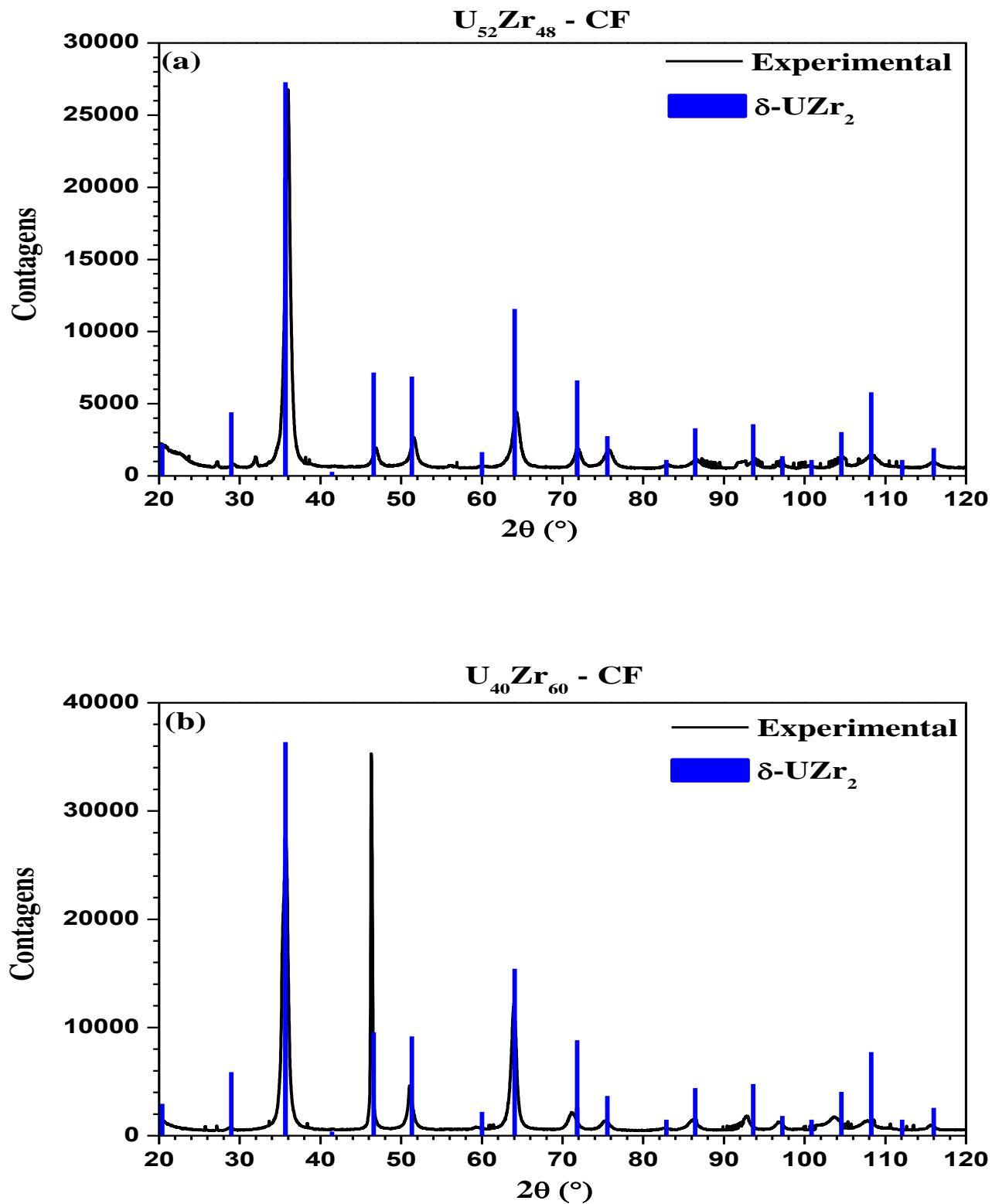


**Figura 32:** Padrões de difração para as amostras (lâminas) de urânio (a), zircônio (b) e gadolínio (c).



Continuação da Figura 32:



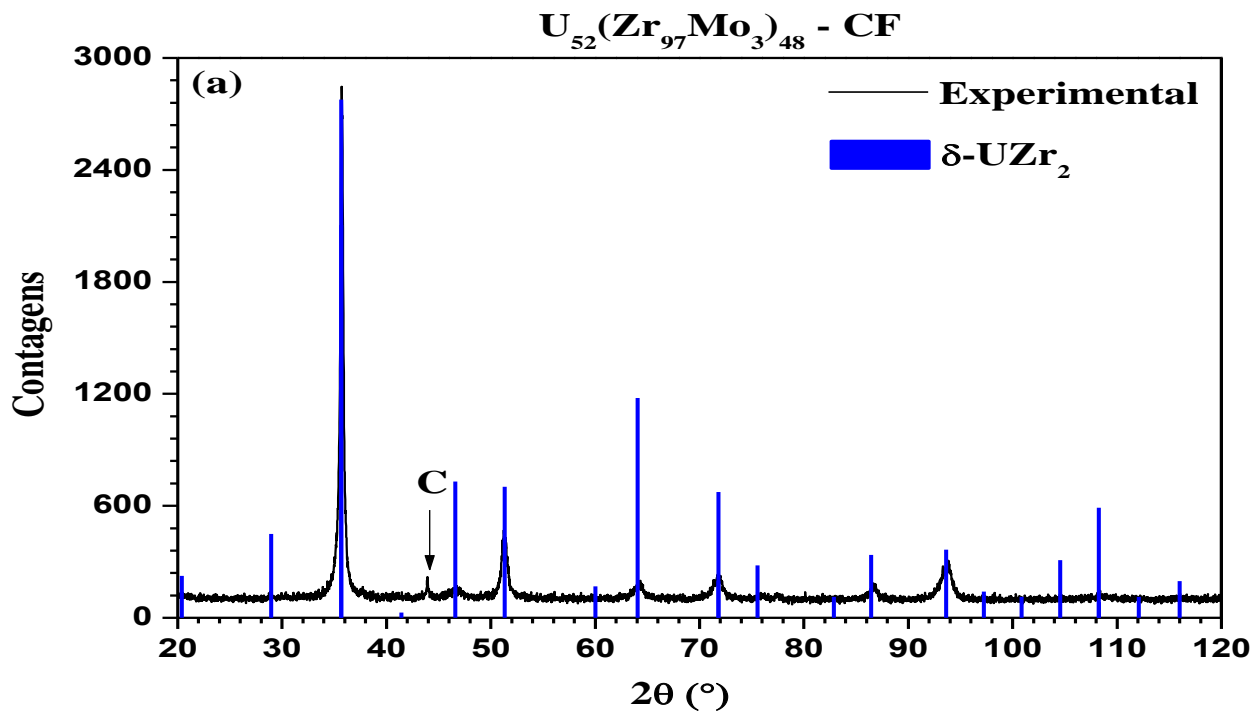


**Figura 33:** Padrões de difração para as ligas binárias  $U_{52}Zr_{48} - CF$  (a) e  $U_{40}Zr_{60} - CF$  (b).

## 4.2 Caracterização do Sistema U-Zr-Mo – Difração de Raios X

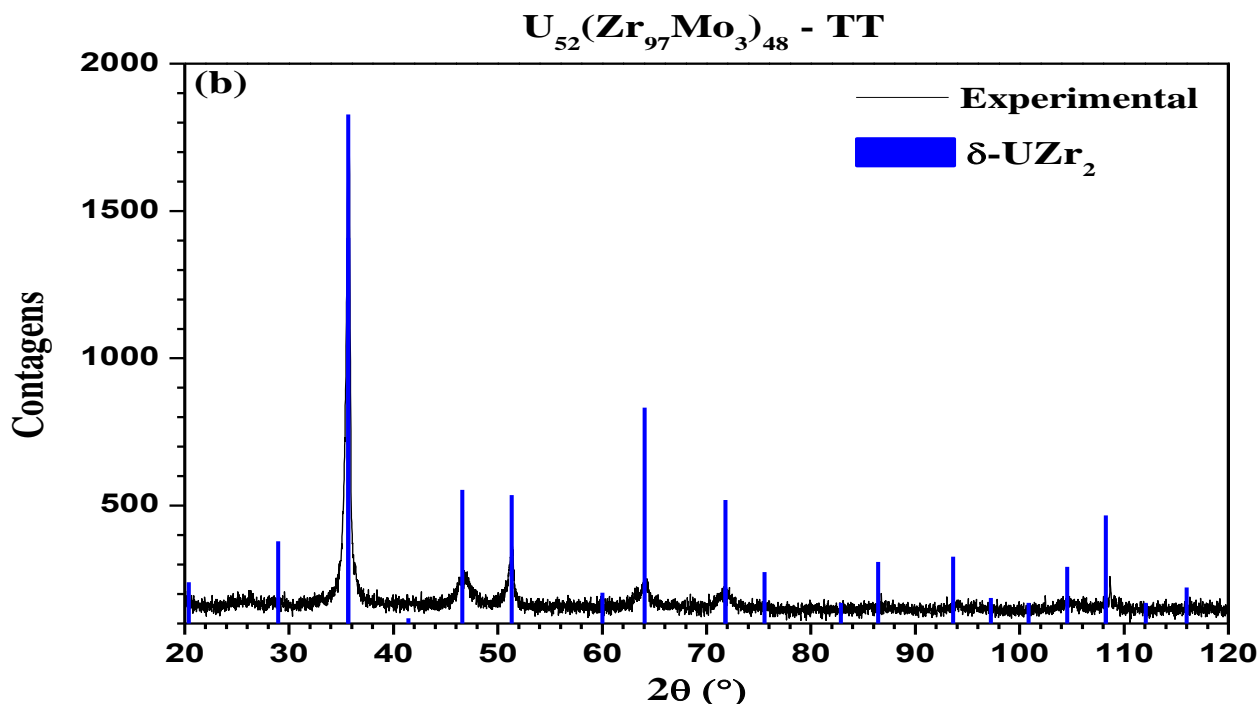
Os difratogramas das ligas de U-Zr-Mo serão apresentados em três grupos diferentes, i.e., de acordo com a liga básica de Zr-Mo ( $Zr_{97}Mo_3$ ,  $Zr_{92}Mo_8$  e  $Zr_{87}Mo_{13}$ ). Os resultados do primeiro grupo ( $Zr_{97}Mo_3$ ) são mostrados em primeiro lugar.

Os difratogramas da Figura 34 das amostras  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  - CF e  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  - TT, revelam a presença de uma única fase cristalina, a fase  $\delta$ -UZr<sub>2</sub>, isto é, a mesma estrutura resultante da fusão do sistema binário  $U_{52}Zr_{48}$ .



**Figura 34:** Padrões de difração de raios X para as amostras  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  - CF (a) e  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  - TT (b).

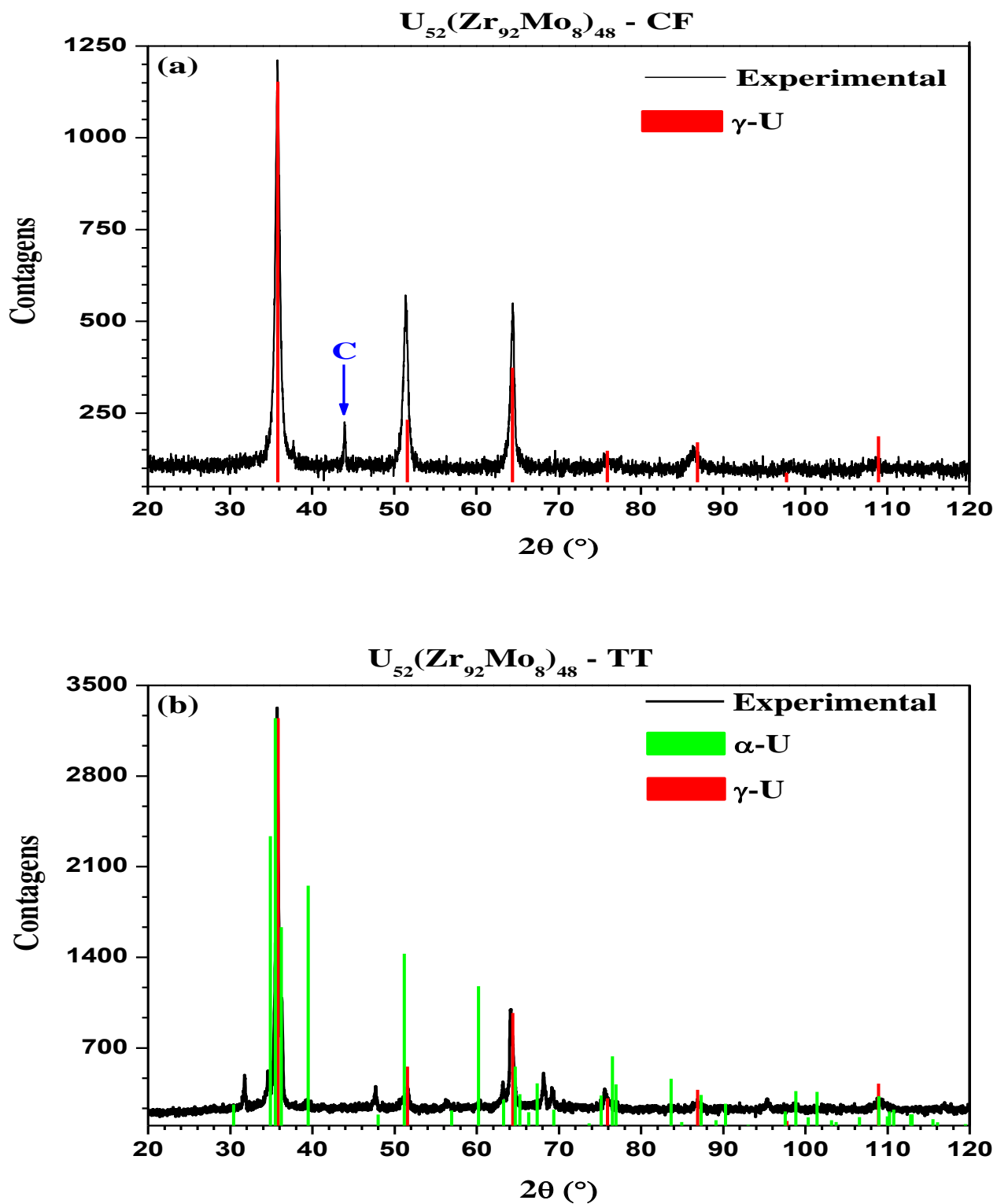
Continuação da Figura 34:



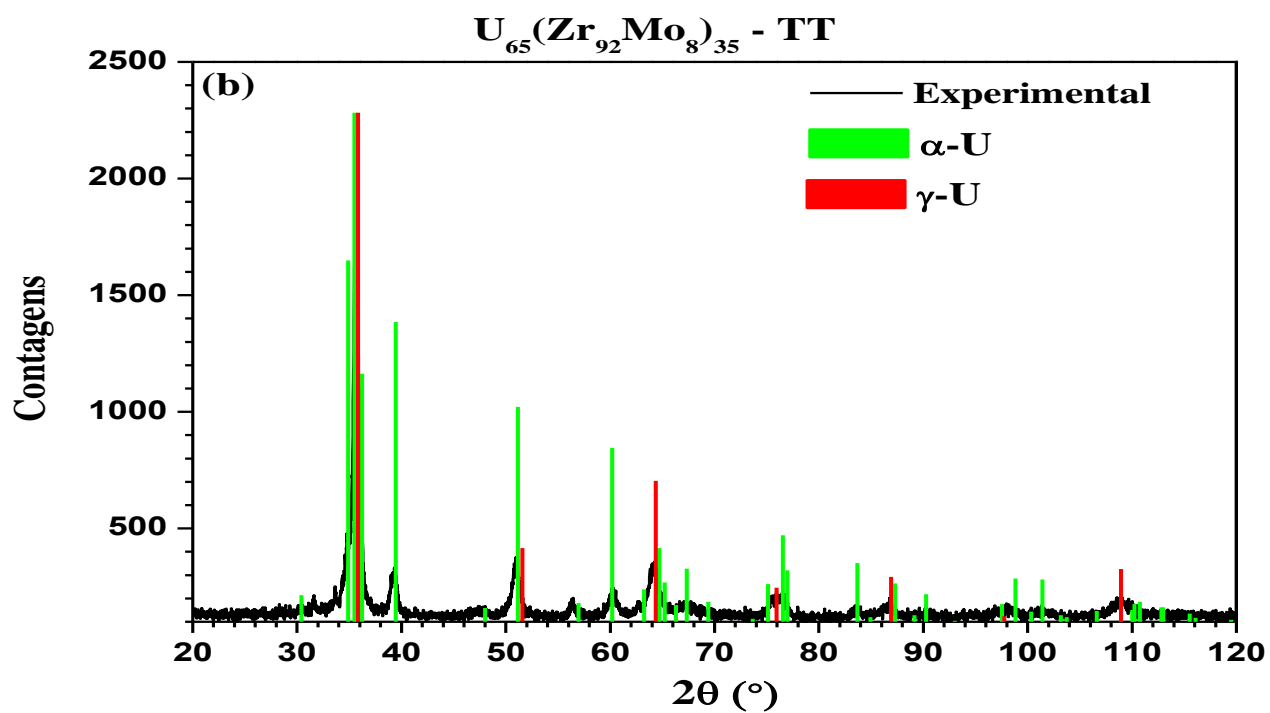
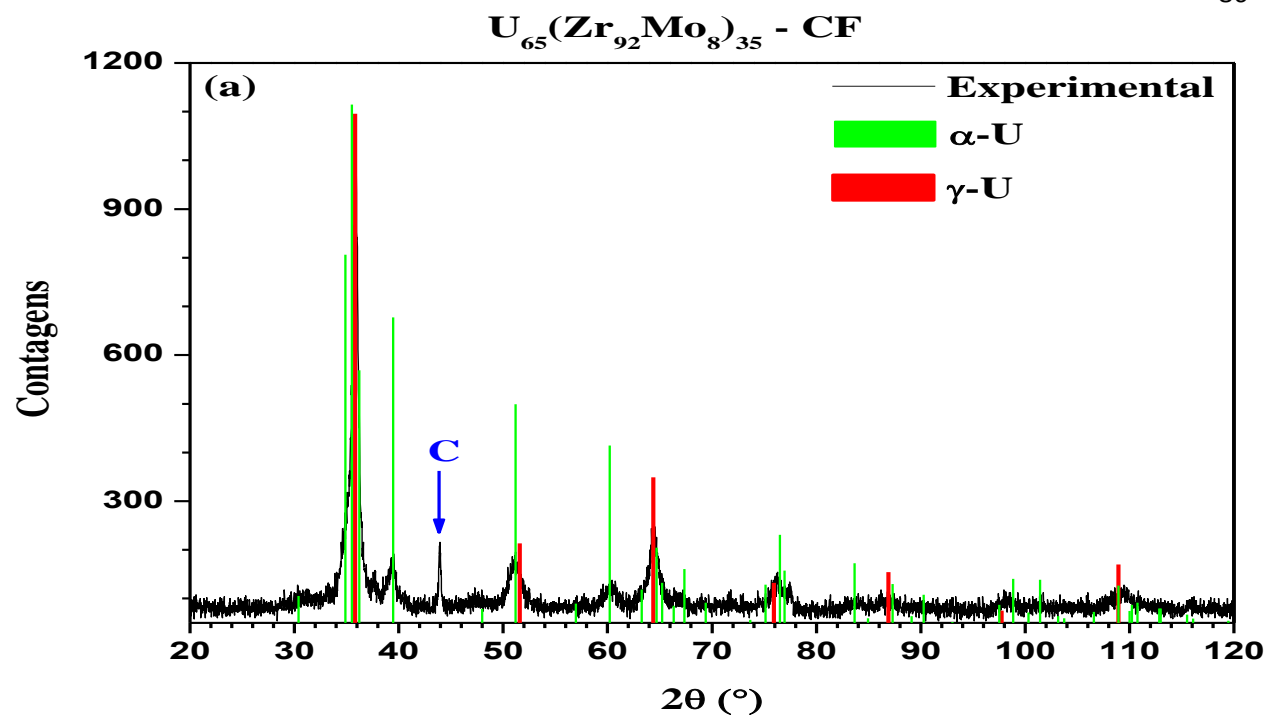
Diferentemente do caso anterior, os resultados para as amostras  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48} - CF$  e  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48} - TT$  indicam a formação da fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$ , única na liga como-fundida (Fig. 35.a), enquanto que na liga tratada aparecem duas fases: a fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$  e a fase  $\alpha-U(Zr, Mo)$ , como mostrado na Fig. 35.b.

Os difratogramas das amostras  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35} - CF$  e  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35} - TT$  - caso em que se mantém a liga básica e se aumenta o teor de urânio - são apresentados na Fig. 36 (a e b). A amostra como-fundida apresenta duas fases: a fase (majoritária)  $\alpha-U(Zr, Mo)$  e a fase (minoritária)  $\gamma-U(Zr, Mo)$ . Já a liga tratada indica três fases, sendo majoritária a  $\alpha-U(Zr, Mo)$  e minoritárias as fases  $\gamma-U(Zr, Mo)$  e  $\delta-UZr_2$ .

Revertendo para baixo a concentração de urânio, caso das amostras  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60} - CF$  e  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60} - TT$ , os difratogramas da Figura 37 (a e b) indicam somente a fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$ .

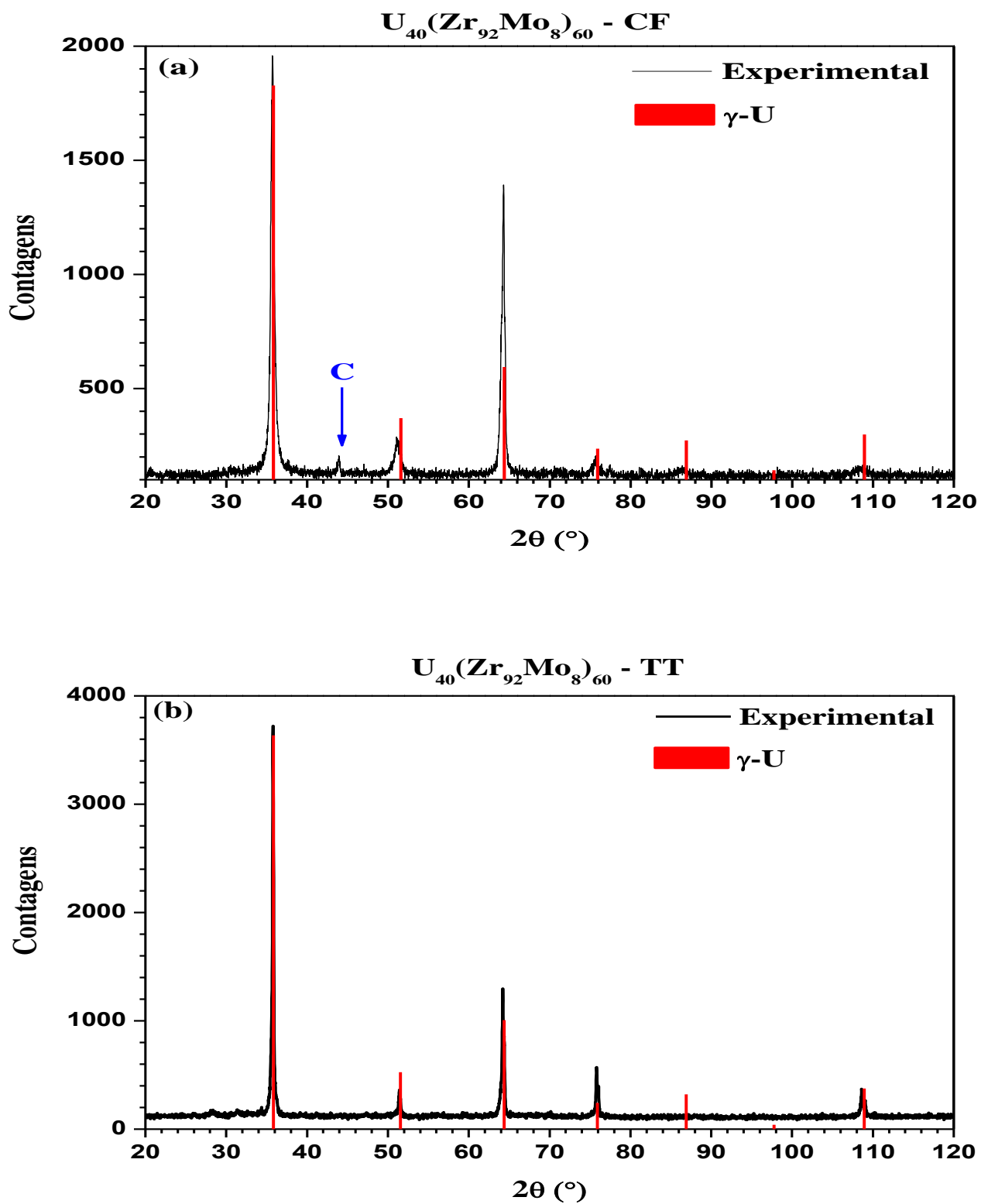


**Figura 35:** Padrões de difração para as amostras  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48} - CF$  (a) e  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48} - TT$  (b).



**Figura 36:** Padrões de difração das ligas  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35} - CF$  (a) e  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35} - TT$

(b).



**Figura 37:** Padrões de difração para as amostras  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$  - CF (a) e  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$  - TT (b).

Para as amostras de teor de urânio ainda menor - i.e.,  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  - CF e  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  - TT - o difratograma (Fig. 38.a) indica a presença de uma única estrutura cristalina, relativo à fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo), enquanto o difratograma da Fig. 38.b mostra duas fases:  $\gamma$ -U(Zr, Mo) e  $\delta$ -UZr<sub>2</sub>. Ou seja, na amostra submetida a tratamento térmico ocorreu a formação da fase  $\delta$ -UZr<sub>2</sub>, fato, este, que não ocorreu na amostra como-fundida.

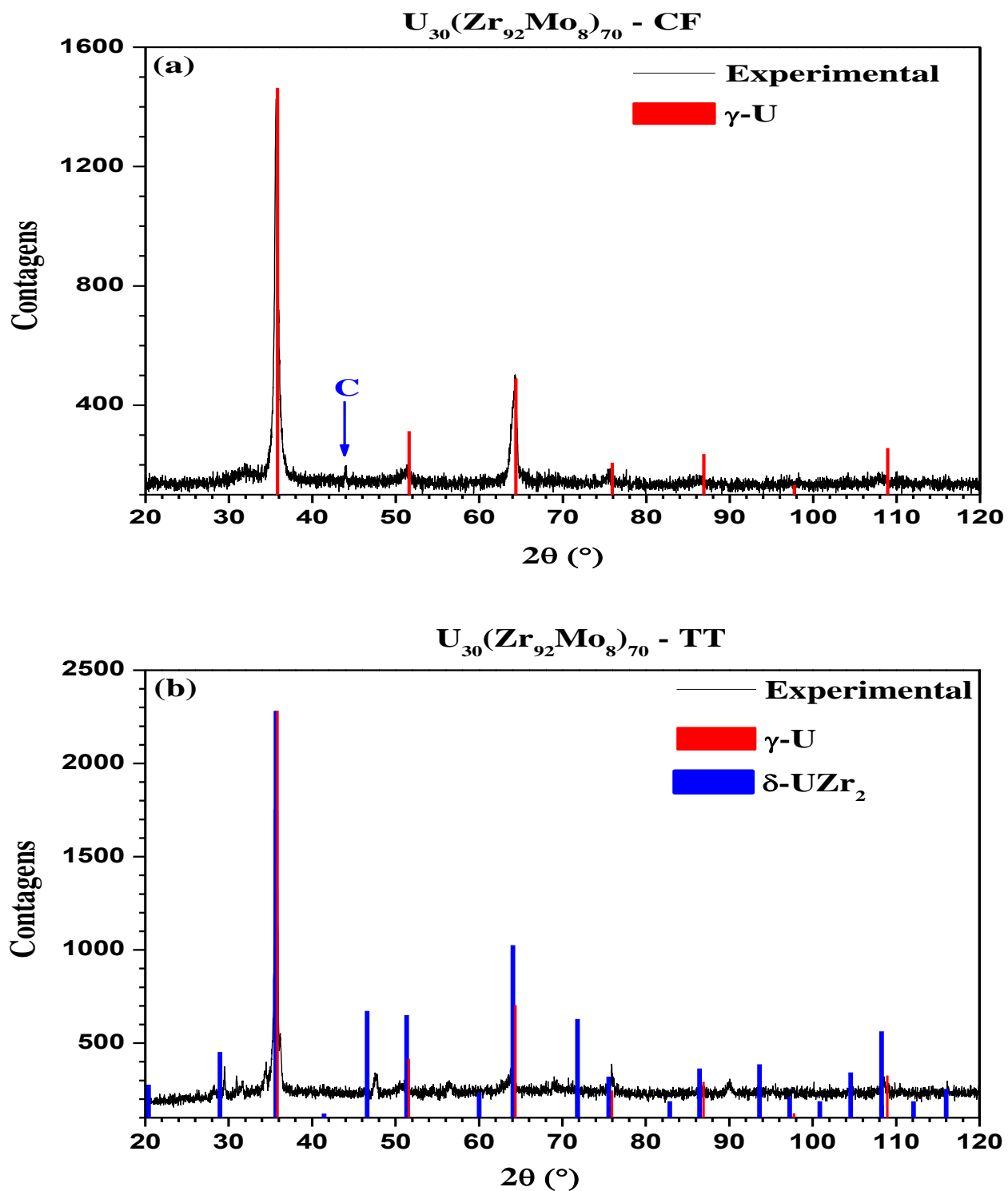
Ressalte-se que em todos os difratogramas das amostras como-fundidas é possível identificar ao menos um pico respectivo ao carbono (identificado pela letra C). Este traço de carbono deve ser resíduo do material usado no processo de polimento das superfícies das amostras caracterizadas.

Passando para a pré-liga  $Zr_{87}Mo_{13}$ , são apresentados na Fig. 39 os resultados de difração para as ligas  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$  - CF e  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$  - TT. Os difratogramas indicam uma única fase metálica,  $\gamma$ -U(Zr, Mo), presente nas amostras como-fundida (Fig. 39.a) e tratada (Fig. 39.b), (além de traço de carbono na como-fundida).

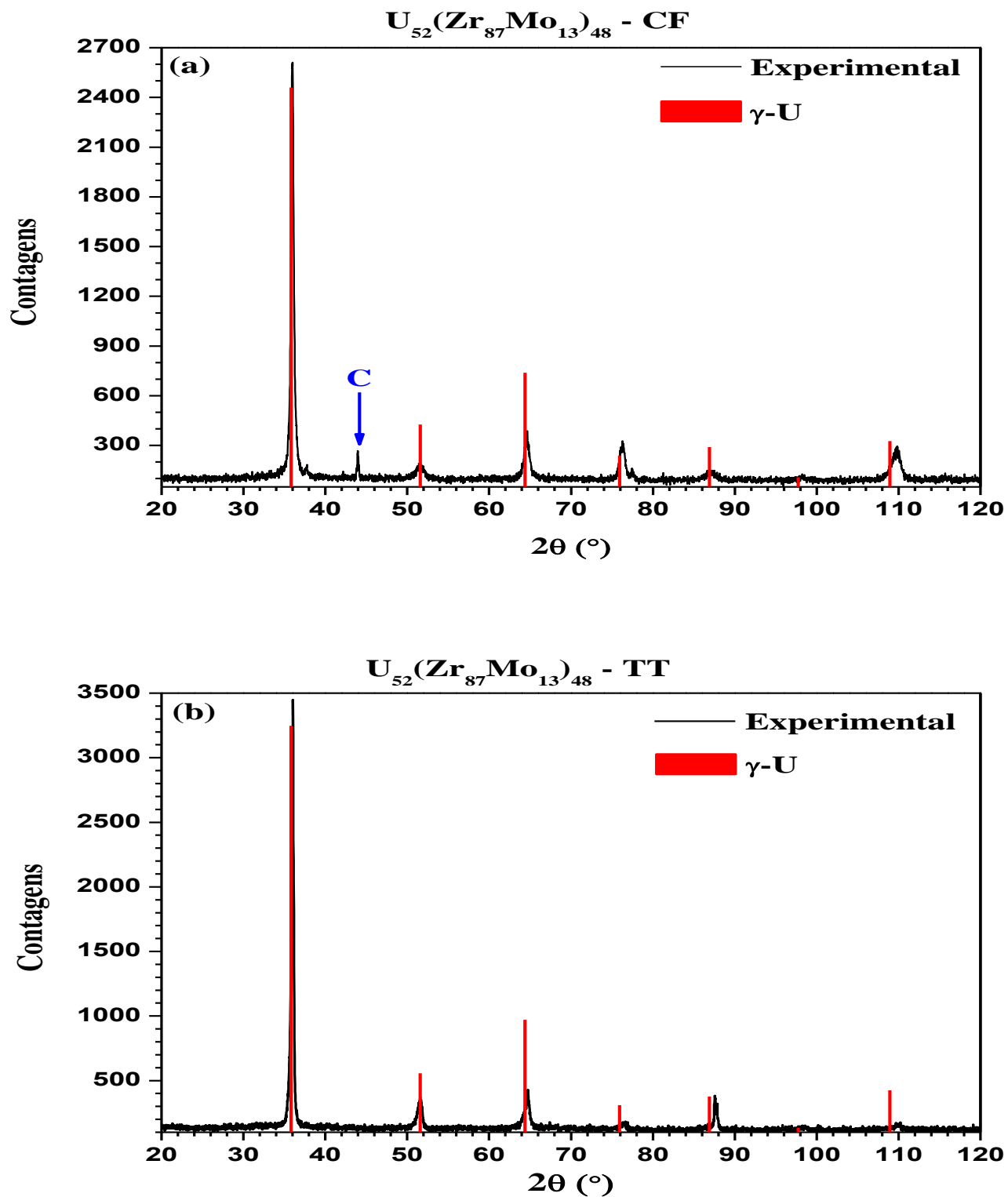
Aumentando o teor de urânio para compor com a liga básica  $Zr_{87}Mo_{13}$  (Fig. 40.a) a amostra  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  - CF revela como fase majoritária  $\gamma$ -U(Zr, Mo) e traços da, fase  $\gamma$ -Mo. Já o difratograma da Fig. 40.b, referente a liga  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  - TT, apresentou três fases: a  $\gamma$ -U(Zr, Mo) e traços das fases  $\gamma$ -Mo e do composto intermetálico  $\gamma'$ , de estrutura cúbica e estequiometria ideal  $Mo_2Zr$ .

Por fim, são mostrados na Fig. 41 os difratogramas das amostras de menor teor de urânio para esta liga básica: as amostras  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$  - CF e  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$  - TT. A liga como-fundida, possui somente a fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo) e a amostra tratada têm duas fases: a fase, majoritária,  $\gamma$ -U(Zr, Mo) e traço da fase  $\gamma$ -Mo (estrutura cúbica).

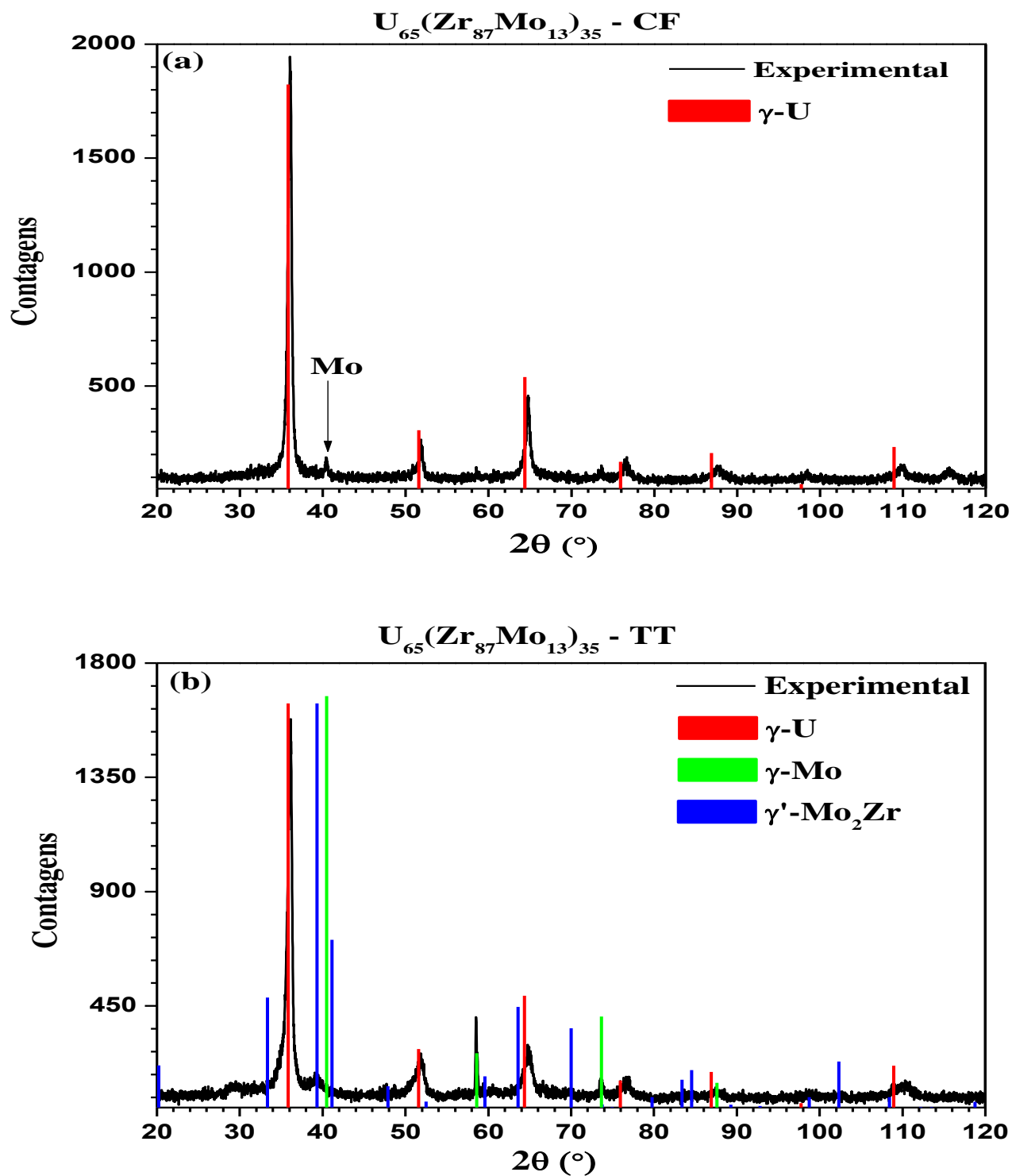




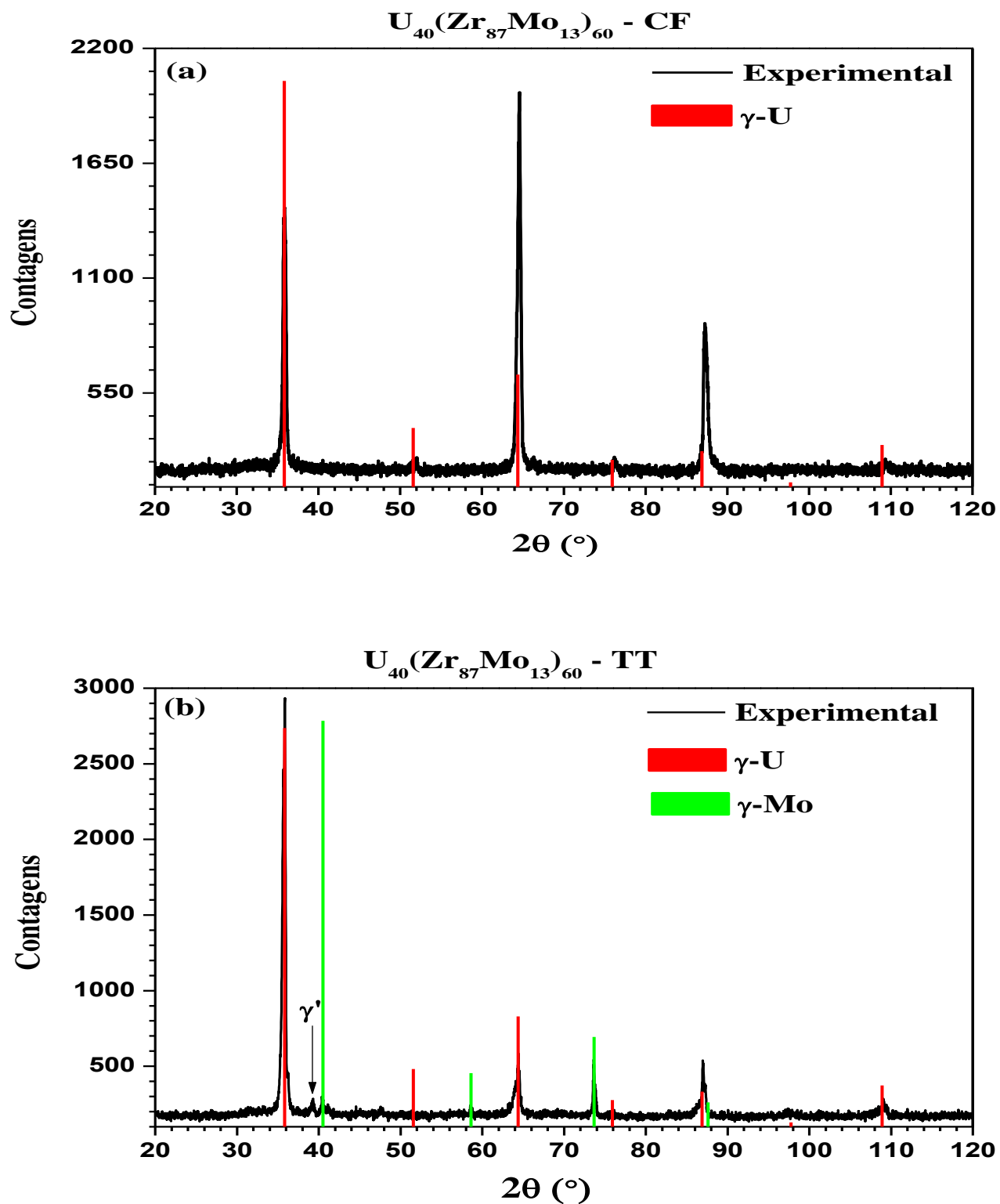
**Figura 38:** Padrões de difração para as amostras  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  - CF (a) e  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  - TT (b).



**Figura 39:** Padrões de difração das amostras  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48} - CF$  (a) e  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48} - TT$  (b).



**Figura 40:** Padrões de difração das amostras  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  - CF (a) e  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  - TT (b).



**Figura 41:** Padrões de difração das ligas  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$  - CF (a) e  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$  - TT (b).

A Tabela 8 resume os resultados da análise difratométrica das ligas do sistema U-Zr-Mo.

**Tabela 8:** Fases identificadas nas amostras de U-Zr-Mo por difratometria de raios X.

<b>Amostra</b>	<b>Fase (s) Identificada (s)</b>
<b>U<sub>52</sub>(Zr<sub>97</sub>Mo<sub>3</sub>)<sub>48</sub> - CF</b>	$\delta$ -U(Zr, Mo) <sub>2</sub>
<b>U<sub>52</sub>(Zr<sub>97</sub>Mo<sub>3</sub>)<sub>48</sub> - TT</b>	$\delta$ -U(Zr, Mo) <sub>2</sub>
<b>U<sub>30</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>70</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>30</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>70</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo) e $\delta$ -U(Zr, Mo) <sub>2</sub>
<b>U<sub>40</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>60</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>40</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>60</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>52</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>48</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>52</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>48</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo) e $\alpha$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>65</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>35</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo) e $\alpha$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>65</sub>(Zr<sub>92</sub>Mo<sub>8</sub>)<sub>35</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo), $\alpha$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>40</sub>(Zr<sub>87</sub>Mo<sub>13</sub>)<sub>60</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>40</sub>(Zr<sub>87</sub>Mo<sub>13</sub>)<sub>60</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo), $\gamma$ -Mo
<b>U<sub>52</sub>(Zr<sub>87</sub>Mo<sub>13</sub>)<sub>48</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>52</sub>(Zr<sub>87</sub>Mo<sub>13</sub>)<sub>48</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>65</sub>(Zr<sub>87</sub>Mo<sub>13</sub>)<sub>35</sub> - CF</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo)
<b>U<sub>65</sub>(Zr<sub>87</sub>Mo<sub>13</sub>)<sub>35</sub> - TT</b>	$\gamma$ -U(Zr, Mo), $\gamma$ -Mo e $\gamma'$ -Mo <sub>2</sub> Zr

CF – Como-fundida; TT – Tratada termicamente.

Analisando os dados da Tabela 8 é possível fazer algumas considerações sobre a influência do teor (em peso) de urânio, zircônio (Zr) ou molibdênio (Mo) nas ligas e qual foi a influência do tratamento térmico aplicado nas mesmas.

Como para as ligas binárias de U-Zr, as amostras  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  – CF e  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  – TT também só mostraram a remanência de uma estrutura, especificamente a fase  $\delta$ -U(Zr, Mo)<sub>2</sub>. O molibdênio é suposto estar totalmente dissolvido na fase  $\delta$ , posto não haver evidências de segregação do metal ou, mesmo, de outras estruturas à base dele. Portanto, a substituição do Zr por 3% de Mo na liga binária  $U_{52}Zr_{48}$ , não foi suficiente para estabilizar uma fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo) na liga ternária final. O tratamento térmico aplicado não alterou este resultado.

Diferentemente, nas amostras  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  – CF,  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$  – CF e  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$  – CF foi observado somente a fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo), mostrando o efeito da adição de 8% de Mo na liga ternária. A fase  $\gamma$ , possivelmente metaestável em temperatura ambiente para esta concentração, foi completamente retida pelo resfriamento rápido. O comportamento da amostra  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$  – CF é semelhante, embora, além da fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo), também ocorreu a precipitação da fase  $\alpha$ -U(Zr, Mo). Este fato indica que a concentração de urânio na liga também interfere nas fases formadas. Entretanto, de modo geral, pode-se concluir que é possível estabilizar a fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo) na liga ternária com 8% de Mo, e num amplo intervalo de concentração de urânio.

Quando as amostras desta série (i.e., 8% Mo) são submetidas a tratamento térmico - amostras  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  – TT,  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$  – TT e  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$  – TT – ocorre a precipitação de uma segunda fase ( $\alpha$ -U(Zr, Mo) e/ou  $\delta$ -U(Zr, Mo)<sub>2</sub>), à exceção da amostra  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$  – TT, para a qual não ocorreu precipitação de outra fase. Definitivamente, é plausível afirmar que é em torno de 40% de U que a fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo) é mais facilmente retida.

Para as ligas como-fundidas com maior teor de Mo – i.e., amostras  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$ ,  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$  e  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  – também foi identificada só a fase

$\gamma$ -U(Zr, Mo). Assim, percebe-se que 13% de Mo presente na liga ternária também contribui para estabilizar a fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo). No entanto, quando submetidas ao tratamento térmico, duas dessas ligas, i.e., as amostras  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$  – TT e  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  – TT - precipitaram as fases  $\gamma$ -Mo e  $\gamma'$ -Mo<sub>2</sub>Zr. A natureza destes precipitados é resultado do maior teor de Mo na composição da liga, que não precipita outras fases de urânio que não a  $\gamma$  ( $\alpha$  e  $\delta$ ).

Comparando este resultado com os obtidos por Park *et.al.* [36], nota-se uma diferença entre a fase  $\gamma'$  obtida pelos autores, de estequiometria ideal U<sub>2</sub>Mo ( $\gamma'$ ), com a fase  $\gamma'$ -Mo<sub>2</sub>Zr aqui obtida, o que indica que a adição de zircônio na liga pode diminuir a estabilidade da fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo) na liga final. No entanto, na amostra  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$  – TT não ocorreu precipitação de outra fase, fato que pode estar relacionado com a razão entre a concentração de urânio e zircônio na liga.

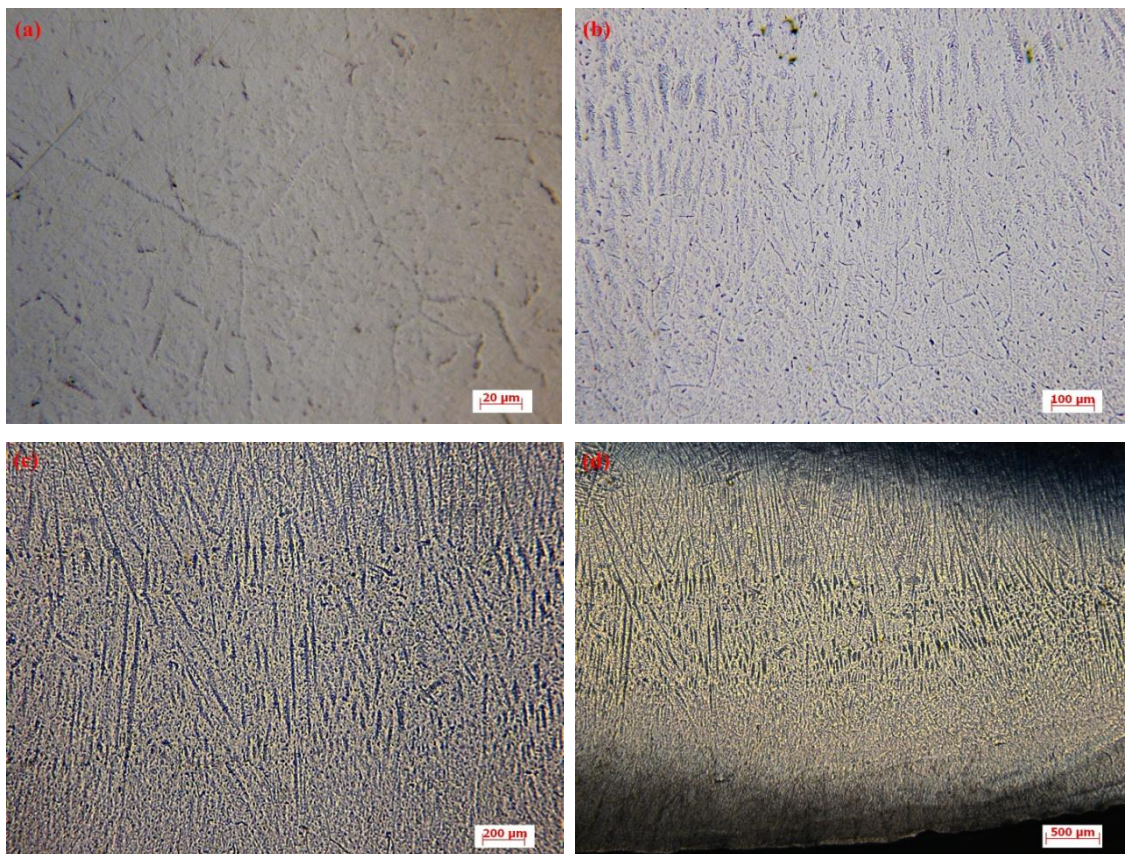
### 4.3 Caracterização do Sistema U-Zr-Mo – Microscopia Ótica

As micrografias de microscopia ótica (MO) das ligas U-Zr-Mo serão apresentadas em grupos com diferente liga binária básica Zr-Mo ( $Zr_{97}Mo_3$ ,  $Zr_{92}Mo_8$  e  $Zr_{87}Mo_{13}$ ).

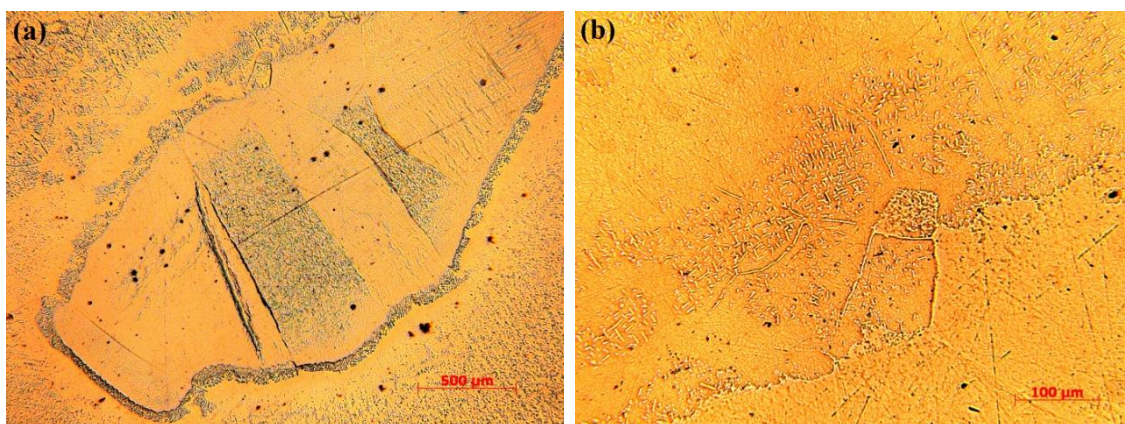
Nas micrografias da liga  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  – TT (Fig. 42) observa-se a existência de um só padrão metalográfico. Os riscos visíveis nas micrografias de menor ampliação são resultados do polimento. Nas imagens obtidas com aumentos maiores (a e b) é possível identificar os contornos de grão da fase  $\delta$ , única presente nesta amostra (*i.e.*, de acordo com a difratometria de raios X).

As micrografias da amostra  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70}$  – TT (Fig. 43), por outro lado, indicam a presença de precipitados, possivelmente da fase  $\delta$ , numa matriz da fase  $\gamma$ . Os precipitados localizam-se preferencialmente no contorno de grão da fase  $\gamma$ .





**Figura 42:** Micrografias para a amostra  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48} - TT$ .

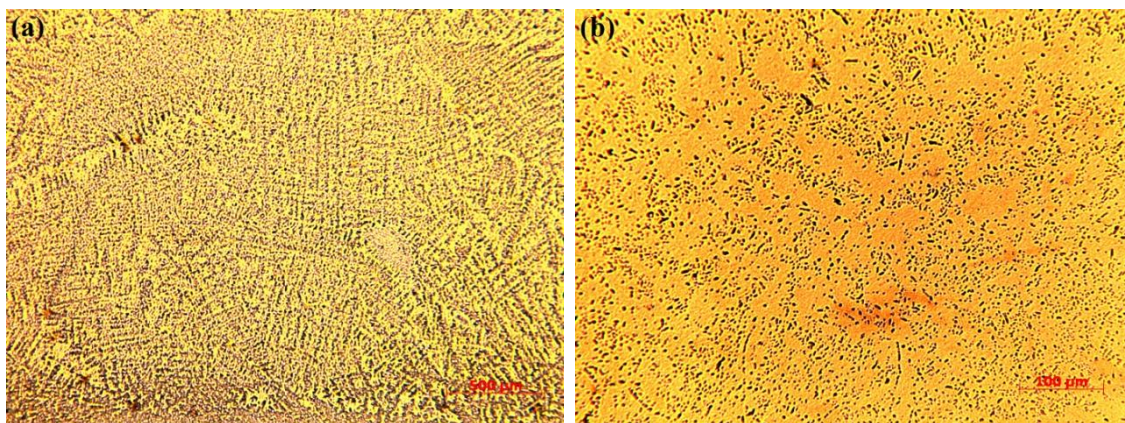


**Figura 43:** Micrografias para a liga  $U_{30}(Zr_{92}Mo_8)_{70} - TT$ .

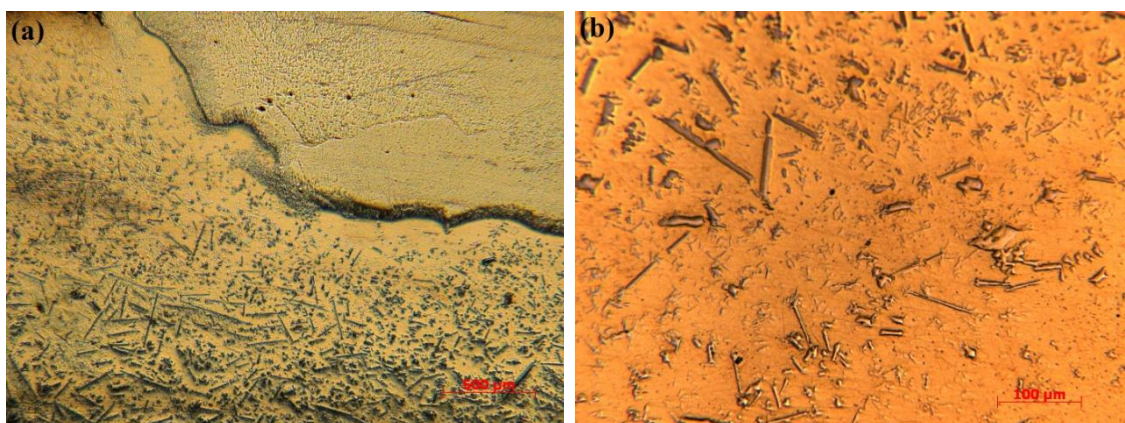
Seguindo a tendência revelada pela difração de raios X, amostra  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60} - TT$  (Fig. 44) revela em suas micrografias uma matriz uniforme (fase  $\gamma$ ), sem presença de precipitados. Diferentemente, as micrografias da amostra  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48} - TT$  (Fig. 45),



indicam a presença de precipitados com morfologia cilíndrica, possivelmente da fase  $\alpha$ .



**Figura 44:** Micrografias para a amostra  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$  – TT.

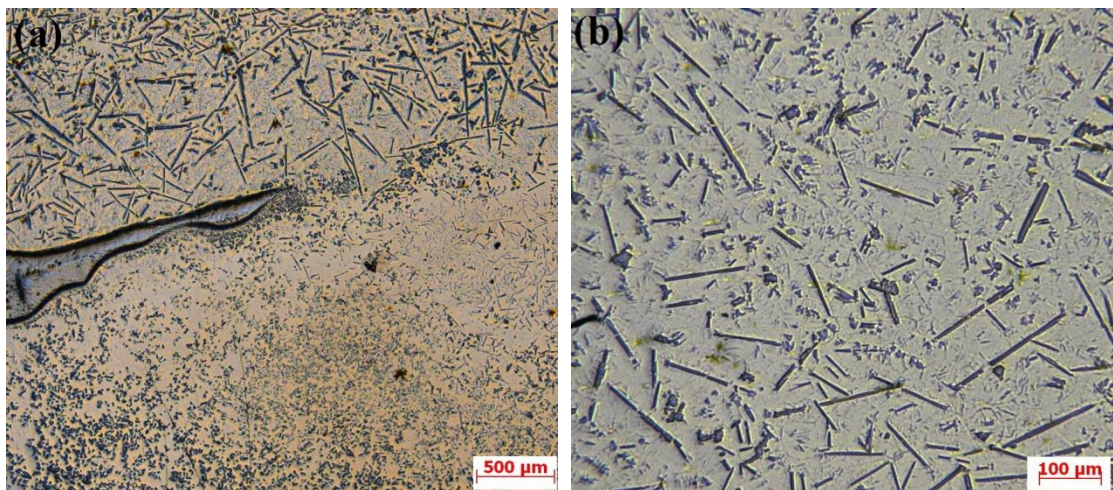


**Figura 45:** Micrografias da amostra  $U_{52}(Zr_{92}Mo_8)_{48}$  – TT.

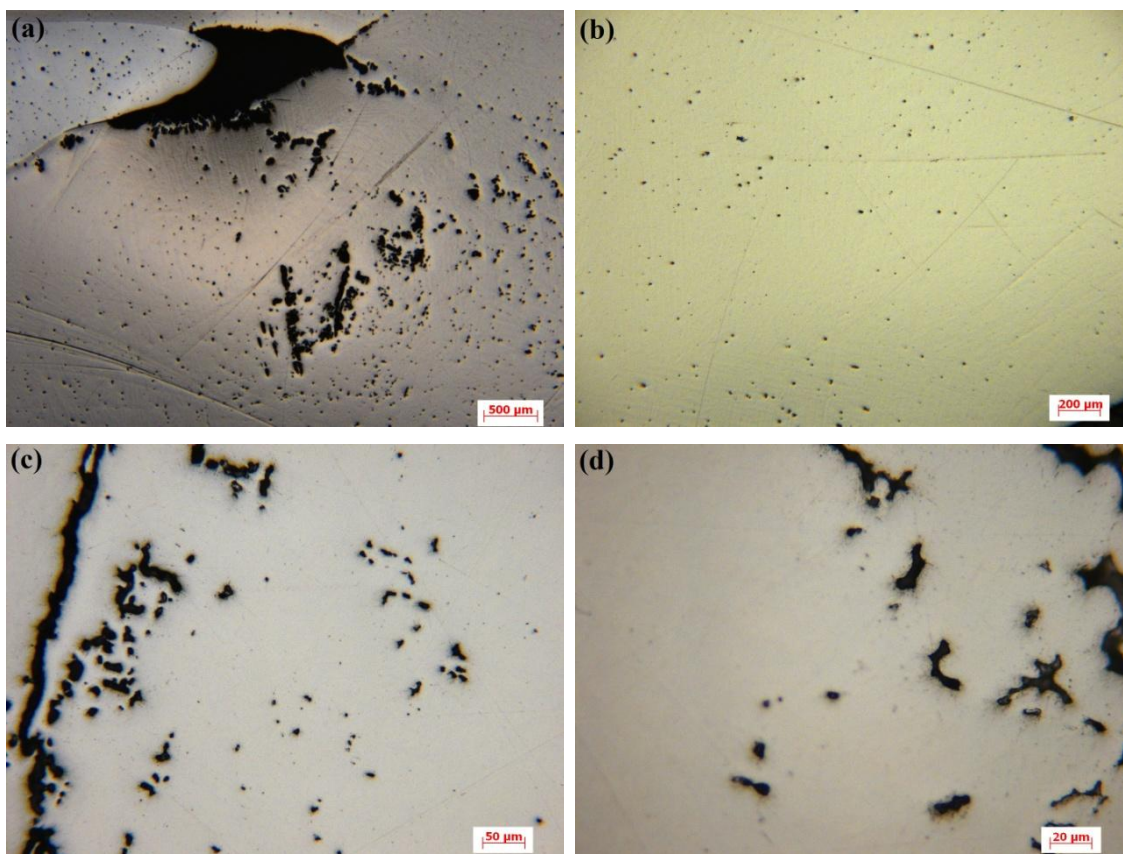
Os mesmos precipitados podem ser identificados, com maior concentração, nas micrografias da amostra  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35}$  – TT, mostradas na Fig. 46. A maior concentração de precipitados é reflexo do aumento da fração da fase  $\alpha$  nesta amostra, quando comparado com a amostra anterior (*i.e.*, conforme difração de raios X).

Nas micrografias que seguem – Figuras 47, 48 e 49 – respectivas às amostras  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60}$  – TT,  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$  – TT e  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  – TT, mais uma vez, apenas um padrão metalográfico é visualizado, e pode ser associado à fase  $\gamma$ . As regiões escuras existentes nas Fig. 47 e 49 são poros, possivelmente gerados no processo de polimento, que marcam a presença da fase  $\gamma$ -Mo.



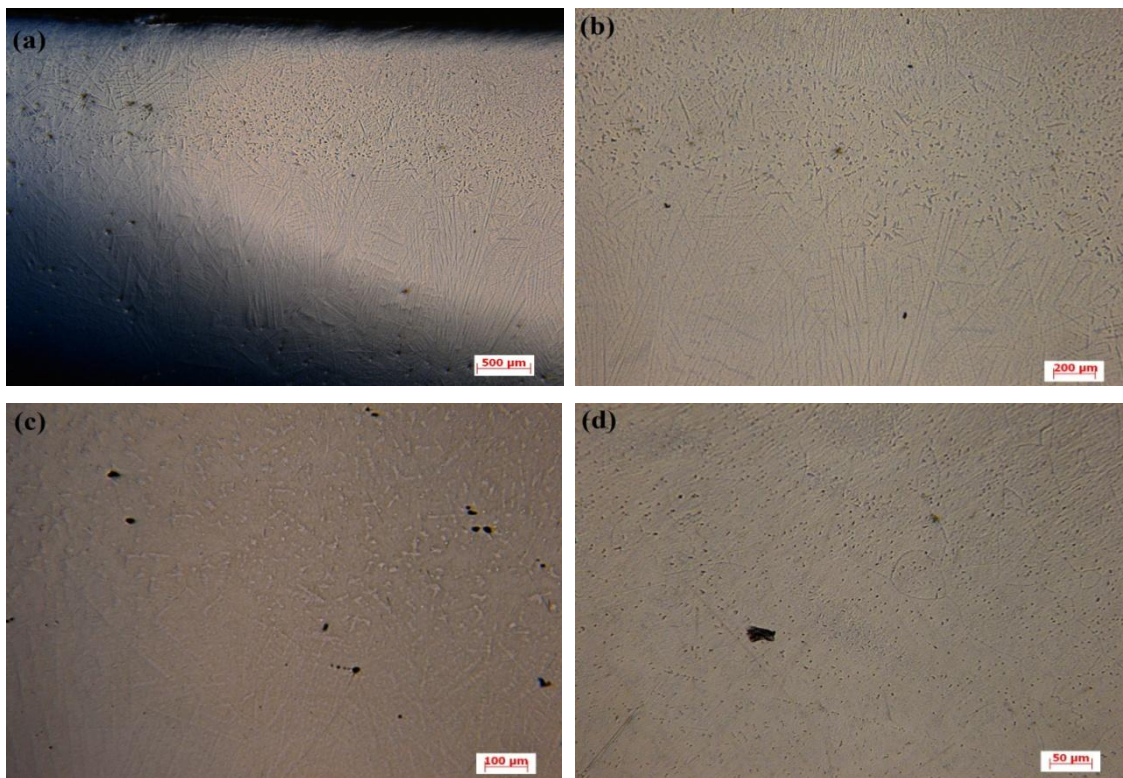


**Figura 46:** Microscopias da amostra  $U_{65}(Zr_{92}Mo_8)_{35} - TT$ .

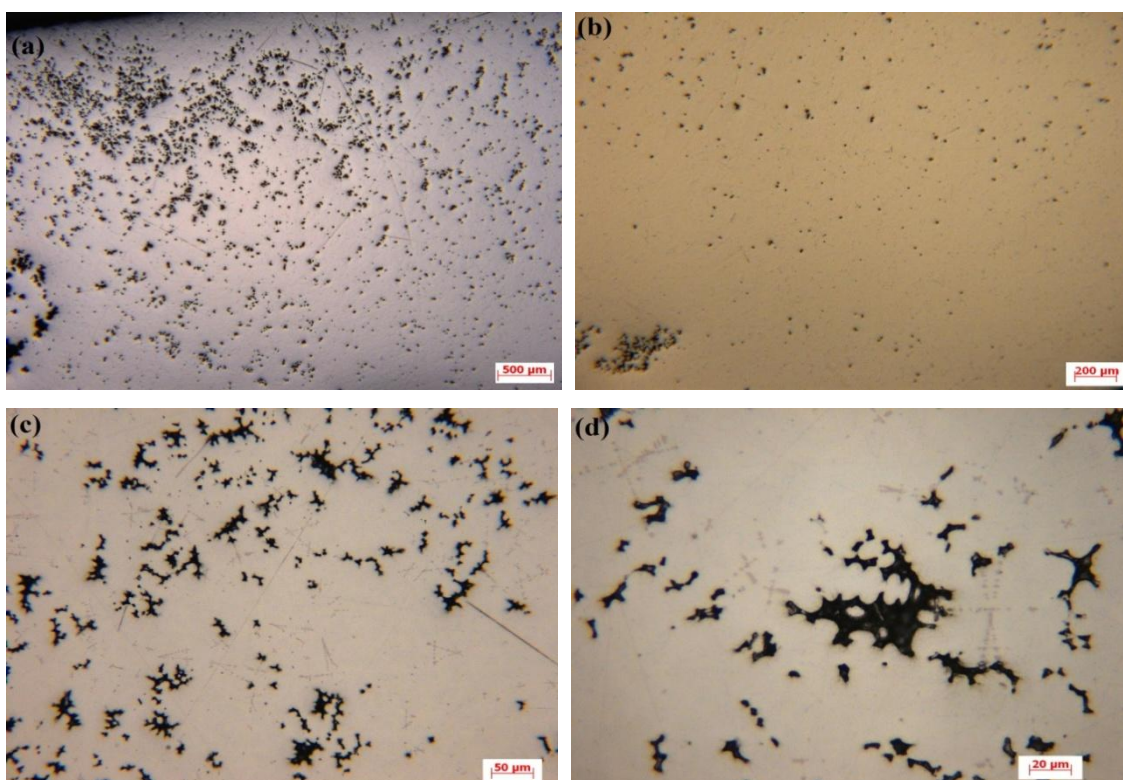


**Figura 47:** Micrografias para a amostra  $U_{40}(Zr_{87}Mo_{13})_{60} - TT$ .





**Figura 48:** Micrografias da amostra  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48} - TT$ .



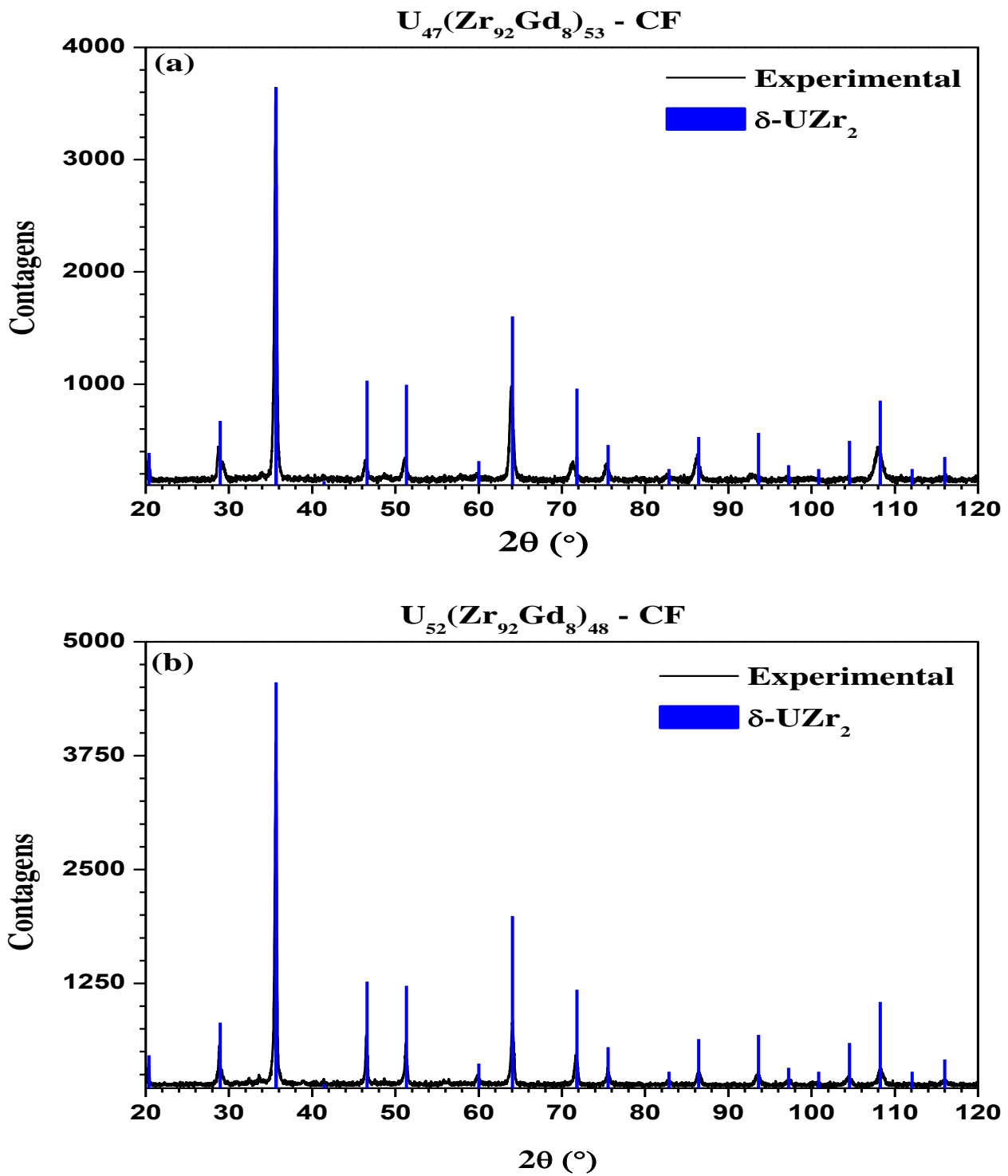
**Figura 49:** Microscopias da amostra  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35} - TT$ .

#### 4.4 Caracterização do Sistema U-Zr-Gd – Difração de Raios X

Os resultados de difração das ligas U-Zr-Gd também são apresentados por ordem de liga básica (primeiro  $Zr_{92}Gd_8$ , e depois,  $Zr_{87}Gd_{13}$ ).

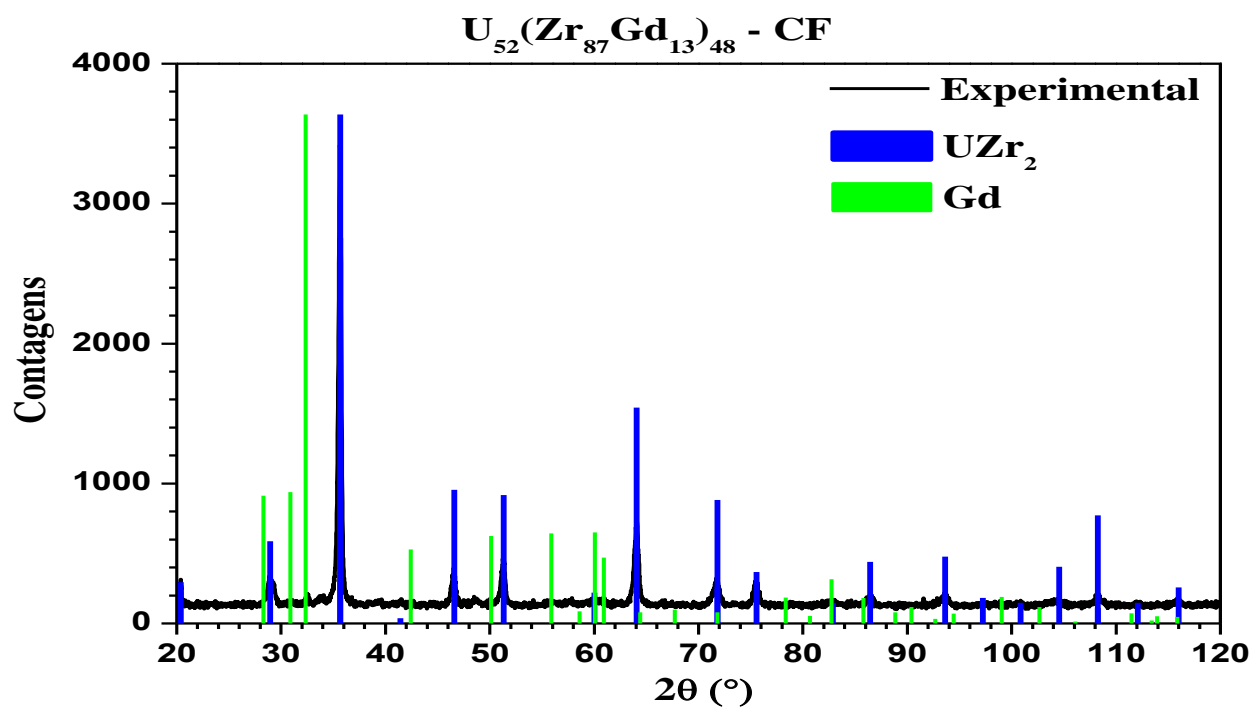
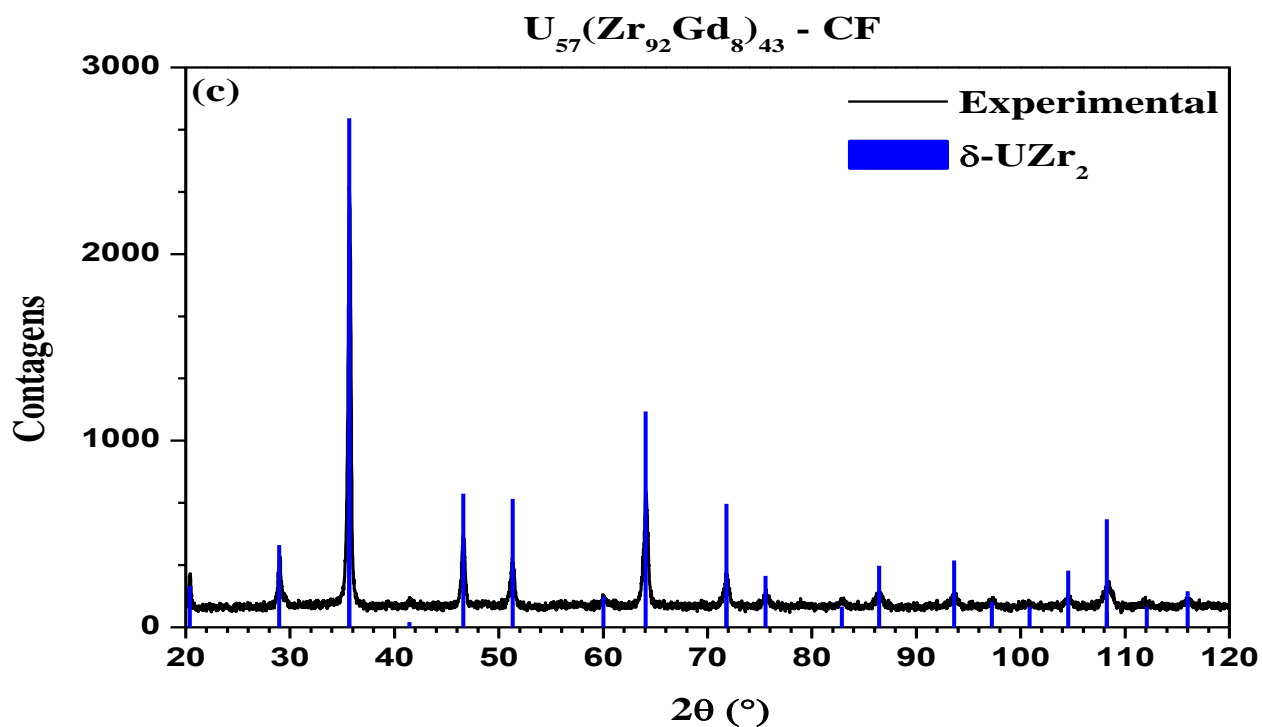
Os difratogramas das amostras  $U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53}$  – CF (Fig. 50.a),  $U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48}$  – CF (Fig. 50.b) e  $U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_{43}$  – CF (Fig. 50.c), revelam, todos, a presença, virtualmente, de uma só fase:  $\delta$ -U(Zr, Gd)<sub>2</sub>. Na primeira amostra, traços do pirocloro  $Gd_2Zr_2O_7$  respondem por alguns picos de intensidade mínima (não indicados), enquanto que para a segunda, traços de  $\alpha$ -Gd podem, igualmente, ser verificados numa inspeção dos picos de baixíssima contagem. Embora sem refinamento difratométrico, fica evidente que a quase totalidade do Gd está dissolvido na fase. Isto é notável, considerando que o gadolínio tem solubilidade quase nula no urânio, mas “acomoda-se” bem na estrutura  $\delta$ .

Na amostra  $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$  – CF também foi identificada a fase  $\delta$ -U(Zr, Gd)<sub>2</sub> (majoritária) e traços da fase  $\alpha$ -Gd, como mostra a Fig. 51. Desta forma, o difratograma revela que o Gd ultrapassou o limite de solubilidade na fase  $\delta$ -U(Zr, Gd).



**Figura 50:** Padrões de difração das ligas  $U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53} - CF$  (a);  $U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48} - CF$  (b) e  $U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_{43} - CF$  (c).

Continuação da Figura 50:

Figura 51: Padrão de difração da amostra  $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48} - CF$ .

A Tabela 9 resume os resultados da análise difratométrica das ligas do sistema U-Zr-Gd.

**Tabela 9:** Fases identificadas nas amostras de U-Zr-Gd.

Amostra	Fase (s) Identificada (s)
$U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53}$ - CF	$\delta$ -U(Zr, Gd) <sub>2</sub>
$U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48}$ - CF	$\delta$ -U(Zr, Gd) <sub>2</sub>
$U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_{43}$ - CF	$\delta$ -U(Zr, Gd) <sub>2</sub>
$U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$ - CF	$\delta$ -U(Zr, Gd) <sub>2</sub> e $\alpha$ -Gd

CF – Como-fundida.

Analisando os dados da Tabela 9 é possível inferir sobre o teor de zircônio ou gadolínio nas ligas.

Os resultados de difração de raios X de todas as amostras revelaram a presença majoritária, praticamente exclusiva, da fase  $\delta$ -U(Zr, Gd)<sub>2</sub>. Isto revela, inequivocamente, que o gadolínio não contribui para a (meta)estabilização em temperatura ambiente da fase  $\gamma$ -U(Zr, Gd), bem ao contrário do que foi observado para o sistema ternário anterior, onde o molibdênio mostra-se um efetivo estabilizador da fase  $\gamma$ .

No entanto, a presença do zircônio na liga pode aumentar, significativamente, a concentração de gadolínio numa estrutura cristalina com urânio (*i.e.*, a fase  $\delta$ ), se comparado com o limite proposto por Haefling e Daane [34], para a liga binária U-Gd.

## 4.5 Caracterização do Sistema U-Zr-Gd – Microscopia Ótica

As imagens de microscopia ótica das ligas do sistema U-Zr-Gd serão apresentados a seguir, sendo que a liga binária Zr-Gd possui as composições  $Zr_{92}Gd_8$  e  $Zr_{87}Gd_{13}$ .

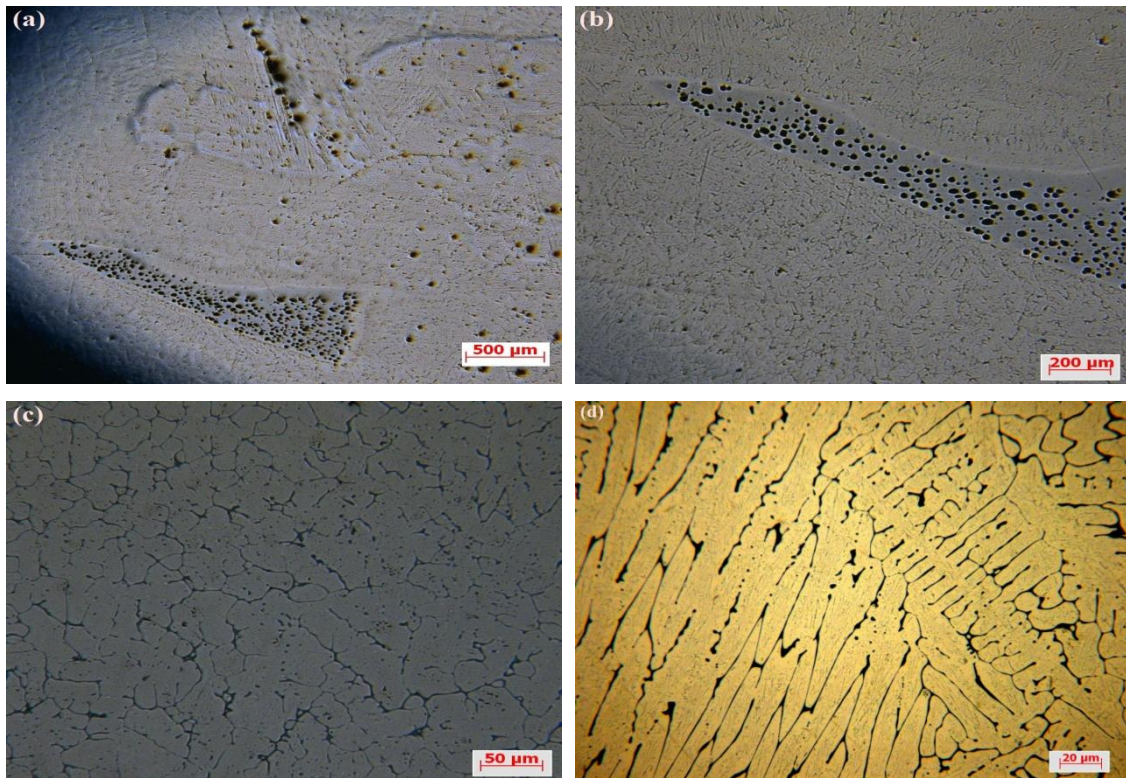
As micrografias de menor ampliação da amostra  $U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53}$  – CF (Fig. 52) mostram regiões de textura diferente. Embora a difratometria de raios X tenha indicado a presença minoritária apenas da fase pirocloro ( $Gd_2Zr_2O_7$ ), atribui-se estas regiões (com grande porosidade) à presença de zircônio precipitado. Por outro lado, as micrografias de maior ampliação revelam uma matriz uniforme (*i.e.*, a fase  $\delta$ ), onde são visíveis contornos de grão e poros.

Nas micrografias para a amostra  $U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48}$  – CF (Fig. 53) nota-se a presença de uma matriz uniforme (fase  $\delta$ ) e, possivelmente, precipitados de gadolínio, mais visíveis nas imagens de maior ampliação.

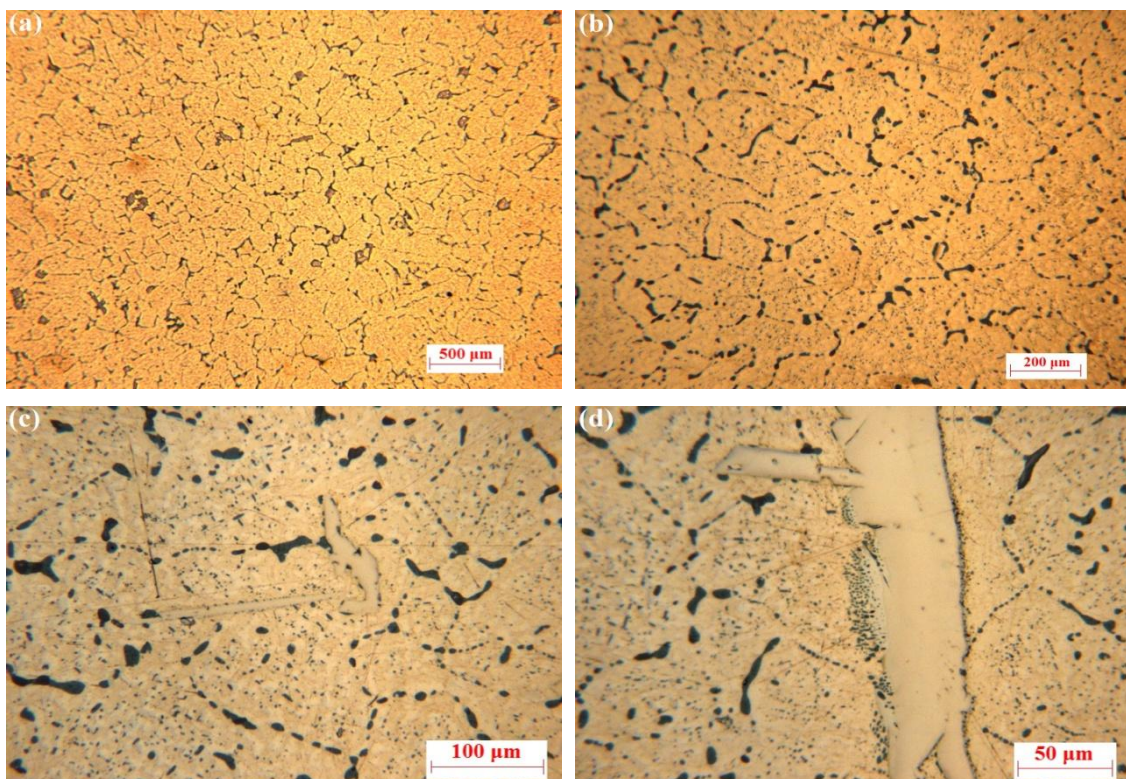
As micrografias da amostra  $U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_{43}$  – CF (Fig. 54) revelam a presença de uma matriz uniforme (fase  $\delta$ ), onde são visíveis contornos de grão e poros, sem a presença de precipitados de uma segunda fase.

Resultado semelhante foi verificado para a amostra  $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$  – CF (Fig. 55), apesar da difratometria de raios X ter indicado a presença de gadolínio metálico.



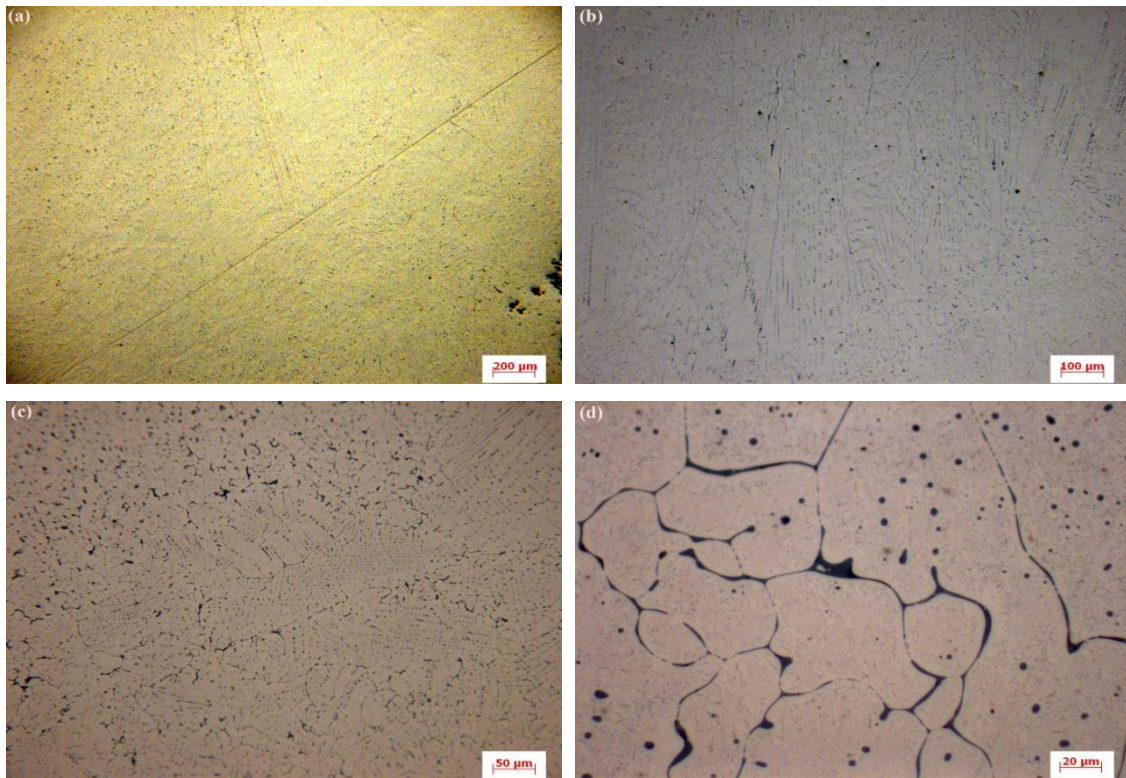


**Figura 52:** Micrografias da liga  $U_{47}(Zr_{92}Gd_8)_{53} - CF$ .

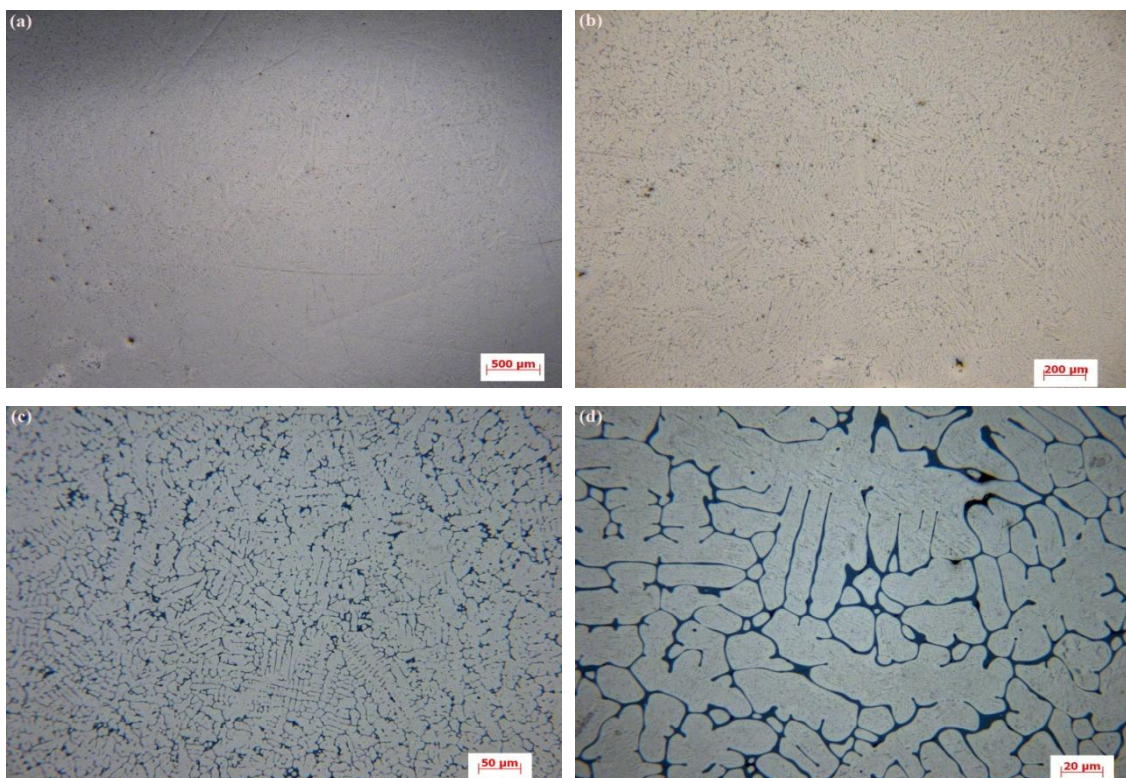


**Figura 53:** Micrografias da amostra  $U_{52}(Zr_{92}Gd_8)_{48} - CF$ .





**Figura 54:** Micrografias da liga  $U_{57}(Zr_{92}Gd_8)_4 - CF$ .



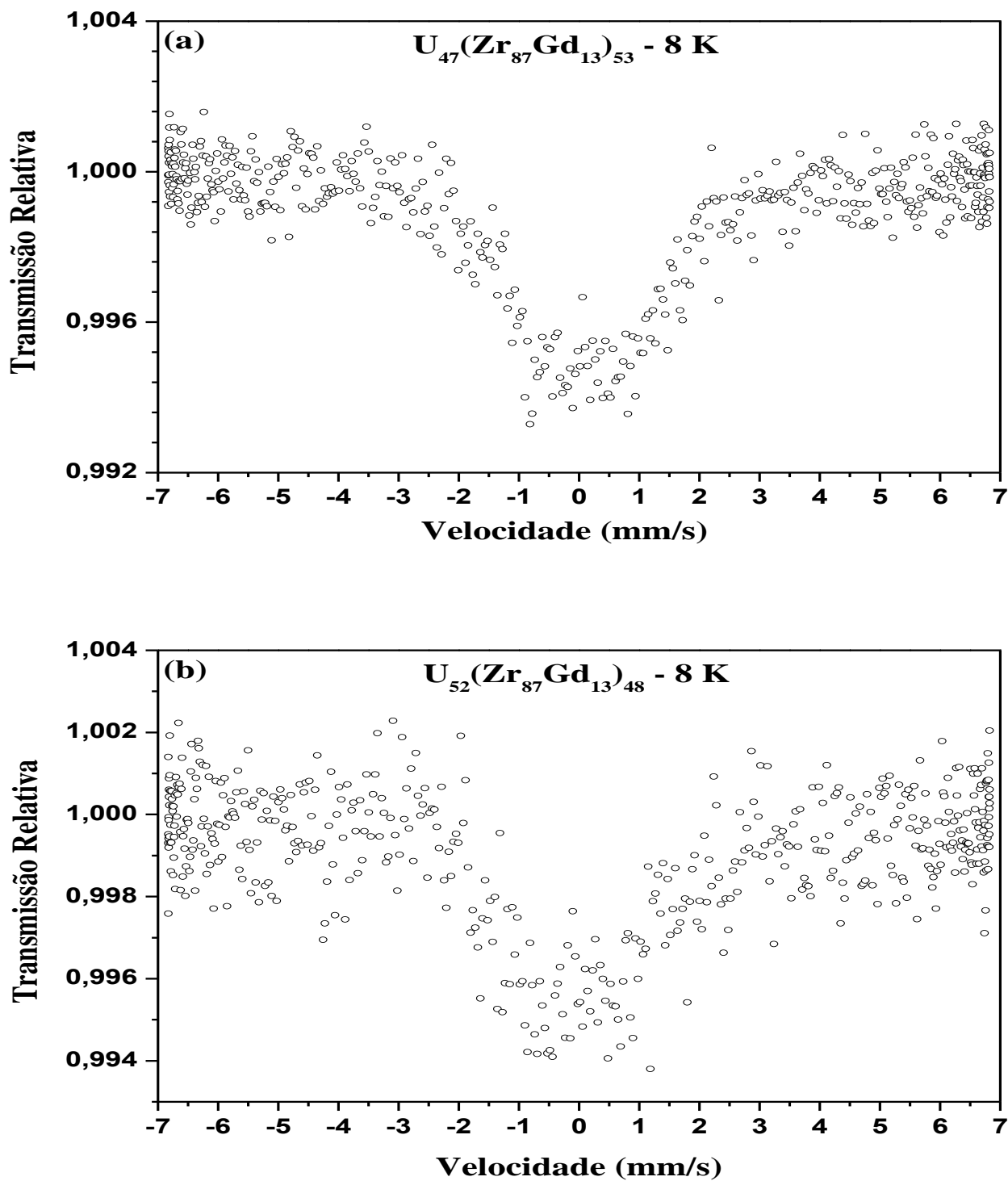
**Figura 55:** Micrografias para a amostra  $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48} - CF$ .

## 4.6 Caracterização do Sistema U-Zr-Gd – Espectroscopia Mössbauer

Na Figura 56 são apresentados os espectros Mössbauer das amostras  $U_{47}(Zr_{87}Gd_{13})_{53}$  – CF e  $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$  – CF. Os espectros apresentaram padrão experimental semelhante e, em ambos, a estatística da medida realizada é insuficiente para obter um ajuste numérico confiável. A dificuldade na obtenção de espectros Mössbauer bem resolvidos é devida à natureza das amostras, *i.e.*, à baixa concentração de Gd, junto com uma quantidade razoável de urânio que produz uma significativa autoblindagem na amostra.

O tempo de medida dos espectros apresentados na Fig. 56 foi superior a 12 dias, fato este que torna a caracterização das amostras pela técnica Mössbauer inviável para as concentrações de Gd empregadas neste estudo. As medidas por tão longo tempo ficam comprometidas, pois os sistemas eletrônicos de armazenamento de dados, particularmente o módulo de detecção e a placa multicanal, não têm estabilidade durante período de tempo desta ordem.

No entanto, apesar do espalhamento da linha espectral em ambos os padrões, é possível reconhecer um desdobramento magnético hiperfino, fato este que, do ponto de vista do magnetismo básico é merecedor de futuras investigações.



**Figura 56:** Espectros Mössbauer para as amostras  $U_{47}(Zr_{87}Gd_{13})_{53}$  – CF (a) e  $U_{52}(Zr_{87}Gd_{13})_{48}$  – CF (b).

## 5 CONCLUSÕES

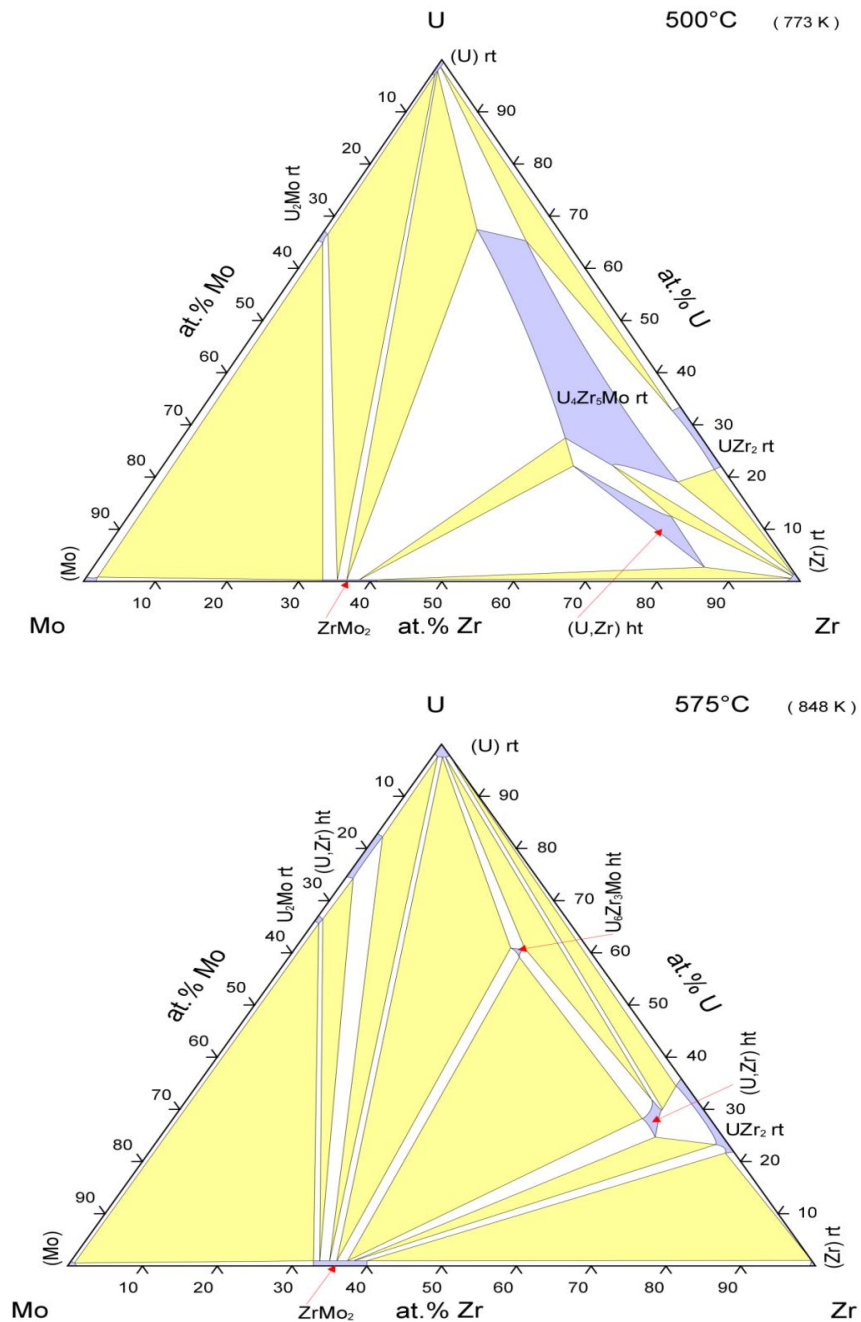
1. As ligas binárias  $U_{40}Zr_{60}$  e  $U_{52}Zr_{48}$  se solidificaram somente no composto intermetálico  $\delta-UZr_2$ , consistentemente com os diagramas de fases de equilíbrio propostos;
2. De maneira geral, é possível concluir para o sistema ternário U-Zr-Mo, fundido em forno a arco, que a (meta)estabilização, ou não, da fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$  em T.A. depende a concentração de molibdênio na liga básica e, também, da concentração total de urânio, ou seja:
  - (i) Na liga ternária de composição  $U_{52}(Zr_{97}Mo_3)_{48}$  – única com 3% de Mo na liga básica - só ocorreu à formação do composto intermetálico  $\delta-U(Zr, Mo)_2$ , tanto na amostra como-fundida, quanto na tratada termicamente, indicando que a adição desta quantidade de Mo não é suficiente para estabilizar a fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$ ;
  - (ii) As ligas ternárias  $U_{1-X}(Zr_{92}Mo_8)_X$ , onde  $X = 0,35 - 0,70$ , solidificaram majoritariamente na fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$ , o que indica que 8% de Mo na liga básica meta(estabilizam) a fase  $\gamma$ , com uma fração pequena de fase secundária, ou monofasicamente, como no caso da amostra  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$ .
  - (iii) Para as ligas ternárias com 13% de Mo na liga básica, ocorre a retenção da fase  $\gamma-U(Zr, Mo)$ , única, com exceção da amostra  $U_{65}(Zr_{87}Mo_{13})_{35}$  submetida ao tratamento térmico.

3. De modo geral, a ação do tratamento térmico aplicado às amostras fundidas – incluindo o resfriamento rápido em água - promoveu a decomposição parcial da fase  $\gamma$  em  $\delta$  ou  $\alpha$ , em quantidades que dependem de X; as exceções foram as amostras  $U_{40}(Zr_{92}Mo_8)_{60}$  e  $U_{52}(Zr_{87}Mo_{13})_{48}$  indicando que a retenção da fase  $\gamma$ -U(Zr, Mo) depende da concentração do urânio e do molibdênio na liga.
  
4. De modo geral, a ação do tratamento térmico aplicado e, posteriormente, seguido de resfriamento rápido em água sobre as amostras, promoveu a decomposição parcial da fase  $\gamma$  em  $\delta$  e  $\alpha$ , em quantidades que dependem de X.

## 6 APÊNDICE

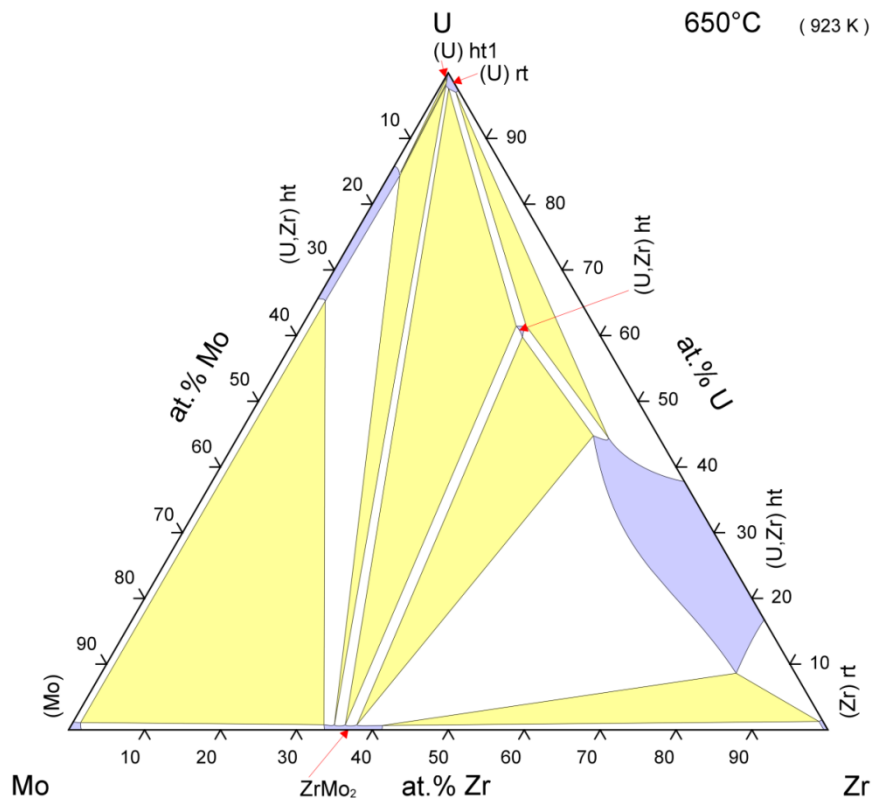
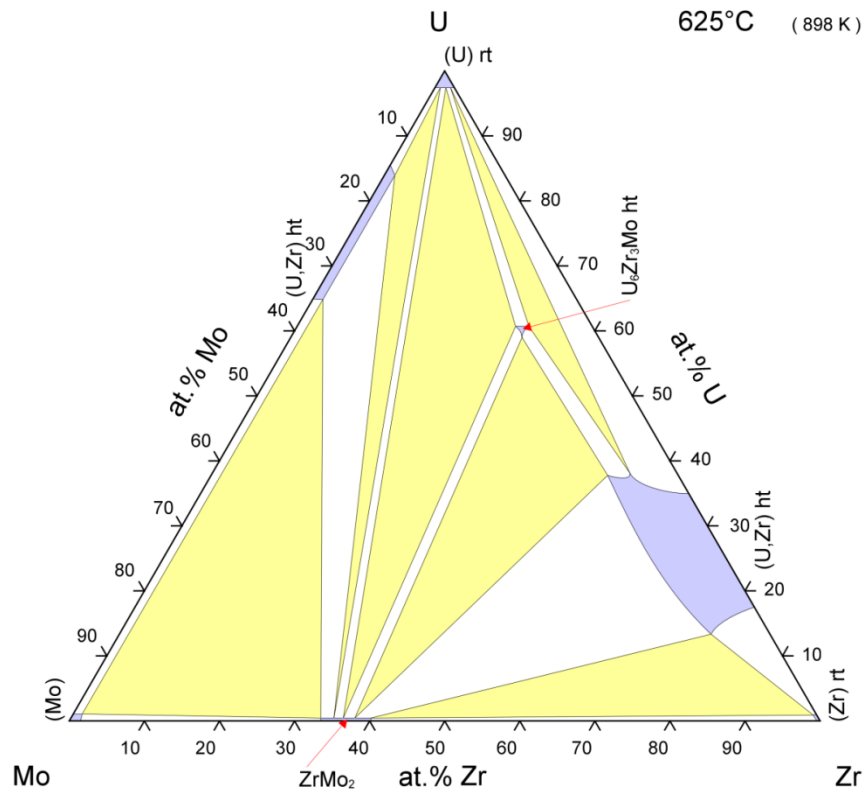
### APÊNDICE A - Diagramas de fases do sistema U-Zr-Mo

Na sequência são apresentados os diagramas de fases no equilíbrio para o sistema U-Zr-Mo, em diferentes temperaturas, entre 500 – 750 °C.



**Figura A.1:** Diagramas de fases do sistema U-Zr-Mo para as temperatura de 500 °C e 575 °C.

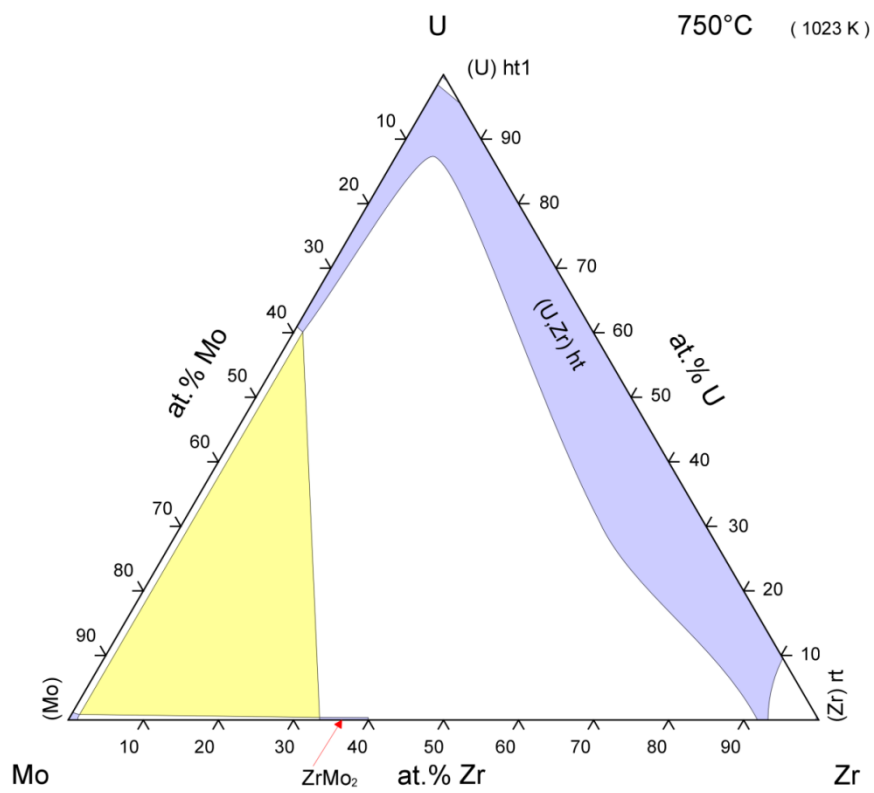
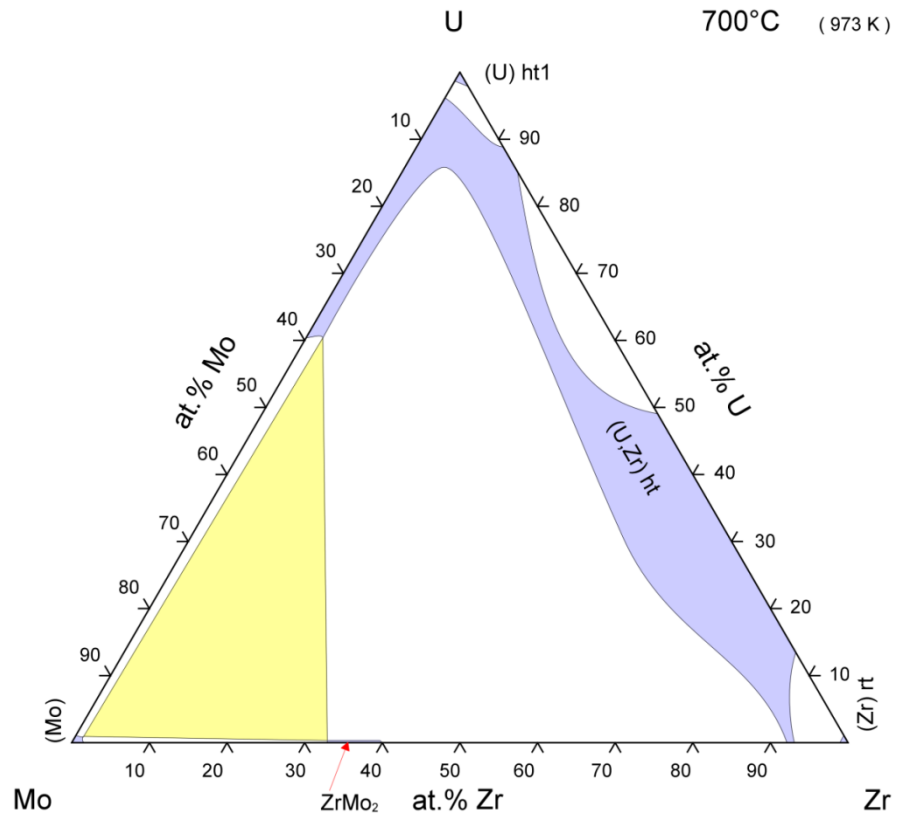




**Figura A.2:** Diagramas de fases do sistema U-Zr-Mo para as temperatura de 625 °C, 650 °C e 675 °C.







**Figura A.3:** Diagramas de fases do sistema U-Zr-Mo para as temperaturas de 700 °C e 750 °C.

**APÊNDICE B – Fotografias da liga binária  $U_{50}Gd_{50}$ .**

A Figura B.1 mostra as fotografias da liga binária  $U_{50}Gd_{50}$  como-fundida, é possível observar nas imagens a completa separação dos elementos (i.e., urânio e gadolínio) mesmo após realizadas as fusões em forno a arco.



**Figura B.1:** Fotografias da liga binária  $U_{50}Gd_{50}$ .

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] **Fissão Nuclear**; Disponível em <<http://www.infoescola.com/fisica/fissao-nuclear/>> Acesso em 4 de Novembro de 2013.
- [2] L. Pagano Jr., G. P. Valença, S. L. Silva, A. E. L. Cláudio, F. F. Ivashita, R. Barco, S. N. Medeiros, A. Paesano Jr. "*Mössbauer study and structural characterization of  $UO_2 - Gd_2O_3$  sintered compounds.*" Journal of Nuclear Materials, Vol. 378, 25 - 29, 2008.
- [3] C. O. Smith; "*Nuclear Reactor Materials.*", Addison - Wesley Publishing Company, London, 1967.
- [4] F. B. V. Oliveira; "*Desenvolvimento de um combustível de alta densidade à base da liga de urânio-molibdênio com alta compatibilidade em altas temperaturas.*" Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo; 2008.
- [5] J. F. Leal; "*Microsegregação e tratamentos térmicos de homogeneização em ligas urânio-níobio (U-Nb).*" Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo; 1988.
- [6] B. R. T. Frost; "*Nuclear Fuels Elements: Design, Frabrication, Perfomance.*", Pergamon Press Inc., London, 1982.
- [7] M. Ferrante, S. F. Santos e J. F. R. de Castro, "*Materials Selection as an Interdisciplinary Technical Activity: Basic Methodology and Case Studies*", Materials Research - Revista Brasileira de Materiais, Vol. 3, nº 2, 1-9, 2000.
- [8] W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, B. R. T. Frost, "*Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*", VCH VerlagsgesellschaftGmbH, Weinheim, Vol. 10, 1-40, 1994.
- [9] J. R. Lamarsh, "*Introduction to Nuclear Engineering*", 2º Edition, Addison-Wesley Publishing Co., New York, USA, 1982.

- [10] G. H. Lander, E. S. Fisher, “*The solid-state properties of uranium: a historical perspective and review*”, *Advances in Physics*, Vol. 43, 1-111, 1994.
- [11] **Fissão**; Disponível em <<http://www.cnen.gov.br/ensino/energ-nuc.asp>> Acesso em 20 de setembro de 2013.
- [12] K. H. Eckelmeyer, M. O. Eatough, M. E. Mcallaster, “*Beta-Phase retention in uranium alloys*”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 170, 157-163, 1990.
- [13] IAEA-TECDOC-1374. “*Development status of metallic, dispersion and non-oxide advanced and alternative fuels for power and research reactors*”. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2003.
- [14] **Urânio: Reservas Brasileira e Mundial**; Disponível em <[http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao\\_id=48](http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao_id=48)> Acesso em 03 de setembro de 2013.
- [15] R. O. Williams, “*Stability of the body-centered cubic gamma phase in the uranium-zirconium-niobium system*”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 82, 184-192, 1979.
- [16] B. Djuric, “*Decomposition of gamma phase in a uranium-9.5 wt % niobium alloy*”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 44, 207-214, 1972.
- [17] E. O. Lawrence, “*Method and apparatus for the acceleration of ions*”, United States Patent Office, 1934.
- [18] M. Meyer, G. L. Hofman, S. Hayes, C. Clark, T. Wiencek, J. Snelgrove, R. Strain, K. H. Kim, “*Low-temperature Irradiation Behavior of Uranium-Molybdenum Alloy Dispersion Fuel*”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 304, 221-236, 2002.
- [19] H. J. Ryu, Y. S. Han, J. M. Park, S. D. Park, C. K. Kim, “*Reaction Layer Growth and Reaction Heat of U-Mo/Al Dispersion Fuels Using Centrifugally Atomized Powders*”, *Journal Nuclear Materials*, Vol. 321, 210-220, 2003.

- [20] H. L. Yarkel, “*Cristal Structure of transition phases formed in U/16 at% Nb/5.64 at% Zr alloys*”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 33, 286-295, 1969.
- [21] F. A. Rough, A. A. Bauer, “*Constitution of uranium and thorium alloys*”, Report NO. BMI-1300, UC-25 Metallurgy and Ceramics, 1958.
- [22] R. I. Sheldon, D. E. Peterson, “*The U-Zr (Uranium-Zirconium) system*”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 10, 165-171, 1989.
- [23] H. Okamoto, “*U-Zr (Uranium-Zirconium)*”, Journal of Phase Equilibria, Vol. 13, 109-110, 1992.
- [24] T. Ogawa, T. Iwai, “*Thermochemical modelling of U-Zr alloys*”, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 170, 101-108, 1991.
- [25] T. Ogata, M. Akabori, A. Itoh, T. Ogawa, “*Interdiffusion in uranium-zirconium solid solutions*”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 232, 125-130, 1996.
- [26] C. Basak, G. J. Prasad, H. S. Kamath, N. Prabhu, “*An evaluation of the properties of As-cast U-rich U–Zr alloys*”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 480, 857-862, 2009.
- [27] V. K. Orlov, V. M. Terplinskaya, N. T. Chebotarev, “*Decomposition of a metastable solid solution in uranium-molybdenum alloy*”, Atomic Energy, Vol. 88, 42-47, 2000.
- [28] S. Neogy, M. T. Saify, S. K. Jha, D. Srisvastava, M. M. Hussain, G. K. Dey, R. P. Singh, “*Microstructural study of gamma phase stability in U-9 wt.% Mo alloy*”, Journal of Nuclear Materials, 77-85, 2012.
- [29] B. S. Seong, C. H. Lee, J. S. Lee, H. S. Shim, J. H. Lee, K. H. Kim, C. K. Kim, V. Em, “*Neutron diffraction study of U-10 wt% Mo alloy*”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 277, 274-279, 2000.
- [30] ASM Handbook, *Alloy Phase Diagrams - Volume 3*, 1992.

- [31] V. P. Sinha, P. V. Hegde, G. J. Prasad, G. K. Dey, H. S. Kamath, “*Phase transformation of metastable cubic  $\gamma$ -phase in U-Mo alloys*”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 506, 253-262, 2010.
- [32] J. M. Fackelmann, A. A. Bauer, D. P. Moak; “*Dilute Uranium Alloys*”, BMI-X-10264, Battelle Memorial Institute, 1969.
- [33] A. V. Vatulin, A. V. Morozov, V. B. Suprun, Y. I. Petrov, Y. I. Trifonov, “*Radiation Resistance of high-density uranium-molybdenum dispersion fuel for nuclear research reactors*”, Atomic Energy, Vol. 100, 37-46, 2006.
- [34] J. F. Haefling, A. H. Daane; “*The immiscibility limits of uranium with the Rare-Earth metal.*” Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 215, 336-338, 1959.
- [35] O. S. Ivanov, G. N. Bagrov, “*Isothermal cross sections of the triple system uranium-molybdenum-zirconium at 1000 °C - 625 °C*”, Struct. Alloys Certain Systems Cont. Uranium Thorium, 131-153, 1963.
- [36] J. M. Park, H. J. Ryu, S. J. Oh, D. B. Lee, C. K. Kim, Y. S. Kim, G. L. Hofman, “*Effect of Si and Zr on the interdiffusion of U-Mo alloy and Al*”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 374, 422-430, 2008.
- [37] Y. S. Kim, G. L. Hofman, A. B. Robinson, D. M. Wachs, H. J. Ryu, J. M. Park, J. H. Yang, “*Irradiation performance of U-Mo-Ti and U-Mo-Zr dispersion fuels in Al-Si Matrixes*”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 427, 233-238, 2012.
- [38] O. J. JUNIOR, “*Contribuição ao Estudo da Fusão a Arco sob Atmosfera de Gás Inerte da Esponja de Zircônio*”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, 1990.