



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ailton da Silva Ferreira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE URÂNIO
U-Zr-Nb**

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá, Agosto/2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ailton da Silva Ferreira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE URÂNIO
U-Zr-Nb**

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Agosto/2011

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e depois a minha mãe por todo o apoio e carinho.

Aos meus irmãos Ataíde e Dailton.

Ao meu orientador, Professor Dr. Andrea Paesano Júnior, pela paciência e orientação desde a iniciação científica até o mestrado. E por mais uma vez me dar à oportunidade de contar com a sua valiosa orientação para a minha vida acadêmica e pessoal.

Aos meus amigos de Sorocaba, Parça, Pedro e Lucas, os quais me deram apoio incondicional durante o período que estive por lá realizando os procedimentos experimentais.

Aos meus amigos Chicão, Tiru, Digão, Vlad, Marcel e Guilherme.

Agradeço também a todos os funcionários CTMSP-ARAMAR que participaram diretamente deste trabalho: Professor Ricardo Gonçalves Gomide, Selma, José Marcelo, Cláudio Padovani, Lucio e Pedro.

Não podia me esquecer dos companheiros de laboratório da UEM Flávio, Valdecir, Fábio e Graciele.

Aos técnicos extremamente competentes da oficina mecânica, Márcio e Jurandir.

Ao João “vidreiro” e “artesão” pela ajuda nos encapsulamentos.

Em fim, agradeço a todos aqueles que me ajudaram nesta caminhada e aos que não ajudaram também.

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 do tipo γ -(U, M', M'') – onde M' e M'' = metais de transição – para reatores nucleares de potência do tipo PWR compactos. Neste sentido, ligas metálicas de U-X(83Zr-17Nb) – com X = 38 - 60 wt.% - foram fundidas em forno a arco e, na sequência, tratadas termicamente em diferentes atmosferas e temperaturas. 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 eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, para determinação da microestrutura resultante. Os resultados mostraram que as amostras como-fundidas solidificaram majoritariamente na fase γ -(U, Zr, Nb), com uma microestrutura bastante homogênea. A exceção ficou por conta da amostra mais rica em zircônio, que apresentou, além de γ -(U, Zr, Nb), uma macrosegregação da fase β -Zr. Verificou-se, ainda, que os resfriamentos rápidos produziram a fase martensita (α') e promoveram decomposição parcial da fase γ em δ e α , em quantidades que dependem de X. Além disto, o contorno de grão resultou mais bem definido, com a formação de precipitados irregulares nos próprios contornos e, também, dentro dos grãos.

Abstract

The main objective of this investigation was to provide subsidies to establish a long lasting strategy in the fabrication of metallic nuclear fuels based on alloys of the γ -(U, M', M'') type – with M' and M'' = transition metals – for nuclear power reactors of the compact PWR kind. In this sense, U-X(83Zr-17Nb) metallic alloys – with X = 38 - 60 wt.% - were arc melted and, in sequence, heat treated at different atmospheres and temperatures. At the end of the heat treatment, the annealed samples were quenched in water to room temperature. After each preparation step, the samples were characterized by X-ray diffraction – to identify the present crystalline phases - and by scanning electron microscopy or dispersive energy spectroscopy, to determine the resulting microstructure. The results showed that the as-melted samples crystallized mostly with the γ -(U, Zr, Nb) phase, presenting a considerably homogeneous microstructure. The exception was on account of the zirconium richest sample which revealed, besides the γ -(U, Zr, Nb) phase, a macro segregation of the β -Zr phase. It was further observed that the quenching procedures originated a martensite phase (α'') and induced the partial decomposition of the γ phase in the δ e α phases, in relative amounts that depended on X. In addition, the quenching produced a better-shaped grain boundary, with irregular precipitates along the boundaries and inside the grains.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Modelo da gota para fissão nuclear.....	6
Figura 2.2 – Reação em cadeia.....	7
Figura 2.3 – Esquema de um reator nuclear PWR.....	11
Figura 2.4 – Diagrama de fases de equilíbrio U-Cr.....	23
Figura 2.5 – Diagrama de fases de equilíbrio U-Al.....	25
Figura 2.6 – Diagrama de Fases U-Mo.....	28
Figura 2.7 – Padrões de difração das seis ligas de U-Mo investigadas por Buckers e colaboradores.....	29
Figura 2.8 – Difractogramas de raios-X das ligas obtidas por metalurgia do pó e fusão a indução: U-2wt.%Mo (a) e (b); U-5wt.%Mo (c) e (d); U-10wt.%Mo (e) e (f).....	31
Figura 2.9 – Diagrama de fases do U-Ti.....	32
Figura 2.10 – Diagrama de fases do U-Nb.....	33
Figura 2.11 – Microdureza Vickers das ligas U-5,6wt.%Nb (a) e U-7,7wt.%Nb (b), resultantes da ciclagem térmica.....	35
Figura 2.12 – Micrografia das ligas U-5,6wt.%Nb (a) e U-7,7wt.%Nb (b), resfriadas bruscamente em água.....	36
Figura 2.13 – Micrografia das ligas U-5,6wt.%Nb (a) e U-7,7wt.%Nb (b), tratadas termicamente por 100.000 min. em 300°C.....	36
Figura 2.14 – Dureza da liga U-Nb, em função da taxa de resfriamento.....	38
Figura 2.15 – Padrões de difração das amostras resfriadas com as taxas de XKs^{-1} : 250 Ks^{-1} (a); 10 Ks^{-1} (b); 2,2 Ks^{-1} (c); 0,83 Ks^{-1} (d); 0,04 Ks^{-1} (e).....	40
Figura 2.16 – Diagrama de fases do U-Zr.....	41
Figura 2.17 – Resultados de dilatométrica para a liga U-2wt.%Nb; para efeitos de comparação a dilatométrica convencional do urânio puro também é mostrada.....	43
Figura 2.18 – Difractogramas de raios x da liga U-2wt.%Nb: amostra como-fundida (a) e amostra tratada termicamente 900°C por 2 h e resfriada bruscamente em água (b).....	43
Figura 2.19 – Micrografia (elétrons retroespalhados) da liga U-2wt.%Zr como fundida (a) e Mapeamento da energia dispersiva de raios X referente a Zr-L _α (b).....	44

Figuras 2.20 – Micrografias da liga U-2wt.%Zr tratada termicamente em 900°C por 2h (a) e (c), modo BSE; (b), (c) e (d) mapeamento químico de Zr.....	45
Figura 2.21 – Microestrutura, padrão de difração (a) e (b); EDS da matriz δ -UZr ₂ e precipitado α -Zr (c) e (d) do combustível U-Zr sinterizado.....	47
Figura 2.22 – Microestrutura da liga U-Zr, depois de tratada termicamente em 590°C e 700°C por 500, 2000 e 4000 h.....	47
Figura 2.23 – Precipitados ricos em urânio formado após o tratamento térmico em 590°C por 4000 h.....	48
Figura 2.24 – Representação tridimensional do diagrama de fases de equilíbrio de U-Zr-Nb.....	49
Figura 2.25 – Padrões de difração de raios X para os pós das ligas U-9wt% Nb-3wt% Zr (a) e U-5wt% Nb-3wt% tratadas termicamente (b).....	51
Figura 2.26 – Mudanças microestruturais dos pós das ligas: U-9wt.%Nb-3wt.%Zr atomizada (a); U-9wt.%Nb-3wt.%Zr tratada termicamente em 500°C por 24 h (b); U-5wt.%Nb-3wt.%Zr tratada termicamente em 500°C por 24 h (c).....	52
Figura 2.27 – Padrão de difração de raios X para a liga U-10wt.%Nb-4wt.%Zr indicando as posições 2 θ da fase γ , cúbica de corpo centrado.....	53
Figura 2.28 – Micrografia utilizando feixe de elétrons retroespalhados para a liga U-10wt.%Nb-4wt.%Zr.....	53
Figura 3.1 – Esquema do forno a arco existente no Laboratório de Materiais Especiais do DFI/UEM.....	56
Figura 3.2 – Forno a arco EDG do LabMat.....	58
Figura 3.4 – Sistema de encapsulamento.....	59
Figura 3.5 – Representação esquemática do tratamento térmico seguido de têmpera no forno resistivo.....	60
Figura 3.6 – Botão e lâmina seccionados por corte metalográfico das amostras como-fundidas e tratadas.....	61
Figura 4.2 – Padrões de difração para as amostras como-fundidas: M40 (a), M50 (b), M55 (c) e M60 (d).....	66
Figura 4.3 – Micrografias das amostras como-fundidas: M40 (a); M50 (b); M55 (c); M60 (d).....	72
Figura 4.4 – Espectros EDS das amostras como-fundidas para os pontos A e B sobre as micrografias das amostras: M40 (a) e (b); M50 (c) e (d); M55 (e) e (f); M60 (g) e (h).....	73
Figura 4.5 – Padrões de difração para as amostras: M40E (a), M50E (b), M55E (c) e M60E (d).....	76

Figura 4.6 – Micrografias das amostras encapsuladas e tratadas termicamente a 950°: (a) M40E; (b) M50E; (c) M55E; M60E, obtidas por MEV, no modo BSE.....	80
Figura 4.7 – Espectros EDS das amostras tratadas, para os pontos B e A das micrografias das amostras: (a) e (b) M40E; (c) e (d) M50E; (e) e (f) M55E; (g) e (h) M60E.....	81
Figura 4.8 – Padrões de difração de raios X para as: M40NE (a), M50NE (b), M55NE (c) e M60NE (d).....	83
Figura 4.9 – Micrografias das amostras não encapsuladas e tratadas termicamente: (a) M40NE; (b) M50NE; (c) M55NE; M60NE, obtidas por MEV, no modo SE.....	88
Figura 4.10 – Espectros EDS das amostras tratadas termicamente, para pontos situados sobre a matriz e precipitados: (a) e (b) M40NE; (c) e (d) M50NE; (e) e (f) M55NE; (g) e (h) M60NE.....	89
Figura 4.11 – Padrão de difração para amostras: M40NE* (a), M50NE* (b), M55NE (c) *, M60NE* (d) e Zr-17Nb(e).....	91
Figura 4.12 – Micrografias das amostras não encapsuladas e tratadas termicamente: (a) M40NE*; (b) M50NE*; (c) M55NE*; M60NE*, obtidas por MEV, no modo SE ou BSE.....	95
Figura 4.13 – Espectros EDS das amostras tratadas termicamente, para pontos situados sobre a matriz (ponto B) e precipitados (ponto A): (a) e (b) M40NE*; (c) e (d) M50NE*; (e) e (f) M55NE*; (g) e (h) M60NE*	96

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Produção mundial de combustíveis nucleares (2002) em função do tipo do reator (toneladas/ano).....	15
Tabela 2.2 – Solubilidade dos elementos de liga no urânio.....	20
Tabela 2.3 – Condições experimentais de têmpera.....	38
Tabela 3.1 – Resultados das análises químicas para os precursores, em % de massa ou em ppm, com seus respectivos desvios padrão.....	55
Tabela 3.2 – Quantidade em gramas dos elementos de liga para composição das cargas, pesados em uma balança analítica, nas frações prescritas.....	56
Tabela 3.3 – Designação de todas as amostras preparadas com seus respectivos tratamentos térmicos e composição.....	61
Tabela 4.1 – Posições dos três picos mais intensos da fase γ identificadas experimentalmente para as 4 amostras como-fundidas.....	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 A FISSÃO NUCLEAR.....	5
2.2 OS REATORES NUCLEARES.....	8
2.3 COMBUSTÍVEIS NUCLEARES.....	12
2.3.1 COMBUSTÍVEIS CERÂMICOS.....	13
2.3.2 COMBUSTÍVEIS METÁLICOS.....	14
2.5 O URÂNIO ELEMENTAR.....	16
2.6 LIGAS DE URÂNIO.....	19
2.7 SISTEMA U-Mo.....	27
2.8 SISTEMA U-Ti.....	32
2.9 SISTEMA U-Nb.....	33
2.10 SISTEMA U-Zr.....	40
2.11 SISTEMA U-Zr-Nb.....	48
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	54
3.1.1 FUSÃO DAS LIGAS U-Zr-Nb.....	54
3.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....	59
3.1.3 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	61
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	62
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	62
3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROANÁLISE (MEV-EDS).....	63

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1 INTRODUÇÃO.....	64
4.2 AMOSTRAS COMO-FUNDIDAS.....	64
4.3 AMOSTRAS ENCAPSULADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A 950°C/6h.....	74
4.4 AMOSTRAS NÃO-ENCAPSULADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A 950 °C/6h.....	82
4.5 AMOSTRAS NÃO-ENCAPSULADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A 700 °C/6 h.....	90
5 CONCLUSÕES.....	97
6 ANEXOS.....	98
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

INTRODUÇÃO

Recentemente, muitas notícias têm sido divulgadas sobre a camada de pré-sal, i.e., enormes jazidas de petróleo descobertas a grandes profundidades em algumas regiões do vasto litoral brasileiro como a bacia de Campos no litoral do Rio de Janeiro. Concomitantemente, surgem algumas questões, no que se refere à segurança física dessas jazidas e, mesmo, das fronteiras marítimas do Brasil.

Neste sentido, com o propósito de tornar ainda melhor as missões de vigilância e segurança do litoral brasileiro, nasce à necessidade do desenvolvimento de submarinos nucleares. A justificativa de se ter um submarino nuclear operando defensivamente ^[2, 4, 11, 15] está na capacidade deste vaso de tomar ações evasivas que demandam altas velocidades (i.e., de 6 a 15 m/s ou maior) pois, quanto maior a velocidade média, maior a “taxa de indiscrição”. Um submarino de propulsão convencional apresenta fontes de geração de energia fundamentadas em geradores a diesel e em baterias. Por isso, ele só pode alcançar as altas velocidades exigidas em manobras evasivas por um curto período de tempo, o que normalmente não passa de 1 hora. Isto se deve aos enormes requisitos de potência exigidos para propulsão, o que acarreta o rápido esgotamento das baterias, após o que tem que vir a tona para recarregá-las. Além disso, os submarinos convencionais precisam de ar para ligar os motores a diesel e, também, para descarregar os gases de exaustão na atmosfera. Desta maneira, limitam-se a velocidades médias de no máximo 6 m/s, tornando-se altamente vulneráveis à detecção por radar, à detecção visual e ao ataque de navios de superfície, aeronaves ou outros submarinos. Isto ocorre ^[4].

Em contrapartida, em um submarino de propulsão nuclear a energia provém da fissão nuclear, a partir de combustíveis nucleares avançados a base de urânio, que podem ser cerâmicos ou metálicos. Deste modo, os submarinos nucleares podem desempenhar altas velocidades (i.e., de 12 - 17 m/s) sem se aproximar da superfície. Dependendo da carga de combustível, um submarino nuclear pode ter uma autonomia de 14 voltas completas na Terra, à velocidade de 10 m/s [4, 11].

Os sistemas de propulsão de submarinos nucleares são, geralmente, constituídos por um pequeno (i.e., em relação aos reatores de energia comercial) reator de água pressurizada (PWR), podendo gerar uma potência média na faixa de 50 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 e questões de segurança que precisam ser considerados [4]. Neste contexto, ligas de urânio metálico têm atendido satisfatoriamente à maioria desses critérios.

No Brasil, nos últimos 30 anos, os combustíveis metálicos do tipo U-Mo e U-Nb têm sido pesquisados, principalmente, pelo Instituto de Pesquisas Energéticas (IPEN) a fim de serem aplicados em reatores nucleares de pesquisa (por exemplo, no IEAR-1 reator de pesquisa, do tipo piscina, com potência nominal de 5 MW, operando na potência de 2 MW, em ~ 40°C) [13, 20].

No presente momento, visando atender as necessidades 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, i.e., ~ 300°C) para propulsão naval, foi submetido há três 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 composto por duas instituições de Ensino e/ou pesquisa, que são a UEM e o CTMSP-ARAMAR. Tal proposta foi contemplada e prevê a formação de recursos humanos: um mestrado e um doutorado.

Nesta dissertação, optou-se por estudar ligas metálicas do sistema U-Zr-Nb com altos teores de zircônio e pequenas quantidades nióbio. As composições foram escolhidas com base nos diagramas de fases de U-Zr e de U-Nb, referenciando-se, especificamente, nas concentrações eutetóides de cada diagrama. No horizonte, a meta seria a obtenção de uma solução sólida homogênea, cristalizada na fase γ -U e termicamente estável na região compreendida entre as temperaturas ambiente até as temperaturas usuais de fabricação (i.e., 900°C); e também, se possível estável na temperatura de operação de um reator nuclear em condições normais (i.e., ~ 300°C).

As ligas de urânio metálico aqui preparadas foram fundidas e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Em seguida, foram caracterizadas por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Objetivando expor ao leitor o contexto deste trabalho, inicialmente apresentar-se-á (no capítulo 2) uma revisão bibliográfica respectiva aos aspectos gerais das reações nucleares, sobre reatores e suas aplicações, e tipos de combustíveis nucleares empregados. Por último, ainda neste capítulo, as ligas de urânio metálico mais utilizadas como combustível nuclear.

Após esta revisão serão apresentados no capítulo 3 os procedimentos experimentais adotados para a síntese e caracterização das amostras.

Em seguida, são mostrados e discutidos no capítulo 4 os resultados das amostras sintetizadas diretamente por fusão a arco e os resultados daquelas obtidas após diferentes tratamentos térmicos.

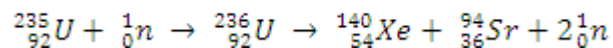
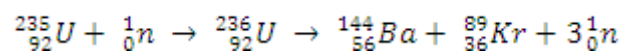
Por último, encontram-se neste trabalho as considerações finais (i.e., conclusões) e os apêndices.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A FISSÃO NUCLEAR

A fissão nuclear é um processo no qual um núcleo instável se divide em dois fragmentos de massas comparáveis. A fissão nuclear foi descoberta por Otto Hahn e Fritz Strassmann [1]. Com a colaboração de Lise Meitner, eles descobriram, após bombardear átomos de urânio ($Z = 92$), que os núcleos se dividiam em dois fragmentos com massas elevadas, chamados de fragmentos de fissão. Dois ou três nêutrons geralmente aparecem junto com os fragmentos de fissão [1,2].

Tanto o isótopo naturalmente mais abundante, o ^{238}U (99,28%), quanto o isótopo menos abundante, o ^{235}U (0,71%), podem ser fissionados mediante o bombardeio com nêutrons. Quando o ^{235}U absorve um nêutron, o nuclídeo gerado (^{236}U) se divide em dois fragmentos. Assim, estritamente falando, é o ^{236}U e não o ^{235}U que sofre a fissão, apesar de costumeiramente referir-se à fissão do ^{235}U [1,6]. As reações abaixo exemplificam a fissão. Note-se que os produtos de fissão são diferentes.



A fissão produzida através da absorção de nêutrons é chamada de “fissão induzida”, e para o ^{235}U é mais provável de ocorrer por meio do bombardeio com nêutrons de baixa energia ($\sim 0,0253$ eV). Alguns nuclídeos podem até sofrer fissão espontânea, i.e., sem absorção de nêutrons, porém

isso é raro. Saliente-se que a energia cinética total dos fragmentos da fissão é enorme, ou seja, cerca de 200 MeV por fissão, enquanto que em uma reação química a energia liberada é da ordem de alguns eV.

Pode-se entender qualitativamente a fissão com base no chamado modelo da gota (Figura 2.1). Como apontado anteriormente, um núcleo de ^{235}U absorve um nêutron (Figura 2.1 a), formando-se um núcleo de ^{236}U com excesso de energia (Figura 2.1 b). Esse excesso de energia produz uma violenta oscilação, durante a qual se forma um estrangulamento ligando dois glóbulos (Figura 2.1 c). A repulsão elétrica entre esses dois glóbulos faz o estrangulamento se estreitar cada vez mais (Figura 2.1 d) para, finalmente, formarem-se duas pequenas gotas (Figura 2.1 e) que se separam rapidamente [1].

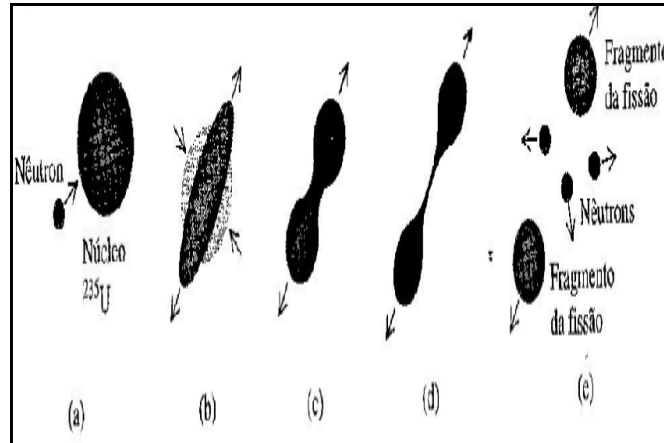


Figura 2.1 - Modelo da gota para fissão nuclear [1]

A fissão nuclear do urânio, desencadeada pelo bombardeio com nêutrons, libera outros nêutrons que podem desencadear outras fissões sucessivas, possibilitando uma reação em cadeia (Figura 2.2).

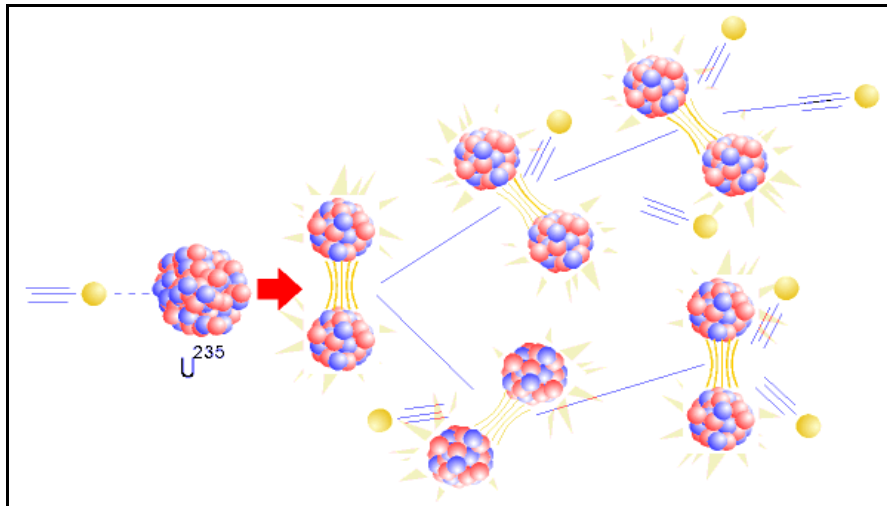
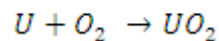


Figura 2.2 Reação em cadeia [2].

Na média, cada fissão nuclear de um núcleo de ^{235}U gera de 2,42 nêutrons livres, logo 40 % dos nêutrons são necessários para sustentar uma reação em cadeia. A probabilidade de um núcleo ^{235}U absorver nêutrons com energias pequenas (cerca de 0,0253 eV) é muito maior do que a probabilidade de absorver nêutrons com energias superiores (energias da ordem de 1 MeV), os quais são liberados durante a fissão.

A energia liberada em uma fissão nuclear é muito maior do que qualquer energia liberada em outro tipo de reação química. Por exemplo, quando o urânio é queimado para formar o óxido de urânio de acordo com a reação.



o calor de combustão é de aproximadamente 4500 Jg^{-1} . Expressa em energia por átomo, essa energia é igual a 11 eV por átomo. Em contraste, a fissão libera cerca de 200 MeV por átomo, uma energia quase 20 milhões de vezes maior [1,2].

A velocidade ou taxa temporal de uma reação em cadeia pode ser controlada, como em um reator nuclear, i.e., conduzida de maneira lenta, ou ser muita rápida e “descontrolada”, como em uma bomba nuclear. Entre as principais finalidades de se iniciar e manter de forma controlada uma reação em cadeia em um reator nuclear destaca-se a geração de energia elétrica, a produção de radioisótopos e a propulsão naval ^[17].

2.2 OS REATORES NUCLEARES

Os reatores nucleares, de uma forma simples, são equipamentos onde se processa uma reação de fissão nuclear controlada. Quando se discute sobre as aplicações de um reator nuclear (i.e., da energia nuclear), considerando uma sociedade planetária sustentada no consumo de energia e extremamente dependente dela, uma das principais aplicações de um reator nuclear é na geração de energia elétrica. Para isto, nos reatores nucleares existem alguns componentes importantíssimos, dispostos em uma configuração altamente precisa para iniciar uma reação em cadeia, permitindo que a energia liberada pelo material físsil após ser bombardeado por um fluxo nêutrons possa ser recuperada, e para controlar o processo de fissão.

Para os componentes essenciais de um reator são ^[3]:

- O elemento combustível, concentrados na região denominada núcleo;
- O moderador e outros elementos de controle da taxa de energia liberada;
- O fluido refrigerante, que remove o calor gerado no núcleo.

De uma maneira geral, os elementos combustíveis que participam da reação nuclear são constituídos por um núcleo composto de dois isótopos [50]:

- Isótopos físséis: ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu e ^{233}U ;
- Isótopos férteis: ^{238}U , ^{232}Th e ^{240}Pu , que geram isótopos físséis a partir da captura de um nêutron.

Em um reator nuclear os nêutrons com energias elevadas são propositalmente freados mediante colisões com núcleos do material circundante, este chamado de moderador. Assim, a energia desses nêutrons é diminuída, fazendo com que a probabilidade de ser absorvido por outros núcleos de ^{235}U seja maior. O material moderador geralmente é a água e ocasionalmente o grafite. A taxa de reação é controlada inserindo-se ou retirando-se as barras de controle, geralmente fabricadas a partir do carbeto de boro (B_4C) ou de cádmio, os quais absorvem nêutrons. O isótopo de ^{238}U também pode absorver um nêutron, quando a energia desse nêutron for muito elevada, tornando-se o ^{239}Pu . Contudo, a probabilidade de manter uma reação em cadeia é muito pequena [1]. Normalmente, o urânio usado em reatores nucleares precisa ser enriquecido por um processo conhecido como enriquecimento isotópico, onde a proporção de ^{235}U é aumentada para acima de 0,71% (i.e., maior do que a abundância natural). Em termos de enriquecimento, podem ser encontrados combustíveis com até 97% de enriquecimento, mas valores próximos a 3,8% são os mais freqüentes, devido ao programa internacional para limitação dos níveis de enriquecimento empregados nos reatores (*Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*) [1, 3]. Entretanto, frente às dificuldades inerentes ao enriquecimento

isotópico, há reatores que empregam o urânio natural como combustível e água pesada como líquido refrigerante [52].

Após a década de 1950, que marcou o início de operação do primeiro reator nuclear para geração de energia, muitos estudos sobre reatores e combustíveis nucleares foram feitos e houve grande desenvolvimento na área. Como consequência, várias foram às tentativas de emplacar a comercialização de novos modelos de reatores por algumas potências nucleares como a Rússia, os Estados Unidos e o Japão, por exemplo. Entretanto, no que se refere à produção de energia elétrica, apenas alguns reatores foram adotados [3, 25, 47, 48].

- Reatores refrigerados a gás e moderados com grafite (RCG ou Magnox com combustível a base de urânio metálico e reatores avançados refrigerados a gás, AGR, com combustível cerâmico do tipo UO_2);
- Reatores refrigerados e moderados com água leve (LWRs), dos quais existem dois tipos: reatores de água pressurizada (PWR, incluindo a versão em russo, WWER) e reatores de água fervente (RBC);
- Reatores refrigerados (sob pressão) e moderados com água pesada (reator Canadense, CANDU ou PHWR ou HWR);
- Reatores refrigerados com água leve, mas moderado, com um elemento diferente: grafite (LWGRs ou RBMKs, em russo) e água pesada (o avançado reator térmico japonês, ATR);
- Reatores não-moderados ou reatores rápidos (ou reatores de realimentação rápida LMFBRs), que são resfriados com sódio líquido, que continuam como unidades experimentais (ainda não iniciaram o estágio de operação comercial).

A Figura 2.3 representa esquematicamente um reator nuclear a água leve pressurizada (PWR), utilizado em usinas nucleares geradoras de eletricidade como nas usinas de Angra 1 e 2, por exemplo. Adicionalmente, o reator do tipo PWR é considerado referência para reatores de propulsão naval [12].

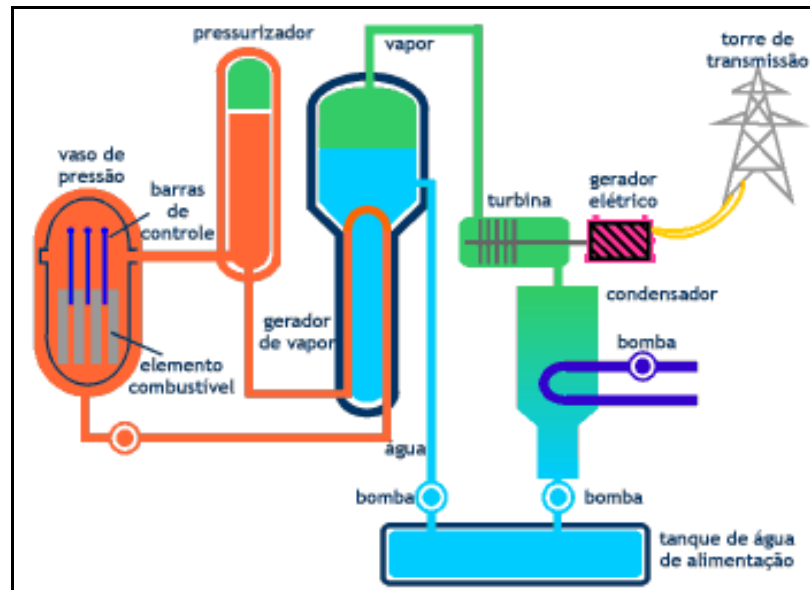


Figura 2.3 - Esquema de um reator nuclear PWR [12].

A energia da fissão liberada no elemento combustível é transformada em energia cinética dos fragmentos da fissão e o resultado imediato é o aumento da energia interna dos materiais do combustível e do moderador. Esse aumento de energia é transferido na forma de calor para a água que circunda o núcleo do reator; essa água quente e pressurizada passa por um gerador de vapor, com água fria a baixa pressão que recebe o calor da água quente, gerando vapor, o qual alimenta as turbinas dos geradores elétricos (Figura 2.3) [1,3, 6].

2.3 COMBUSTÍVEIS NUCLEARES

Os combustíveis nucleares são materiais capazes de produzir energia mediante um processo auto-sustentado de fissão nuclear. Essencialmente, são compostos por material radioativo contendo urânio (e/ou plutônio) e por um revestimento para proteger o combustível do ataque do refrigerante, impedindo a fuga dos produtos de fissão. Os combustíveis nucleares são uma parte importantíssima do reator e o seu comportamento pode afetar diretamente as características do reator, tais como nível de potência, transferência de calor e estabilidade. Dependendo do tipo de reator, o elemento combustível usado difere na concepção, podendo ser na forma de compostos cerâmicos, ligas metálicas e dispersões ^[3]. Define-se combustível tipo dispersão aquele constituído de ligas metálicas ou compostos intermetálicos ou, ainda, de compostos cerâmicos dispersos em matriz não físsil como, por exemplo, ligas de zircônio ou aço inox ^[13, 14].

No ciclo de produção do combustível nuclear estão envolvidas atividades que são necessárias para produzir material físsil adequado ao funcionamento dos vários tipos de reatores nucleares de potência e aquelas para administrar e dispor do material utilizado.

As principais atividades do ciclo dos combustíveis nucleares incluem ^[3]:

- Mineração de urânio e seu beneficiamento;
- Refino de urânio e conversão em hexafluoreto de urânio (UF₆);
- Enriquecimento de urânio e reconversão para metal ou óxido;
- Fabricação do combustível.

2.3.1 COMBUSTÍVEIS CERÂMICOS

Os combustíveis nucleares cerâmicos têm servido aos principais programas nucleares e são muito utilizados em usinas nucleares geradoras de energia elétrica (com reatores PWR e LWR). Os cerâmicos têm estabilidade dimensional às altas temperaturas e resistência aos danos causados por radiação. Além disso, os óxidos de urânio são quimicamente inertes ao ataque por água quente, o que é extremamente importante no caso de falhas da cobertura de um elemento combustível. Outra importante propriedade é a capacidade dos combustíveis nucleares cerâmicos de reter grande proporção de gases produtos da fissão nuclear ^[13].

A matéria prima para a produção e fabricação de combustíveis cerâmicos para reatores PWR é o gás hexafluoreto de urânio (UF_6) enriquecido a cerca de 3 - 5% em ^{235}U . Os processos de preparação de óxidos de urânio envolvem a reconversão do UF_6 para algum sal de urânio e a posterior redução para UO_2 , na forma de pó. Após essa etapa, o pó é prensado e sinterizado em forma de pastilhas, para atingir a densidade e as dimensões necessárias. Posteriormente, as pastilhas são colocadas em varetas (i.e., tubos finos) de zircaloy (liga de zircônio) ou aço inoxidável, os quais são, então, selados em ambas as extremidades. Essas varetas contendo o combustível, propriamente dito, são igualmente espaçadas em matrizes fixas e paralelas, formando os conjuntos de elementos combustíveis do reator ^[17]. Atualmente, são muito utilizados combustíveis nucleares cerâmicos constituídos por óxidos mistos (MOX) como, por exemplo, a mistura de UO_2 com PuO_2 (nos programas

nucleares francês, japonês e da Federação Russa, em reatores refrigerados e moderados com água leve) [7,8].

Atualmente, tem-se adicionado, também, óxido de gadolínio (Gd_2O_3) na matriz de UO_2 , visando a obtenção de uma solução sólida, onde o gadolínio atua como um absorvedor de nêutrons (denominado de veneno queimável), que ajuda no controle da reação nuclear [48].

2.3.2 COMBUSTÍVEIS METÁLICOS

Estes Figuram como os primeiros combustíveis nucleares a serem utilizados em reatores, mas foram substituídos pelos cerâmicos devido a limitações de desempenho. No entanto, durante a década de 1970, essas limitações foram resolvidas satisfatoriamente e atributos adicionais foram descobertos. Assim, durante a década de 1980, o combustível metálico U-Pu-Zr, por exemplo, tornou-se o escolhido para reatores do tipo integral rápido (*Integral Fast Reactor*), como proposto pelo Laboratório Nacional de Argonne (ANL) [3]. Os combustíveis metálicos também já foram (e ainda são) utilizados nos reatores Magnox e no RCG. Atualmente, são amplamente empregados nos reatores de propulsão naval, na forma de barras maciças [3,17].

Quando comparados aos combustíveis óxidos, os metálicos possuem como vantagem maior condutividade térmica - o que reduz a liberação de gases de fissão e reduz a probabilidade de fusão do núcleo, contribuindo para a segurança operacional - e maior densidade de isótopos físséis. Além disso, possuem um maior coeficiente de dilatação linear, induzindo a benefícios de segurança muito importantes. Adicionalmente, a reciclagem dos combustíveis

metálicos é relativamente mais simples, diminuindo a sua contribuição ao risco do repositório geológico [17].

Até o ano 2000, havia 18 países fabricando combustíveis nucleares para reatores nucleares comerciais. Atualmente, esses países possuem uma capacidade global de produção de 19.676 toneladas de urânio por ano. A tabela 2.1 apresenta o panorama de fabricação de combustíveis nucleares em toneladas por ano, no ano de 2002, de alguns dos principais países produtores do mundo, conforme o tipo de reator. Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), já há um excesso na capacidade de fabricação de combustível nuclear do tipo MOX e a previsão é de que esse excesso aumente significativamente com o tempo [8, 13, 17].

Tabela 2.1 – Produção mundial de combustíveis nucleares (2002) em função do tipo do reator (toneladas/ano) [8].

País	Reatores					
	LWR	PHWR	RBMK	GCR	AGR	Outros
Argentina		160				
Bélgica	500					
Brasil	120					
Canadá	1	2.700				
China	100					
França	800					
Alemanha	650					
Índia	25					
Japão	1.174					
Cazaquistão			2.000			
Coréia do sul	400	400				
Paquistão		20				
Romênia		150				
Rússia	1.620		900			50 (FBR)
Espanha	300					
Suécia	600					
EUA	3.900					
UK	330			1300	290	500

Até meados de 1970, em todo o mundo, os combustíveis nucleares utilizados nos reatores de pesquisa e de teste, compunham-se de urânio altamente enriquecido (*High Enrichment Uranium* - HEU; $U^{235} \geq 20\%$). No

entanto, no final de 1970, iniciou-se um programa concebido pela IAEA de redução de enriquecimento no combustível para reatores de teste e de pesquisa para minimizar as preocupações relacionadas com questões de proliferação de materiais nucleares no desenvolvimento de novos elementos combustíveis. Para isto, os *designers* de combustíveis tiveram de desenvolver um ciclo de combustível fundamentado em urânio de baixo enriquecimento, (*Low Enrichment Uranium* - LEU; $U^{235} < 20\%$) em vez de o urânio altamente enriquecido (*High Enrichment Uranium* - HEU; $U^{235} \geq 20\%$). Tecnicamente, a redução do nível de enriquecimento para patamares inferiores a 20% deveria ser compensada pela adoção de compostos com elevadas densidades de urânio, permitindo ciclos de operação com durações similares às configurações anteriores de alto enriquecimento [17].

Visando atender as necessidades técnicas relacionadas à diminuição do nível de enriquecimento de urânio, observou-se, em decorrência, que as ligas metálicas de urânio possuem densidades (de urânio no composto) e condutividades térmicas superiores às dos compostos cerâmicos. Deste modo, os combustíveis metálicos são candidatos em potencial para reatores nucleares [10, 11, 17].

2.5 O URÂNIO ELEMENTAR

O urânio é um actínídeo ($Z=92$), metálico, usado em várias aplicações devido à sua elevada densidade específica (i.e., $19,1 \text{ g/cm}^3$, 68% maior do que a do chumbo) e/ou suas incomparáveis propriedades nucleares. Naturalmente, o urânio elementar é constituído por três isótopos: ^{235}U (0,71%), ^{238}U (99,28%) e ^{234}U (0,005%). O isótopo ^{235}U , por ser um elemento radioativo, sofre

transmutações sucessivas até que o seu núcleo atinja uma configuração estável e o seu tempo de meia-vida é muito longo, aproximadamente 713 milhões de anos ^[18,19].

Obtém-se urânio metálico, por meio de uma reação química altamente exotérmica entre o tetrafluoreto de urânio (UF₄, um pó denso verde), enriquecido ou empobrecido, e magnésio metálico. A obtenção do UF₄ é realizada através da precipitação via cloreto estanhoso (SnCl₂), ácido fluorídrico (HF) e minério de urânio. Uma vez obtido, o UF₄ é misturado com o magnésio metálico em cadinhos de grafite ou de zircônia, a fim de minimizar possíveis contaminações no metal e, então, são reduzidos em um forno adequado. Neste processo, gera-se uma escória que apresenta na sua composição fluoreto de magnésio (MgF₂) e U metálico, conforme a reação abaixo:



Após a redução, o urânio é recuperado a partir da escória, utilizando-se processos químicos de purificação e calcinação em fornos resistivos, a temperaturas elevadas (~ 1500°C) e sob atmosfera (inerte) de argônio. Em seguida, é fundido em vácuo, por fusão à indução em vácuo, na forma de lingotes ^[19, 20].

O sólido elementar exibe três formas alotrópicas distintas, estáveis em determinados intervalos de temperatura: a fase γ (cúbica de corpo centrado) acima de 771°C, a fase β (tetragonal) entre 667°C e 771°C, e a fase α (ortorrômbica) abaixo de 661°C ^[20].

A fase α tem os seguintes parâmetros de rede à temperatura ambiente: $a_0 = 2,852 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,865 \text{ \AA}$ e $c_0 = 4,945 \text{ \AA}$, valores esses determinados por Jacob e Warren ^[21]. É altamente susceptível à corrosão e anisotrópica, gerando instabilidade dimensional durante ciclagem térmica e irradiação. Quando aquecida, os parâmetros a_0 e b_0 sofrem expansão, enquanto que o parâmetro c_0 apresenta retração ^[22].

A fase β do urânio apresenta maior “simetria” do que a fase α , porém ainda é anisotrópica. Por causa da sua ductilidade relativamente baixa, as deformações por laminação de ligas cristalizadas na fase β não são bem sucedidas. Refinamento dos difratogramas de raios X, como realizado por Tucker ^[23], usando amostras monocristalinas, forneceu os seguintes valores para os parâmetros de rede: $a_0 = 10,52 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,57 \text{ \AA}$.

A fase γ do urânio tem a estrutura “menos complexa” do que as outras duas formas alotrópicas, pois é cúbica de corpo centrado. Em vários estudos sobre o urânio metálico, como nos trabalhos de Saller, Rough e Wilson ^[25,28], verifica-se que o valor estimado para o parâmetro de rede da fase γ é $a_0 = 3,4740 \text{ \AA}$, à temperatura ambiente. Por ser isotrópica, a fase γ possui alta estabilidade dimensional à temperatura ambiente ou quando submetida à ciclagem térmica. Por apresentar uma estrutura cristalina isotrópica, a fase γ possui uma plasticidade maior do que a fase α e a laminação a quente é facilmente realizada nesta fase (i.e., 800 a 840°C) ^[24].

2.6 LIGAS DE URÂNIO

O urânio raramente é usado na forma metálica pura, mas sim como uma liga, i.e., ligado a outros elementos, objetivando melhorar algumas propriedades como a resistência à corrosão, a estabilidade estrutural e térmica, a estabilidade sob irradiação, além de aprimorar propriedades mecânicas em geral. As ligas de urânio são, geralmente, produzidas por fusão à indução ou a arco voltaico, mas pode-se também utilizar a técnica da metalurgia do pó [22, 25, 26].

Como verificado por Gentile [22], ligas na fase α apresentam propriedades químicas e físicas desfavoráveis para serem utilizadas durante a operação de um reator nuclear, tais como pobre estabilidade estrutural e térmica sob irradiação. Deste modo, ligas com estrutura α são consideradas inadequadas como combustíveis nucleares.

A fase γ , termicamente estável em alta temperatura, também é mais estável sob irradiação do que a fase α . Para o uso específico em reatores, testes experimentais têm, efetivamente, demonstrados melhores desempenhos sob irradiação e ciclos térmicos (até mesmo quanto a processos metalúrgicos tais como: laminação e usinagem) utilizando-se ligas de urânio de estrutura γ . Assim, torna-se necessário a estabilização desta fase em ligas de urânio metálico, nas temperaturas usuais de fabricação (i.e., laminação a quente em, aproximadamente, 800°C) e, também, de operação dos reatores em condições normais (aproximadamente 300°C). Neste sentido, elementos de liga são diretamente empregados como estabilizadores da fase γ [9, 11, 28].

A solubilidade dos vários elementos de liga é diferente para cada fase do urânio e a extensão da solubilidade, também, varia de elemento para elemento, assim como com a temperatura da liga. A fase α pode dissolver elementos até o máximo de 0,3 wt.% (wt.% = porcentagem em peso), já a fase β , pode dissolver elementos de liga num limite de 1,0 wt.% Elementos de liga como Mo, Nb, Ti e Zr podem formar uma solução sólida com fase γ , em uma concentração variando de 20 wt.% a 100 wt.%, enquanto que Au, Pd, Pt, Re, Rh, Ru e V são solúveis na fase γ no intervalo de 2,0 wt.% a 10 wt.% de concentração. No sistema U-Zr, por exemplo, o Zr é 100 wt.% solúvel na fase γ , enquanto que na fase β a solubilidade é de apenas 0,4 wt.%, a 692°C, e 0,1 wt.% na fase α , a 662°C [16, 18].

A tabela 2.2 contém a solubilidade máxima para alguns elementos de liga em cada fase do urânio.

Tabela 2.2 – Solubilidade dos elementos de liga no urânio

TEMPERATURA (°C)	FASE	SOLUBILIDADE
> 771 °C	γ (cúbica de corpo centrado)	De 20-100 %: Mo, Nb, Ti, Zr De 2-10 %: Au, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, V
771 – 667 °C	β (tetragonal)	Todos < 1,0 %
< 667 °C	α (ortorrômbica)	Todos < 0,3 %

Adicionalmente, os elementos de liga utilizados para compor as ligas de urânio devem possuir uma baixa seção de choque para absorção de nêutrons térmicos [9]. Deste modo, muitos trabalhos centraram-se nas ligas binárias U-Mo, U-Nb, U-Zr e nas ligas ternárias U-Zr-Nb, em virtude das seções de choque, relativamente baixas, que estes elementos possuem [43].

O zircônio e o nióbio metálico são materiais de grande interesse para a indústria nuclear, pois além de apresentarem baixas secções de choque de absorção de nêutrons térmicos, eles possuem elevadas resistências mecânicas e à corrosão. Na forma pura, o zircônio possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta com parâmetros de rede $a_0 = 5,0390 \text{ \AA} = b_0$ e $c_0 = 3,1360 \text{ \AA}$ à temperatura ambiente (fase α -Zr), que se altera para uma estrutura cúbica de corpo centrado à temperatura de 863°C com parâmetro igual a $a_0 = 3,5453 \text{ \AA}$ (fase β -Zr). Na maioria das aplicações nucleares do zircônio, ele é utilizado na forma de liga com pequenas adições de nióbio. No reator CANDU, por exemplo, os tubos de pressão por onde circula a água que refrigera o núcleo do reator são feitos a partir de uma liga Zr-2,5wt.%Nb. Mas, dentre todas as aplicações destaca-se a utilização da liga Zr-Nb como “pré-liga” para o urânio no combustível nuclear.

As ligas de urânio com estrutura γ são, geralmente, submetidas a tratamentos térmicos objetivando: 1) obter todas as adições de liga em uma solução sólida na fase γ ; 2) melhorar as propriedades mecânicas, tais como a dureza. Após o tratamento térmico, as ligas são resfriadas até a temperatura ambiente sob várias taxas de resfriamento.

Entretanto, sabe-se que, dependendo da taxa de resfriamento, podem surgir fases estáveis ou metaestáveis, conforme a composição da liga. Um resfriamento lento, por exemplo, resulta na decomposição da fase γ em duas fases estáveis. Um resfriamento rápido, por outro lado, pode suprimir esta decomposição difusional, produzindo fases metaestáveis que são formadas através de transformações martensíticas, transformações estas caracterizadas

pela ausência do processo de difusão e por mecanismos de cisalhamento de um certo conjunto de planos numa direção específica [44].

Em estudos realizados com ligas binárias U-Mo, U-Nb e U-Zr e ternárias U-Zr-Nb, por exemplo, tem-se identificado as fases metaestáveis α' , α'' , γ^0 , e γ^s . A específica existência de cada uma delas depende principalmente da composição da liga, da temperatura e do tipo de tratamento térmico. As duas primeiras são ortorrômbica e monoclinica, respectivamente. Ambas são formas distorcidas da fase α , formadas martensiticamente a partir da fase γ . Quanto as outras duas fases, γ^0 e γ^s , relata-se na literatura que ambas são estruturas baseadas em um reordenamento químico dos átomos da estrutura γ . Descreve-se que γ^s é uma estrutura cúbica, assim como γ , entretanto, $a_{\gamma^s} \approx 2a_{\gamma}$. Já γ^0 , cristaliza numa estrutura tetragonal de base-centrada, onde $a_{\gamma^0} \approx 2a_{\gamma}$ e $(c/a)_{\gamma^0}$ é ligeiramente menor do que $\frac{1}{2}$ [42, 44].

Conforme Wilkinson [25], as ligas de urânio podem ser classificadas em 3 categoriais de acordo com os diagramas de fases e, eventualmente, de alguns atributos típicos relacionados à fabricação e às propriedades dessas ligas:

- (i) Livre de compostos;
- (ii) De baixa miscibilidade na fase γ , com compostos intermediários;
- (iii) Altamente miscíveis na fase γ .

(i) Livre de compostos

Nesta categoria incluem-se os sistemas de baixa solubilidade que apresentam eutéticos ou eutetóides, como as ligas de urânio com magnésio, cálcio, prata, sódio, lítio, tungstênio, tório, tântalo, lantânio, cério, praseodímio,

cromo ou vanádio, por exemplo. Cromo e vanádio têm, consideravelmente, uma maior solubilidade no urânio do que os outros elementos desta categoria e os seus diagramas de fases apresentam, essencialmente, a mesma forma [27, 29].

A Figura 2.4 representa o diagrama de fases para o sistema U-Cr - em porcentagem atômica (at.%) de cromo - fundamentado, principalmente, nos dados de Daane e Wilson [25]. As características gerais desse diagrama estão bem estabelecidas para o canto rico em urânio. No entanto, no canto rico em cromo há uma incerteza com relação às fases de equilíbrio. Pode-se observar a presença de três pontos eutéticos no diagrama de fases U-Cr. O primeiro ($L \leftrightarrow \delta\text{Cr} + \gamma\text{U}$) ocorre com 20 at.% de cromo a 859°C. Os outros dois pontos eutetóides ocorrem com 3,0 ou 4,0 at.% de cromo a 760°C ($\gamma\text{U} \leftrightarrow \delta\text{Cr} + \beta\text{U}$) e com 2,5 at.% de cromo a 625°C ($\beta\text{U} \leftrightarrow \delta\text{Cr} + \alpha\text{U}$) [28].

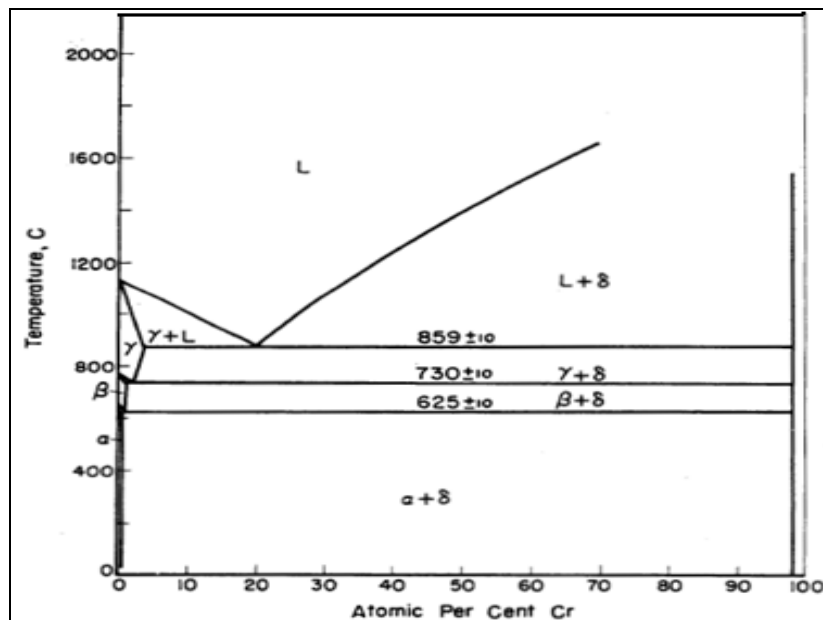


Figura 2.4 - Diagrama de fases de equilíbrio U-Cr [27].

Neste sistema, a fase δ é constituída por cromo puro e, assim como a fase γ , presente em um intervalo pequeno de composições, ela também possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. As temperaturas da decomposição eutética e eutetóide indicadas no presente diagrama estão em bom acordo com os valores reportados por Venkatraman e Neumann ^[27].

(ii) Baixa miscibilidade na fase γ , com compostos intermediários

Este grupo é caracterizado por apresentar uma solubilidade muito limitada em cada uma das fases terminais. Fazem parte desse grupo, como pares do urânio, os seguintes elementos: Be, Bi, Co, Cu, Ga, Au, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Si, Sn, Pd, Os, Ir e Zn.

No que diz respeito à utilização das ligas de urânio desse grupo como elemento combustível, as mais importantes e, talvez, as mais representativas, sejam as ligas de U-Al. Essas ligas têm sido utilizadas nos reatores nucleares de pesquisa, com elevados teores de enriquecimento de urânio (HEU). O alumínio é o elemento de liga escolhido por causa de seu baixo custo, pela disponibilidade no mercado, pelo processamento metalúrgico ordinário, pelas propriedades mecânicas adequadas e excelentes resistência à corrosão da água de refrigeração em até 100°C ^[31, 32, 33, 34].

A Figura 2.5 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema U-Al. Pode-se observar que, dependendo da quantidade de urânio, tem-se a formação de três compostos intermetálicos com proporções bem definidas (composição de linha no diagrama de equilíbrio U-Al): UAl_2 , UAl_3 e UAl_4 . Com relação às propriedades mecânicas desses compostos, sabe-se que os três apresentam diferentes durezas entre si. A respeito das suas estruturas cristalinas, verifica-

se que o composto UAl_2 é cúbico de face centrada e o UAl_3 é cúbico simples, já o composto intermetálico UAl_4 , cristaliza no sistema ortorrômbico.

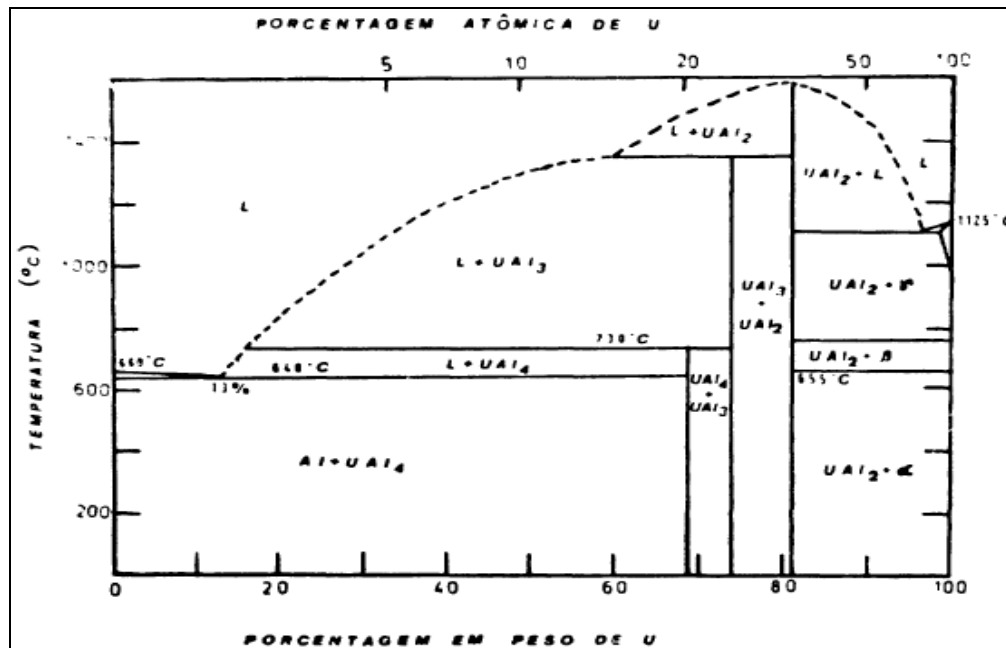


Figura 2.5 - Diagrama de fases de equilíbrio U-Al [35].

(iii) Altamente miscíveis na fase γ

Os sistemas com alta miscibilidade na fase γ (estrutura c.c.c.) são aqueles que se caracterizam por formar uma extensa solução sólida, contínua em altas temperaturas. Por meio de adequadas adições de alguns elementos de liga, a fase γ pode ser retida numa condição metaestável em baixas temperaturas. Ligas de urânio pertencentes a este sistema são constituídas por elementos de liga como o nióbio, háfnio, zircônio, molibdênio, titânio, plutônio, rutênio, ródio, paládio, e rênio. Por isto, estas ligas são materiais de grande interesse para a tecnologia de reatores nucleares, no que diz respeito à sua aplicação como combustíveis metálicos. Ostentam resistência a altas

temperaturas, invariância dimensional durante os ciclos térmicos e, geralmente, sob irradiação, além de uma excelente resistência à corrosão aquosa [25,39].

Além de possuírem alta solubilidade na fase γ , como característica principal, os elementos desta categoria formam também um fase intermediária com o urânio. Esta fase, normalmente rotulada como fase δ , tem uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, com uma composição bem definida. Entretanto, no sistema U-Zr, a fase δ possui um intervalo de composição de 42.5 a 57.5 wt.% de zircônio [46].

Outra característica marcante das ligas de alta miscibilidade na fase γ é a existência de um *gap* de miscibilidade nos diagramas de equilíbrio, contendo duas fases γ com composições diferentes. Este *gap* ocorre, por exemplo, nos sistemas U-Zr, U-Nb e U-Ti sob resfriamento para algumas faixas de composição da fase γ homogênea [25]. Em sistemas binários, as duas formas da fase γ resultantes do *gap* são referidas como γ_1 e γ_2 . Contudo, em sistemas ternários esta forma de denominação conduz a uma confusão, pois neste caso há dois sistemas binários a considerar, onde cada um deles possui uma fase γ_2 diferente. Deste modo, nos diagramas ternários de equilíbrio como, por exemplo, o do sistema U-Zr-Nb proposto por Dwight e Mueller [9], a designação do *gap* de miscibilidade da fase γ é γ_s para distinguir da fase γ_2 correspondente ao diagrama U-Zr, e γ_4 , para diferenciar da fase γ_2 do diagrama U-Nb.

2.7 SISTEMA U-Mo

No sistema U-Mo existem três soluções sólidas primárias, baseadas nas três formas alotrópicas do urânio, e uma fase intermediária, δ (composto intermetálico), de estrutura ordenada baseada na composição U_2Mo (Figura 2.6). As ligas de U-Mo formam a fase γ numa faixa de concentração de soluto relativamente alta e, por isso, também têm sido amplamente produzidas quando o objetivo é estabilizar a estrutura γ . As ligas contendo 5,4 a 20 wt.% (o limite de solubilidade sólida de molibdênio na fase γ) de molibdênio retém a fase γ à temperatura ambiente. Além disso, ligas U-Mo possuem boa resistência à oxidação em atmosfera de CO_2 e à resistência à corrosão em água a altas temperaturas. Assim, são materiais em potencial para uso como combustíveis nucleares. [24, 41].

A melhoria das propriedades mecânicas e físicas, atribuídas à adição do molibdênio ao urânio, justificou a sua utilização como elemento de liga em combustíveis metálicos, apesar da sua seção de choque ser ligeiramente maior do que alguns dos outros elementos pertencentes ao terceiro grupo [25].

Buckers *et al* [30], em 2009, prepararam ligas de U-7wt.%Mo e U-5wt.%Mo por fusão à arco sob atmosfera de argônio. Após a fusão, os lingotes foram submetidos a tratamentos térmicos em 650°C, por 45 e 60 minutos. Em seguida, foram laminados a quente e, novamente, submetidos a um tratamento térmico à 650°C, por 120 minutos.

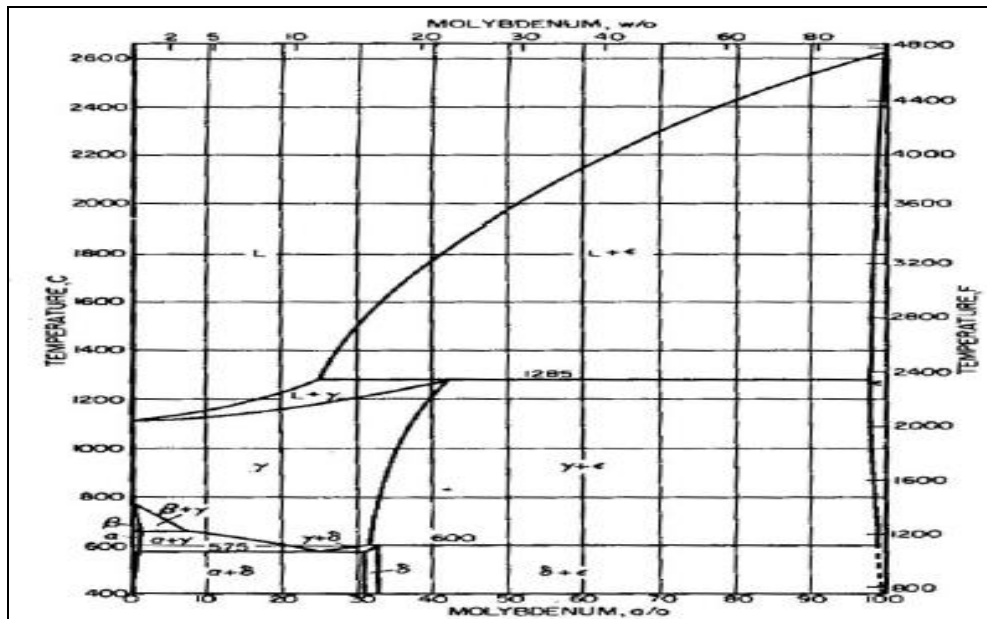


Figura 2.6 - Diagrama de Fases U-Mo [39].

Os autores observaram nos padrões de difração de raios X das seis ligas investigadas (Figura 2.7) picos característicos da fase γ . No entanto, a localização do pico de máxima intensidade varia de liga para liga o que, segundo os autores, ocorre devido às diferentes texturas cristalográficas presentes nas amostras, introduzidas no material pelos processos de fabricação. Ainda, conforme os autores, esta variação independe da concentração de molibdênio. Além disto, não houve nenhuma evidência nos padrões de difração de raios X de decomposição significativa da fase γ , tanto para a fase α como para a fase γ^0 .

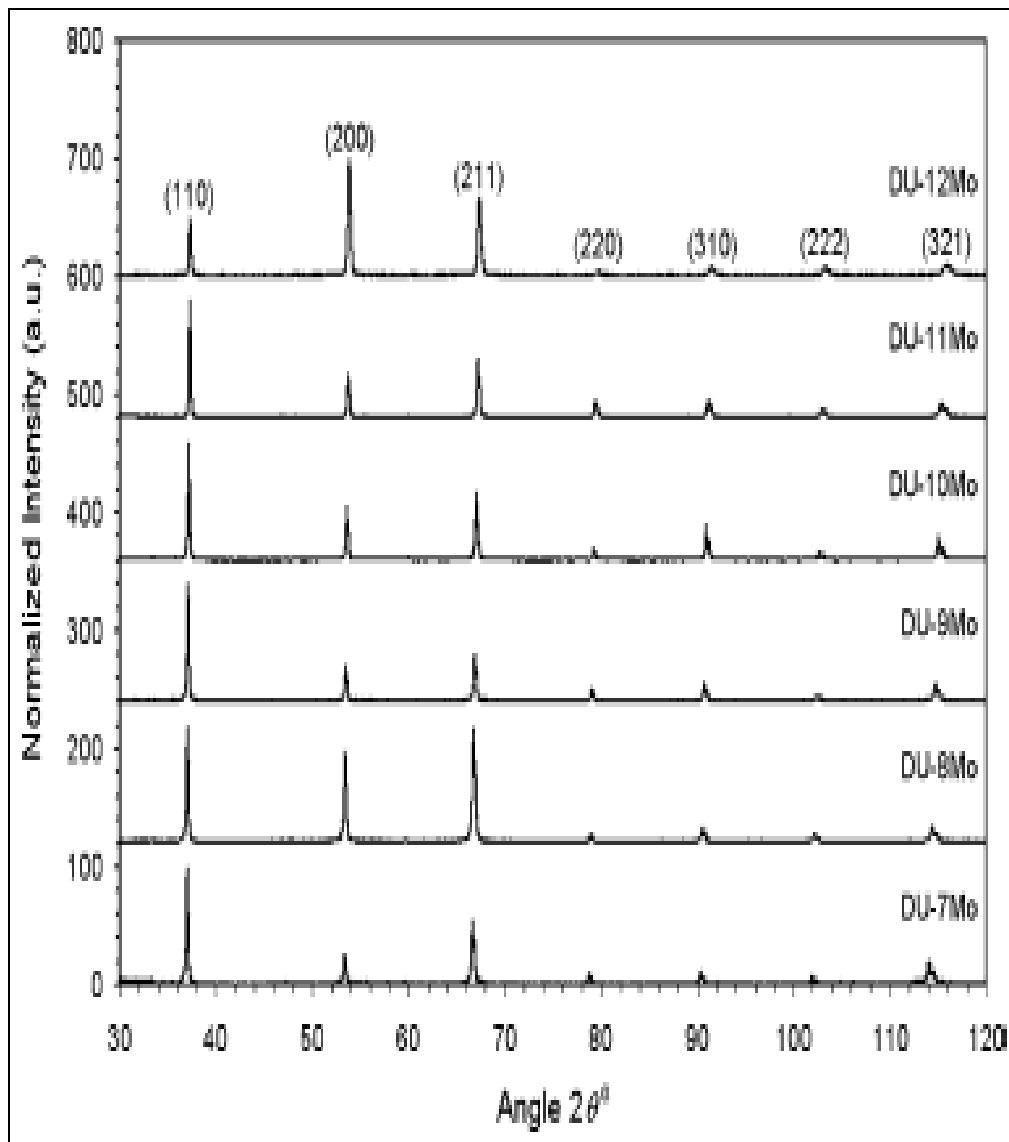


Figura 2.7 - Padrões de difração das seis ligas de U-Mo investigadas por Buckers e colaboradores^[30].

Sinha *et al*^[10], em 2009, prepararam ligas U-Mo com três composições diferentes – U-2wt.%Mo, U-5wt.%Mo e U-10wt.%Mo -, por duas técnicas diferentes. Inicialmente, os autores utilizaram a técnica convencional da metalurgia do pó, sinterizando os pós dos elementos de liga, em uma temperatura um pouco abaixo da temperatura solidus (i.e., 1050 °C), por 6 h sob vácuo. O material de partida para essas sinterizações foram pó de urânio metálico, com tamanho médio de partícula de 75 μm e pó de metálico de

molibdênio com tamanho médio de partícula de 200 μm . Além disso, as mesmas ligas foram sintetizadas por fusão a indução, numa temperatura acima da linha liquidus. As ligas preparadas por ambos os processos, foram resfriadas dentro dos fornos, sob vácuo em ambos os casos. Para determinação das fases presentes, as ligas preparadas foram caracterizadas por difração de raios X.

As ligas U-2wt.%Mo e U-5wt.%Mo preparadas seja por metalurgia do pó ou por fusão a indução, revelaram padrões de difração (Figuras 2.8 a, 2.8 b, 2.8 c e 2.8 d e 2.8 e) nos quais claramente, a fase majoritária foi a fase α , com pequenas quantidades de γ e uma fase intermediária δ (i.e., U_2Mo). A liga U-10wt.%Mo, seja por metalurgia do pó ou por fusão a indução, revelaram padrões difratométricos nos quais, apenas, pode-se identificar a fase γ (Figuras 2.8 e e 2.8 f).

É interessante observar que nos difratogramas (Figura 2.8) não há nenhuma evidencia da presença de óxido urânio ou de molibdênio dessas ligas, visto que os autores realizaram todas as operações em uma *glove box* sob atmosfera de gás argônio de alta pureza.

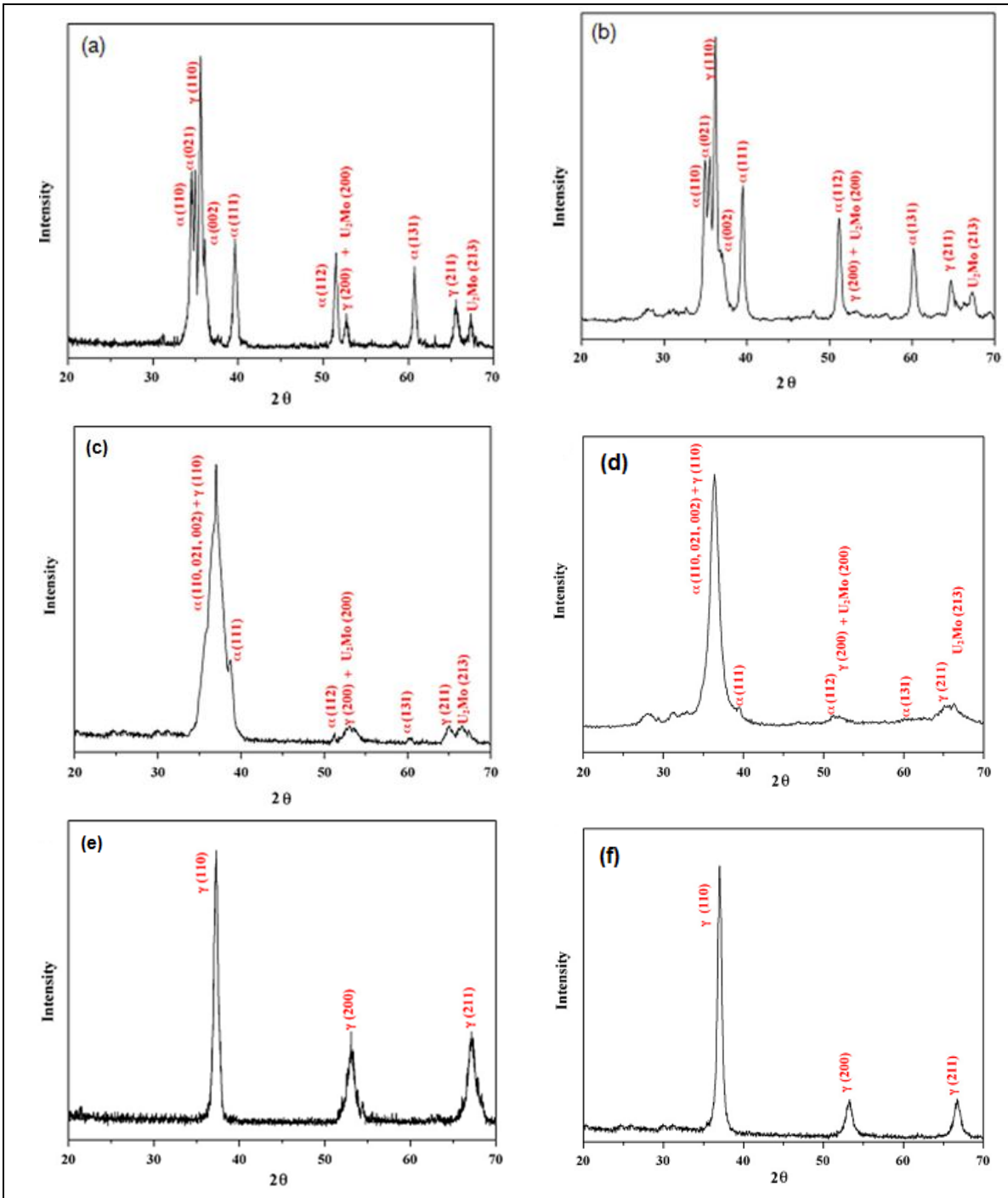


Figura 2.8 - Difratoformas de raios-X das ligas obtidas por metalurgia do pó e fusão a indução: U-2wt.%Mo (a) e (b); U-5wt.%Mo (c) e (d); U-10wt.%Mo (e) e (f) ^[10].

2.8 SISTEMA U-Ti

De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema U-Ti, representado na Figura 2.9, pode-se observar que urânio e titânio formam uma solução sólida contínua γ . Abaixo da linha *solidus* ocorre uma região monofásica, cristalizada com estrutura γ em toda a extensão. Sob resfriamento, a partir dessa faixa de temperatura, ocorre um *gap* da fase γ , em duas outras fases γ_1 e

γ_2 . Embora possuam as mesmas estruturas cristalinas, estas fases vão diferir na composição. Verifica-se, também, para o grande intervalo de composição da região compreendida entre γ_1 e γ_2 , da temperatura ambiente até 898°C, a presença da fase intermediária U_2Ti , composto intermetálico – denominado fase δ – de estrutura cristalina hexagonal compacta [25, 36, 40].

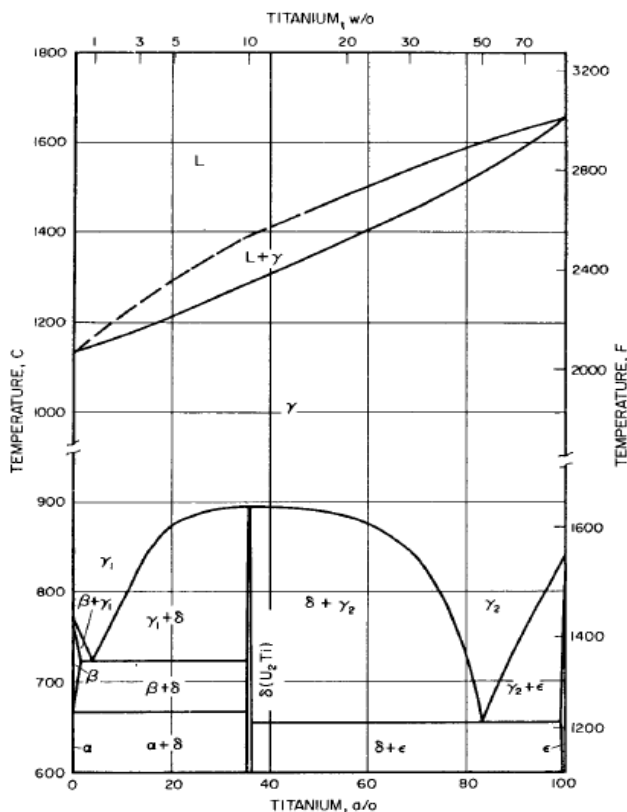


Figura 2.9 - Diagrama de fases do U-Ti [36].

Conforme o diagrama, nota-se, ainda, a pequena solubilidade do titânio nas fases α e β . De acordo com os números reportados no trabalho de Rough e Bauer [36], os valores máximos da solubilidade do titânio nas fases α e β são 3,0e 4,0 at.%, respectivamente.

2.9 SISTEMA U-Nb

Na Figura 2.10 está representado o diagrama de equilíbrio do U-Nb. Neste sistema, verifica-se também uma extensa solubilidade para o nióbio na fase γ do urânio, em altas temperaturas. Constata-se mais uma vez, como visto anteriormente para o sistema U-Nb, a “separação” da fase γ em duas, γ_1 e γ_2 , confirmando a existência de uma região de imiscibilidade. Em equilíbrio, numa ampla faixa de composições, em temperaturas próximas à ambiente, existe uma região bifásica $\alpha + \gamma$. Esta mistura de fases em equilíbrio tem pobres propriedades mecânicas de corrosão. Portanto, o material é geralmente temperado na fase γ e resfriado rapidamente até temperatura ambiente, assim estabilizando uma solução sólida supersaturada em nióbio. Com este procedimento, a fase γ pode ser mantida em temperatura ambiente, quando mais do que 7 wt.% de nióbio está presente [20, 42].

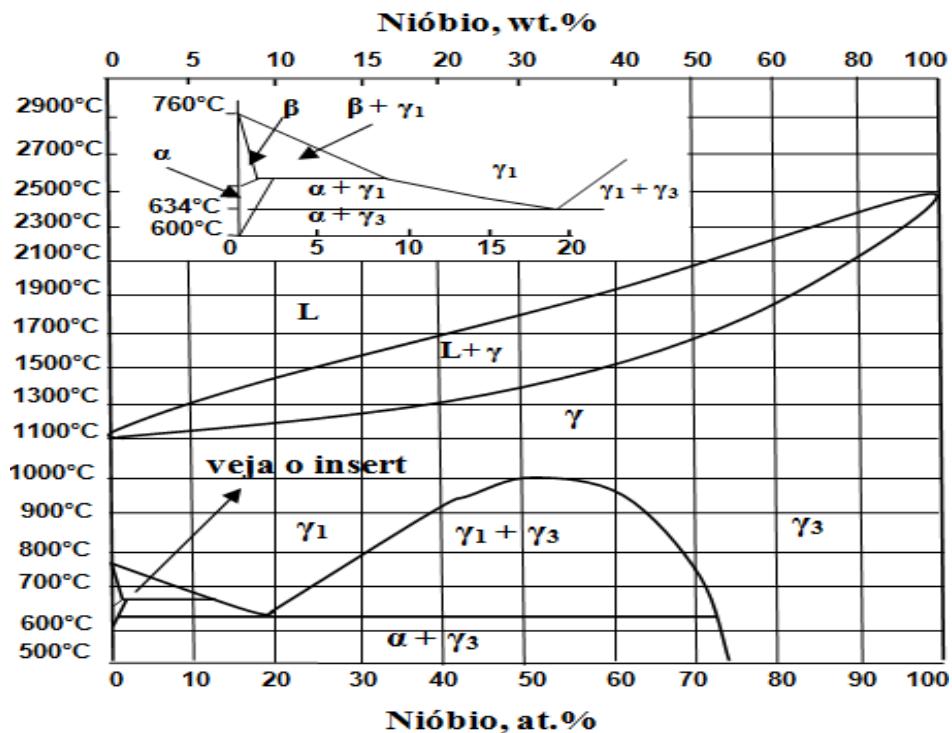


Figura 2.10 - Diagrama de fases do U-Nb [25].

A solubilidade máxima de nióbio nas fases α e γ está entre 1,0 a 2,0 wt.% de nióbio, à 668°C. De acordo com a Fig. 2.10, com 8 wt.% de nióbio, a aproximadamente 1100°C, teremos L + γ . Além disso, entre 900°C e 650°C teremos apenas uma solução sólida de estrutura cristalina γ . Resfriando-se o metal até a temperatura de 634°C (ponto eutetóide), ocorre a transformação $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_3$, permanecendo o sistema bifásico até a temperatura ambiente [20, 25].

Em 2007, Voltz *et al* [42] sintetizaram ligas de U–5,6wt.%Nb e U–7,7wt.%Nb, avaliando a influência de tratamentos térmicos nas transformações de fases, nas mudanças microestruturais e quanto à dureza dessas ligas. Inicialmente, as ligas foram fundidas em um forno a indução e, em seguida, laminadas a quente para produzir lingotes. Então, foram tratadas termicamente à 1000°C, por 6 horas, objetivando ligas composicionalmente homogêneas que, por fim, foram resfriadas naturalmente no forno. Na sequência, para um estudo da microestrutura, as amostras foram tratadas termicamente a 900°C (i.e., campo de fase γ) por 30 minutos e resfriadas bruscamente em água. Após essa etapa, um grupo de amostras foi encapsulado a vácuo e submetido a um ciclo térmico a 100°C, 200°C, 250°C e 300°C, por 10, 100, 1000, 10000 ou 100000 minutos, visando avaliar os efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas das ligas.

A Figura 2.11 apresenta a dureza das ligas em função da temperatura e do tempo do tratamento térmico. Os resultados obtidos pelos autores mostram claramente que a dureza aumenta com o tempo e a temperatura de tratamento térmico, tanto para a liga U–5.6wt.%Nb (Figura 2.11 a), como para a liga U–7.7wt.%Nb (Figura 2.11 b). Este comportamento, segundo os autores, deve-se à presença de fases metaestáveis formadas durante o tratamento.

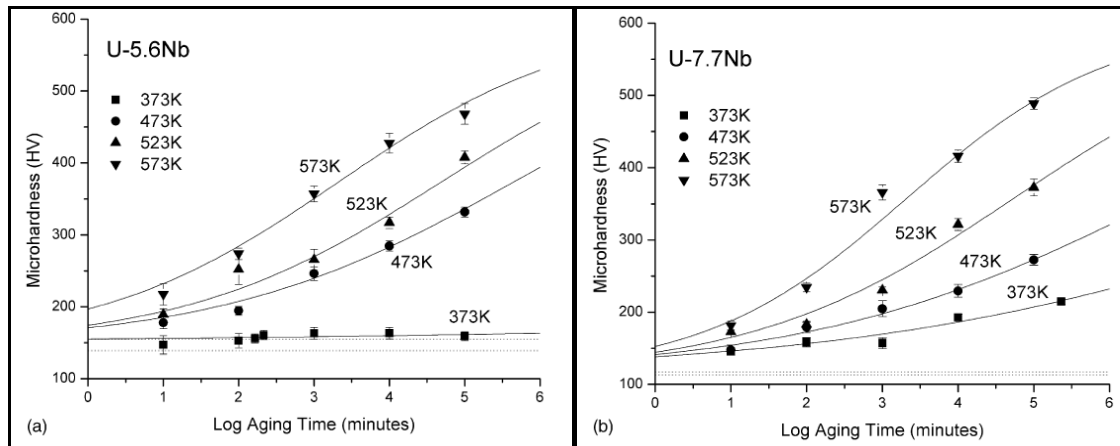


Figura 2.11 – Microdureza Vickers das ligas U–5.6wt.%Nb (a) e U–7.7wt.%Nb (b), resultantes da ciclagem térmica [42].

As Figuras 2.12 e 2.13 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica das ligas U–5,6wt.%Nb e U–7,7wt.%Nb, resfriadas bruscamente em água (Figura 2.12) e tratada termicamente a 300°C por 100000 minutos (Figura 2.13). Os campos claros das Figuras 2.12 (a) e 2.12 (b) representam grãos com estrutura γ , com pequenas inclusões de UC e Nb₂C (pontos escuros), distribuídas ao longo da matriz. Entretanto, para as ligas submetidas a um tratamento térmico de 300°C por 100000 minutos (ver Figuras 2.13 a e 2.13 b) as micrografias revelam uma microestrutura com formato acicular. Esta microestrutura é frequentemente atribuída à existência de fases metaestáveis α'' e γ^0 , na estrutura cristalina do material, evidenciando a ocorrência de transformações de fases $\gamma \rightarrow \alpha''$ e/ou $\gamma \rightarrow \gamma^0$. A formação dessas fases metaestáveis também foi verificada pelos autores, utilizando microscopia eletrônica de transmissão.

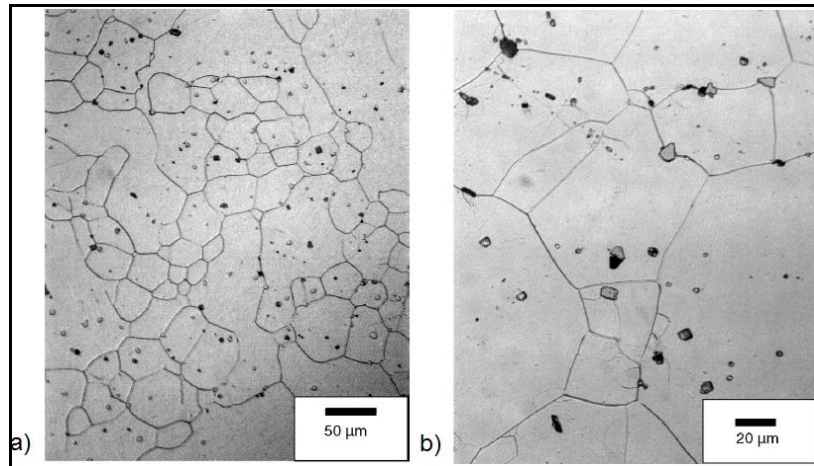


Figura 2.12 – Micrografia das ligas U-5.6wt.%Nb (a) e U-7.7wt.%Nb (b), resfriadas bruscamente em água.

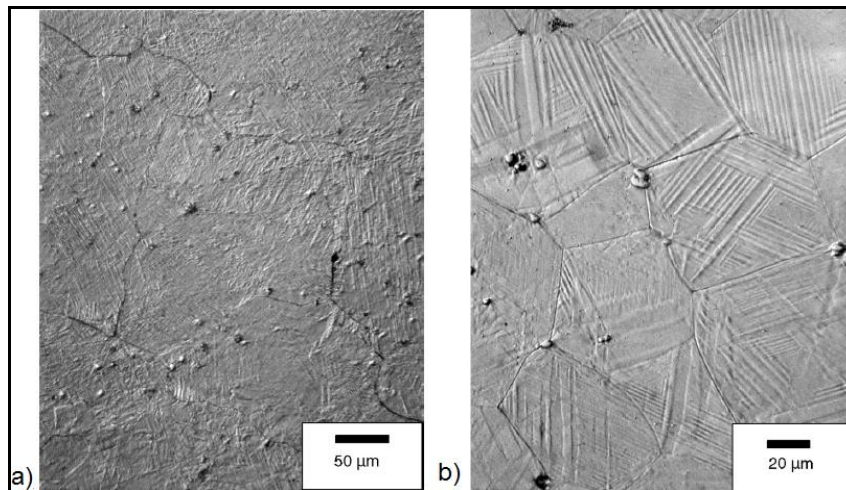


Figura 2.13 – Micrografia das ligas U-5.6wt.%Nb (a) e U-7.7wt.%Nb (b), tratadas termicamente por 100.000 min. em 300°C.

Manner *et al* ^[25], em 1999, examinaram a oxidação superficial da liga U-14.1at.%Nb por O₂ e D₂O, usando diversas técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS), por exemplo. Os estudos de XPS da oxidação da superfície por O₂ a 27°C, indicaram a formação de uma fina camada óxida, contida por UO₂ e Nb₂O₅. A mesma estequiometria também foi encontrada nas amostras preparadas a 227°C com O₂. Usando o D₂O, como mero oxidante a 27°C, verificou-se que uma camada óxida muito fina, menor do que 20 Å, foi criada na superfície da liga. Segundo os autores, com a formação

de Nb_2O_5 na superfície das ligas, as mesmas tornam-se na prática muito mais resistentes à corrosão, impedindo a difusão de O^{2-} na região de interface óxido/metálico.

Eckelmeyer *et al* ^[45], em 1984, estudaram os efeitos da taxa de resfriamento sobre a microestrutura, o comportamento mecânico e na resistência à corrosão da liga U-6at.%Nb. O material para este estudo foi produzido por fusão a arco, partindo-se de precursores (urânio e nióbio metálicos) de alta pureza. Os lingotes produzidos foram tratados termicamente em 1000°C (temperatura que corresponde ao campo da fase γ_1 , de acordo com o diagrama de fase U-Nb), por 4h, e laminados a quente. Os autores verificaram que a microestrutura e as propriedades mecânicas associadas às ligas resfriadas rapidamente são, marcadamente, diferentes e muito mais “adequadas” do que as das ligas resfriadas lentamente. A Figura 2.14 representa o efeito da taxa de resfriamento sobre a dureza. Quando resfriada muito lentamente (i.e., 10 Ks^{-1} a $0,2 \text{ Ks}^{-1}$) a partir de 800°C, representando uma situação para qual o equilíbrio entre as fases é continuamente mantido, a fase γ sofre uma decomposição em 647°C ($\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma$). Nessas condições, o material não tem boa resistência à corrosão, pois a fase α não contém, praticamente, nenhum nióbio em solução sólida. A dureza, entretanto, aumenta substancialmente. Em contrapartida, um resfriamento rápido (i.e., acima de 20 Ks^{-1}), a partir de um tratamento térmico em 800°C, pode suprimir a decomposição difusional. Entretanto, isto faz com que a fase γ_1 transforme-se martensiticamente para uma variante supersaturada da fase α , denominada α'' . α'' tem excelente resistência à corrosão, porque o nióbio está uniformemente

distribuído em solução sólida, mas sua dureza é baixa, conforme o esperado para a fase martensita.

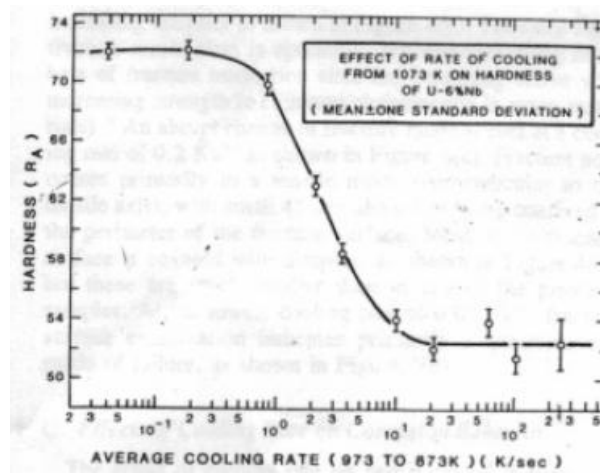


Figura 2.14 - Dureza da liga U-Nb, em função da taxa de resfriamento [45].

Algumas taxas de resfriamento obtidas pelos autores em suas pesquisas, e as diferentes condições com que o resfriamento foi obtido, estão representadas na tabela 2.3. Os valores reportados são valores médios das taxas de resfriamento, partindo-se de temperaturas entre 1073 K e 873 K. Obviamente, que a taxa de resfriamento instantâneo para cada condição diminui com o decréscimo da temperatura.

Tabela 2.3 – Condições experimentais de têmpera.

Taxa média de resfriamento a partir de 1073 K a 873 K (Ks ⁻¹)	Meio para tempera
250	Água destilada
62	Óleo
10	Ar comprimido
0,040	Resfriamento no forno

Os padrões de difração, usados para identificar as fases produzidas por diversas taxas de resfriamento são mostrados na Figura 2.15. Em todos os difratogramas obtidos para as amostras resfriadas com taxa de resfriamento igual ou maior do que 2 Ks^{-1} , pode-se claramente identificar a presença de α'' . As amostras resfriadas rapidamente (i.e., 250 Ks^{-1}) exibem picos de difração da fase α'' um pouco alargados (Figura 2.15 a); este alargamento é devido a distorções na rede cristalina produzidas em consequência dos severos gradientes térmicos impostos nas ligas durante o resfriamento brusco (*quenching*). Nas amostras resfriadas em taxas de resfriamento intermediárias (250 Ks^{-1} a 10 Ks^{-1}) os picos de difração da fase α'' vão se estreitando, como pode-se verificar nas Figuras 2.15 a e 2.15 b. Conforme a taxa de resfriamento diminui a partir de 10 Ks^{-1} até $0,83 \text{ Ks}^{-1}$, os picos de difração voltam se alargar novamente, como pode ser visto comparando as Figuras 2.15 b, 2.15 c, e 2.15 d.

Observa-se nas Figuras 2.15 (d) e (e), padrão de difração coletados para amostras resfriadas em taxas de resfriamentos inferior $0,83 \text{ Ks}^{-1}$, que os padrões de difração mudam substancialmente. Nestas amostras identifica-se a fase γ , além da α'' .

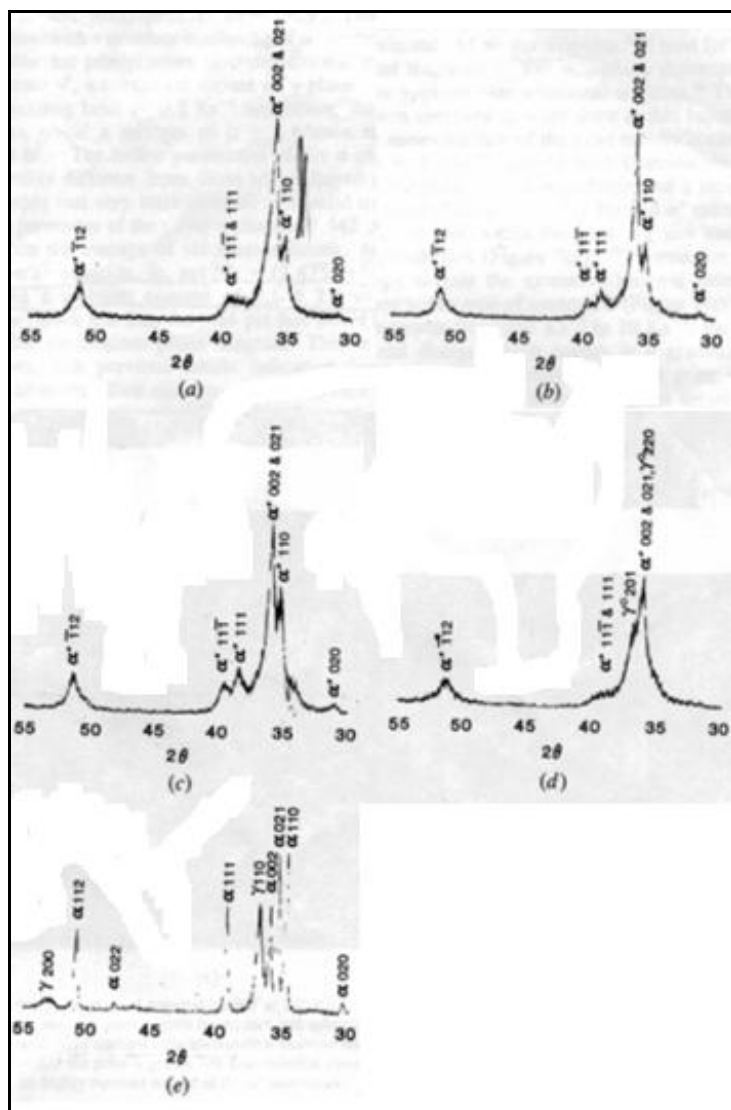


Figura 2.15 – Padrões de difração das amostras resfriadas com as taxas de XKs^{-1} : 250 Ks^{-1} (a); 10 Ks^{-1} (b); $2,2 \text{ Ks}^{-1}$ (c); $0,83 \text{ Ks}^{-1}$ (d); $0,04 \text{ Ks}^{-1}$ (e).

2.10 SISTEMA U-Zr

A Figura 2.16 apresenta um dos diagramas de fases existente do sistema U-Zr (em anexo, são apresentados mais outros dois diagramas de U-Zr, encontrados na literatura). Pode-se observar no diagrama U-Zr, que dependendo da quantidade de urânio ocorre a formação de solução sólida com as três formas alotrópicas do urânio elementar e mais um composto

intermetálico. Observa-se, também, a alta miscibilidade na fase γ , formando uma extensa solução sólida, contínua em temperaturas acima 800°C, e a ocorrência de um *gap* da fase γ em duas outras fases γ_1 e γ_2 . Sob resfriamento, a fase γ_1 se decompõe através de uma reação monotetóide em 693°C e a fase beta se decompõe por uma reação eutetóide em 662°C. A solubilidade do zircônio nas fases α e β é 0,2wt.% em 662°C e 0,41wt.% em 693°C, respectivamente, e, na fase γ -(U,Zr) a solubilidade é completa em temperaturas superiores.

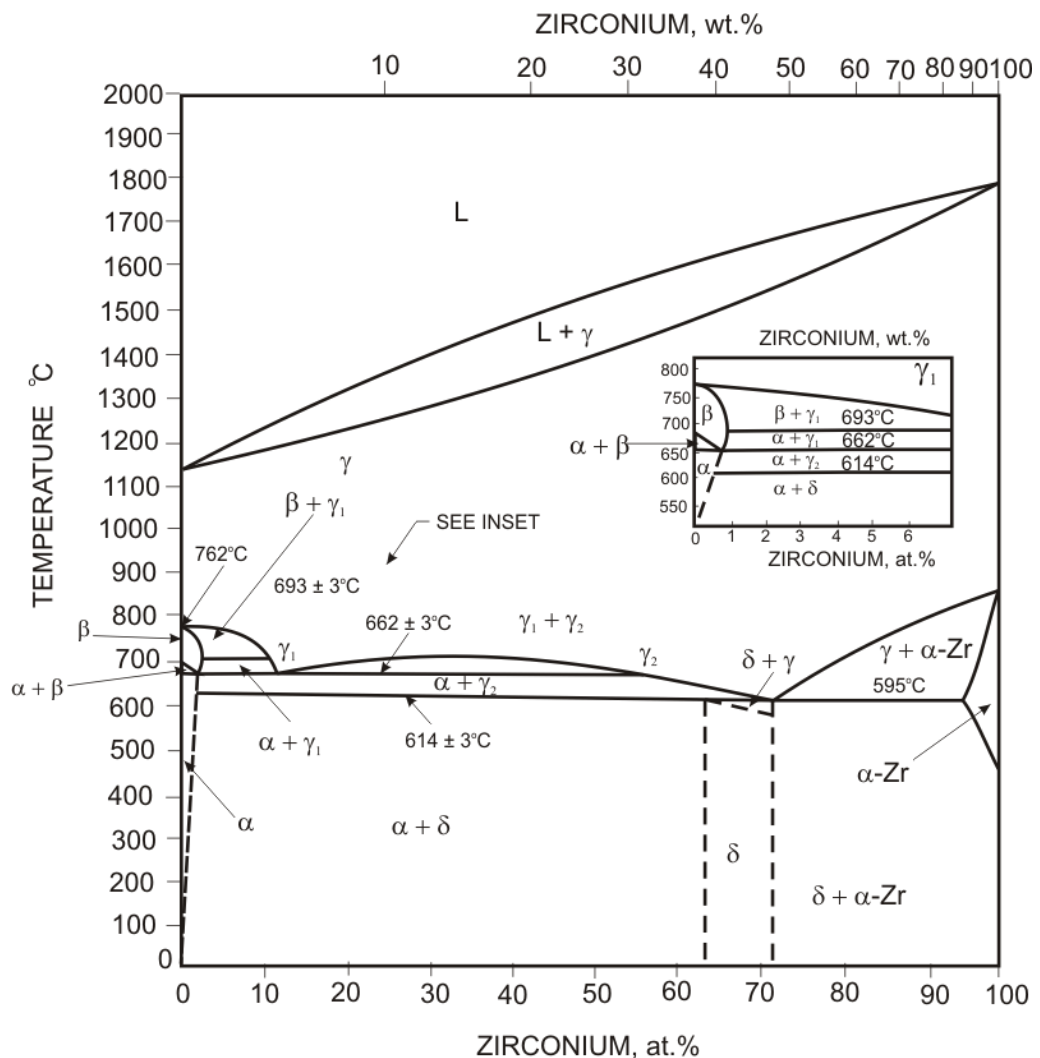


Figura 2.16 – Diagrama de fases do U-Zr [25].

Basaka *et al* ^[46], em 2009, produziram uma liga U-2wt.%Zr por fusão a indução e estudaram as transformações de fases que podem ocorrer nessa liga por dilatometria, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Uma amostra como-fundida foi laminada a quente, em uma temperatura de 800°C. Após a laminação, a mesma foi encapsulada em ampola de quartzo para, na sequência, ser submetida a um tratamento térmico em 900°C por 2h e, a seguir, a um resfriamento brusco em água até temperatura ambiente.

A Figura 2.17 mostra os resultados obtidos nos estudos dilatométricos, conduzidos mediante um aquecimento numa taxa de 1°C/min, a partir da temperatura ambiente até 900°C. Os resultados mostram uma transição de fase iniciando em 668°C, correspondendo a um ponto de decomposição eutetóide $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma''$. A segunda transição inicia-se em 694°C, indicando uma reação monotetóide ($\gamma \rightarrow \beta + \gamma''$). Continuando-se com aquecimento, verifica-se a formação completa da fase γ em 728°C, o que está de acordo com o diagrama de fases para esta liga.

Os resultados de difração de raios X obtidos pelos os autores, para identificação das fases presentes nas amostras como-fundidas e tratadas termicamente estão apresentados na Figura 2.18. Pode-se identificar nos padrões de difração a presença majoritária da fase α . Não observou-se nenhum pico característico de difração que pudesse ser atribuído à fase δ .

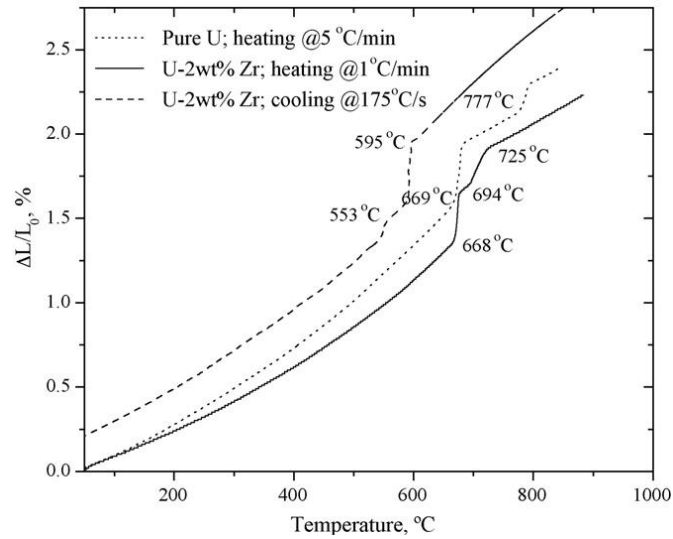


Figura 2.17 – Resultados de dilatometria para a liga U-2wt.%Nb; para efeitos de comparação a dilatometria convencional do urânio puro também é mostrada [46].

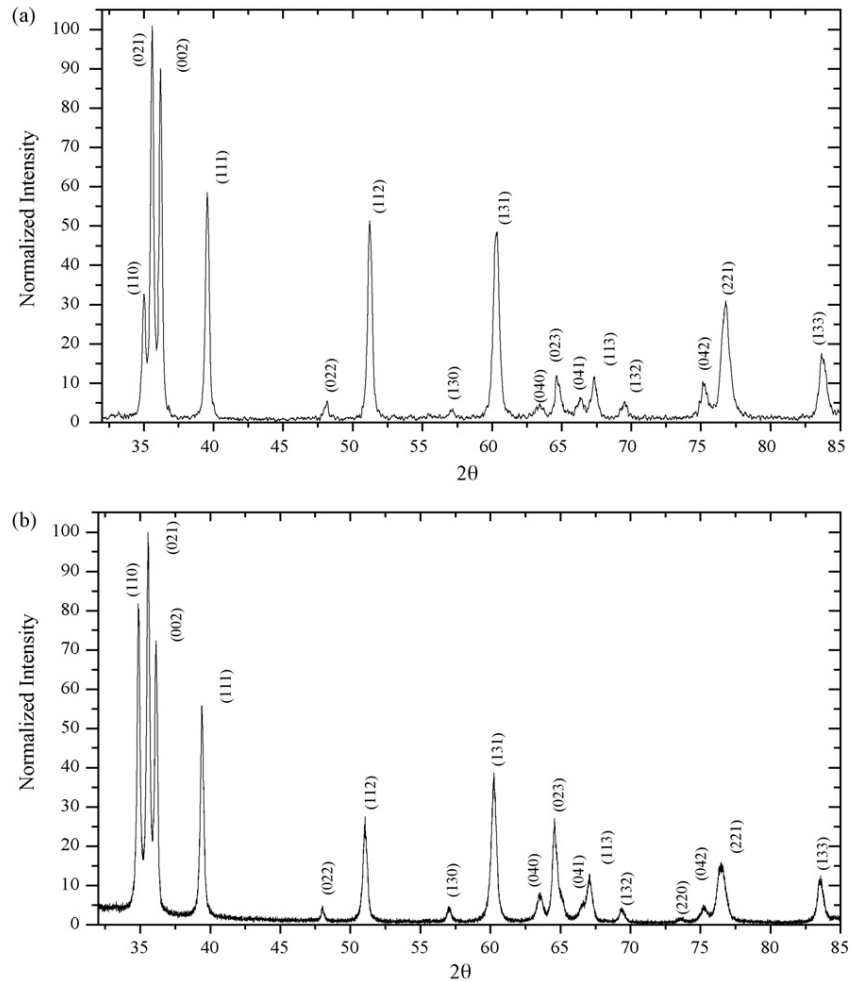


Figura 2.18 – Difractogramas de raios x da liga U-2wt.%Nb: amostra como-fundida (a) e amostra tratada térmicamente 900°C por 2 h e resfriada bruscamente em água (b) [46].

As Figuras 2.19 e 2.20 mostram a microestrutura da liga U-2wt.%Zr obtida por MEV, juntamente com microanálises de composição química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para as amostras como-fundidas e aquela tratada termicamente a 900°C por 2 horas e resfriada bruscamente em água. A Figura 2.19 (a) mostra a micrografia da liga como-fundida e o EDS para a região fotografada (Figura 2.19 b). Fica evidente que há uma diferença na concentração de zircônio entre a matriz (área de cor clara) e os precipitados (pontos pretos) existentes nessa amostra.

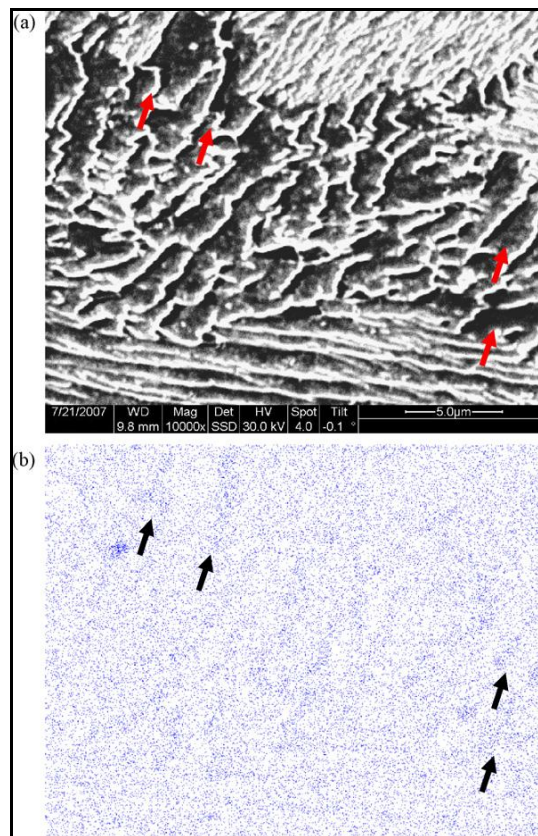
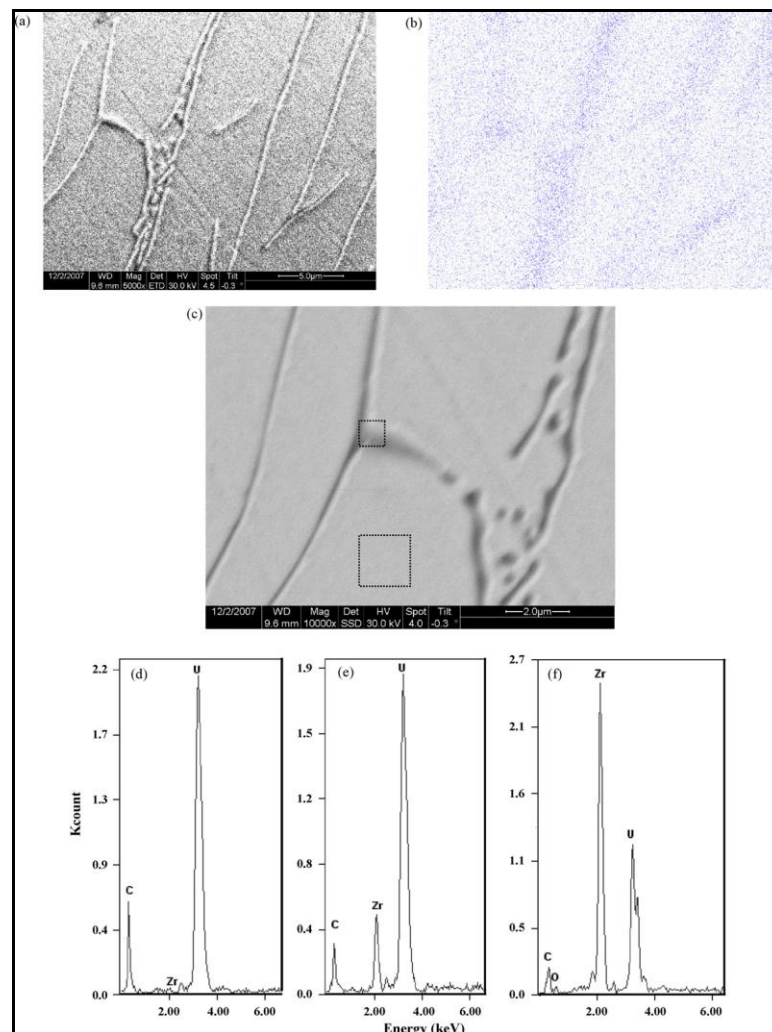


Figura 2.19 – Micrografia (elétrons retroespalhados) da liga U-2wt.%Zr como fundida (a) e Mapeamento da energia dispersiva de raios X referente a Zr-L_α (b) ^[46].

Nas Figuras 2.20 (a) e (c) estão apresentadas as micrografias da liga tratada e resfriada, juntamente com o mapeamento químico da área em questão (Figuras 2.20 b, 2.20 d e 2.20 f). Novamente, há uma diferença na concentração de zircônio entre a matriz (campos cinza claro) e os precipitados (campos de contraste escuro), porém essa amostra apresenta-se mais homogênea do que aquela como-fundida.



Figuras 2.20 – Micrografias da liga U-2wt.%Zr tratada térmicamente em 900 °C por 2h (a) e (c), modo BSE; (b), (c) e (d) mapeamento químico de Zr ^[46].

Os resultados obtidos por Basaka e colaboradores ^[46] via EDS para a amostra tratada termicamente mostram que a matriz contém em torno de 1 wt.% de zircônio e os precipitados contém 45 wt.% de zircônio, evidenciando a presença de fase δ , fase não verificada no resultado de difração.

Lee *et al* ^[47], em 2008, prepararam uma liga de U-80at.%Zr, por sinterização dos precursores em pó, em 1500°C, sobre vácuo por 2 horas. O produto final da sinterização foi usinado e tratado termicamente em 590°C e 700°C, por 500, 2000 and 4000 h. As fases cristalinas resultantes (i.e., para cada temperatura de tratamento) para cada um dos processos adotados pelo os autores foram identificadas por difração de raios X. A microestrutura foi examinada por microscopia eletrônica de varredura e análises químicas foram feitas usando-se EDS.

A Figura 2.21 apresenta a micrografia, o padrão de difração de raios X e os EDS's da região fotografada da liga U-80at.%Zr sinterizada. No padrão difratométrico, os autores identificaram e caracterizaram picos característicos referente a duas fases cristalinas: fase δ -UZr₂ (matriz) e α -Zr (precipitados). As composições químicas em porcentagem atômica (at.%) para a matriz e os precipitados (determinados via EDS) foram 80,12at.%U, 19,88at.%Zr e 0,94at.%U, 99,06at.%Zr, respectivamente.

A Figura 2.22 apresenta a microestrutura da liga U-Zr tratada termicamente em 590°C e 700°C, por 500h, 2000h e 4000h. Segundo os autores, houve poucas mudanças na microestrutura da liga depois do tratamento térmico em 590°C. Contudo, observou-se que o tratamento térmico em 700°C provocou mudanças evidentes na morfologia dos precipitados α -Zr, a

partir de um formato “agulha” para uma forma mais “arredondada”. Estas observações indicam que a fase α -Zr foi dissolvida na matriz δ -UZr₂, formando-se uma única fase.

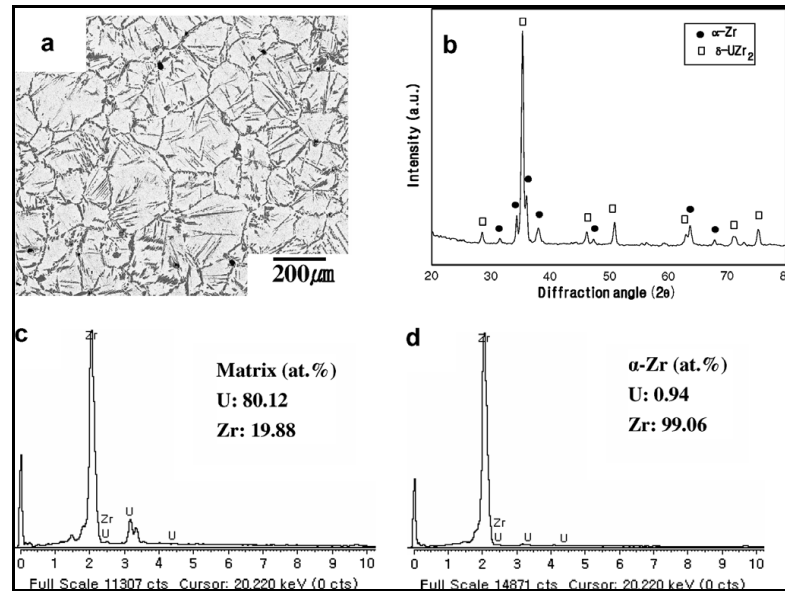


Figura 2.21 – Microestrutura, padrão de difração (a) e (b); EDS da matriz δ -UZr₂ e precipitado α -Zr (c) e (d) do combustível U–Zr sinterizado [47].

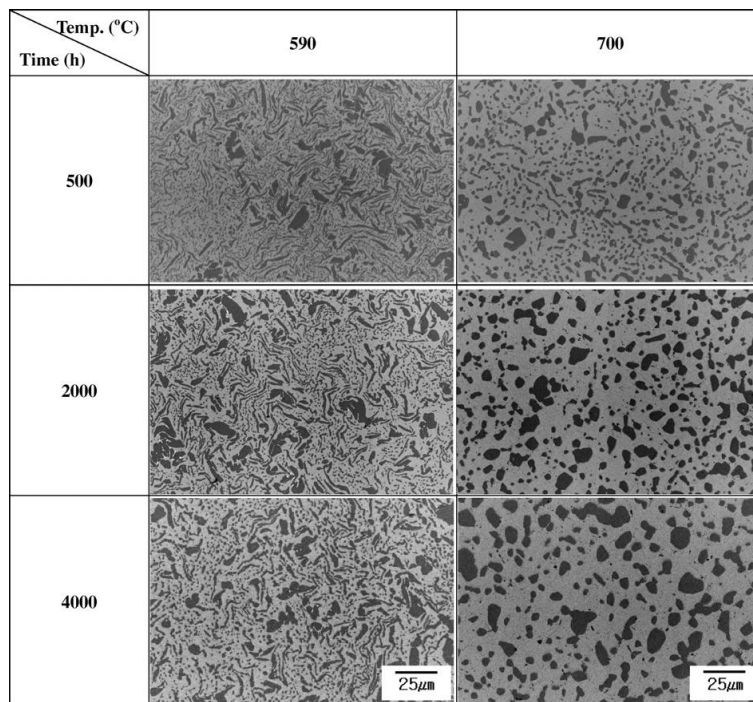


Figura 2.22 – Microestrutura da liga U-Zr, depois de tratada termicamente em 590°C e 700°C por 500, 2000 e 4000 h [47].

Analisando os resultados de MEV da liga tratada em 590°C por 4000 h, Lee e colaboradores ^[47] observaram precipitados ricos em urânio, formado após o tratamento térmico de 590°C por 4000 h. Verificaram, também, a existência de pequenas partículas de cor branca, brilhantes, perto do limite da fase α -Zr (Figura 2.23). A composição química dessas partículas de cor branca sobre a matriz e precipitados estão na também na Figura 2.23.

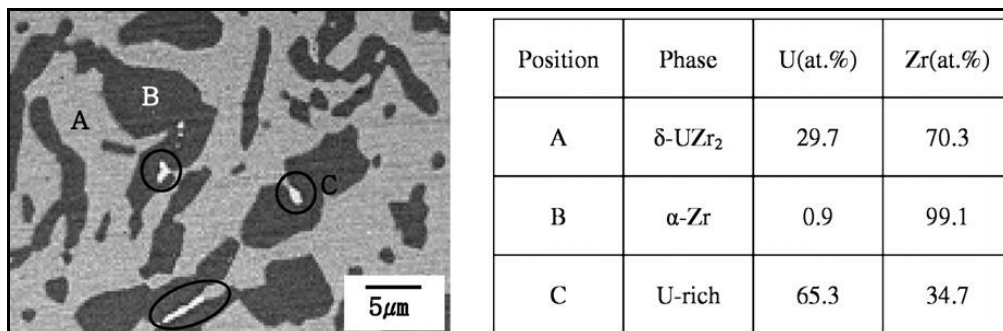


Figura 2.23 – Precipitados ricos em urânio formado após o tratamento térmico em 590°C por 4000 h ^[47].

2.11 SISTEMA U-Zr-Nb

Das soluções sólidas ternárias baseadas em urânio, a mais “ampla” região γ ocorre no sistema U-Zr-Nb ^[29]. A Figura 2.24 é uma representação tridimensional do diagrama de fases deste sistema. Observa-se neste diagrama, um extenso intervalo de concentrações, no qual o nióbio e o zircônio são amplamente solúveis na fase γ -(U, Zr, Nb). Deste modo, por meio de adequadas adições desses elementos de liga, a fase γ pode-se estabilizada em baixas temperaturas numa condição metaestável. O nióbio diminui os parâmetros de rede, enquanto o zircônio aumenta os parâmetros de rede da fase γ -U. Um soluto reduz a distorção introduzida pelo outro. Por causa dessa compensação, a estrutura γ nas ternárias pode existir em concentrações mais

elevadas de urânio do que é possível com uma liga binária. Assim, nióbio e zircônio, conjuntamente, exercem efeito estabilizador em ligas ternárias de urânio [29].

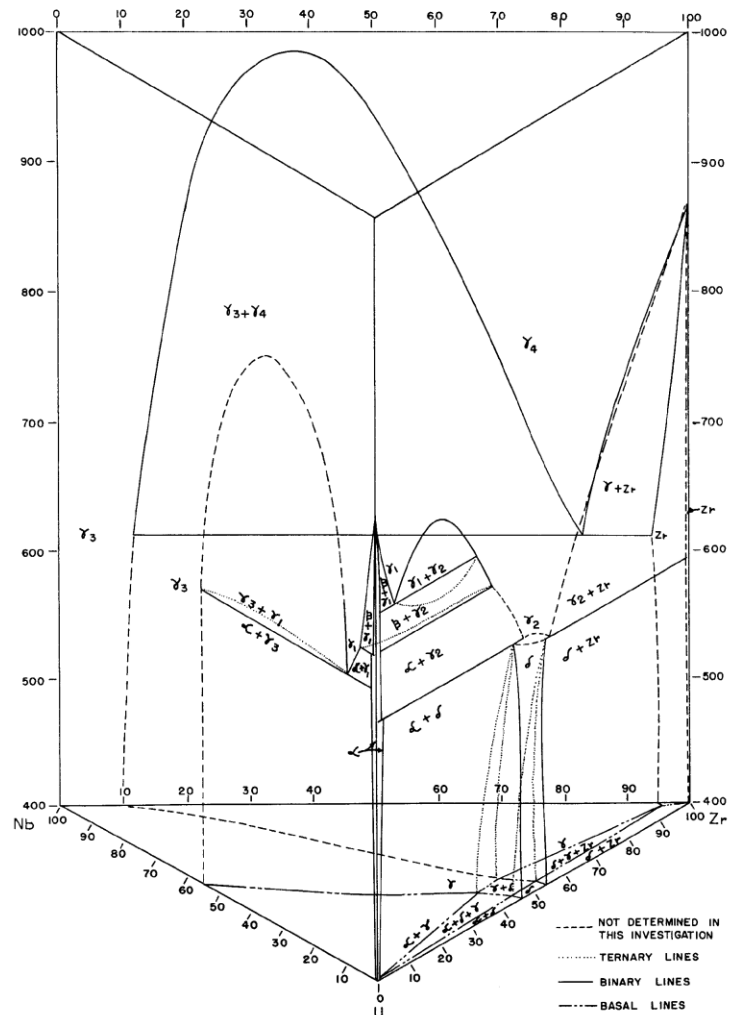


Figura 2.24 – Representação tridimensional do diagrama de fases de equilíbrio de U-Zr-Nb [29].

Trabalhando, em 1998, com este sistema ternário, Park *et al* [43] fundiram por fusão a indução as ligas U-5wt.%Nb-3wt.%Zr e U-9wt.%Nb-3wt.%Zr e depois converteram (por atomização centrífuga) as ligas como-fundidas em pó. Estes pós foram tratados termicamente sob vácuo, em várias temperaturas. As mudanças microestruturais e as transições de fases cristalinas resultantes após

a síntese da liga e os tratamentos térmicos subsequentes foram determinadas por MEV e DRX. Análises composicionais também foram realizadas por EDS.

A Figura 2.25 apresenta os difratogramas para os pós tratados termicamente em 400°C e 500°C por 24 h. A identificação das fases cristalinas presentes conduzida pelos autores mostrou que a liga U–9wt.%Nb–3wt.%Zr reteve completamente a fase γ . Já na liga U–5wt.%Nb–3wt.%Zr, além da fase majoritária γ , identificou-se também a presença de uma pequena quantidade de fase α . Aumentando-se a temperatura, Park e colaboradores ^[43] constataram que a quantidade de fase α , que inicialmente estava presente apenas na segunda liga, aumentou com o tratamento térmico e a fase γ , retida após a fusão e atomização, diminuiu para ambas as composições.

A Figura 2.26 apresenta as mudanças microestruturais dos pós das ligas U-Zr-Nb atomizadas e tratadas termicamente a 500°C por 24 h (acompanhada por MEV-EDS). Segundo os autores, a decomposição da fase matriz metaestável cristalizada no sistema c.c.c., denominada geralmente como γ_m , em duas fases, α e γ , inicia-se nas regiões dos contornos de grãos (Figura 2.26 b) e, processa-se para as regiões internas. Uma fina estrutura consistindo de duas camadas com fases diferentes pode ser vista no interior dos grãos (Figura 2.26 c).

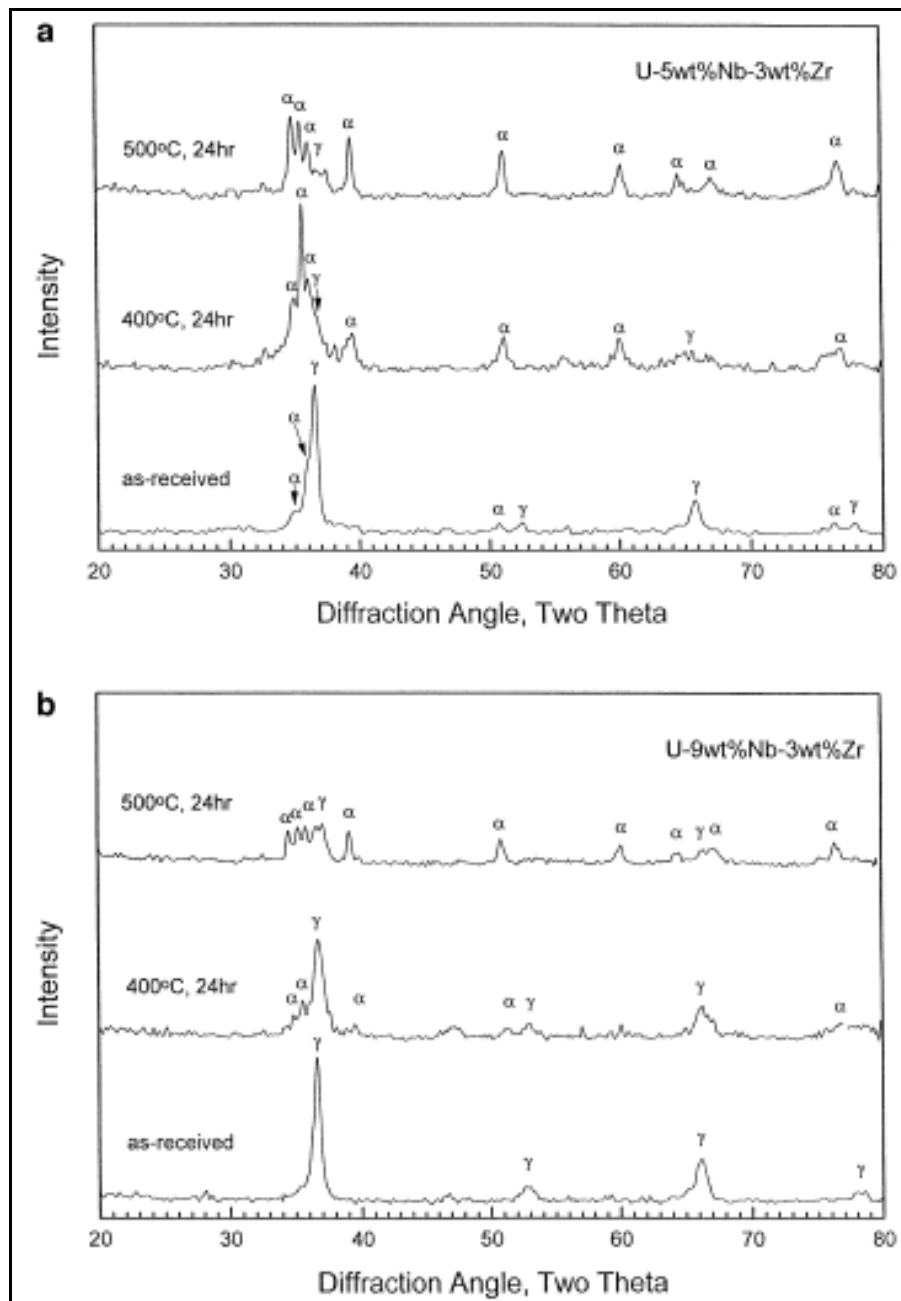


Figura 2.25 – Padrões de difração de raios X para os pós das ligas U–9wt% Nb–3wt% Zr (a) e U–5wt% Nb–3wt% tratadas termicamente (b) ^[43].

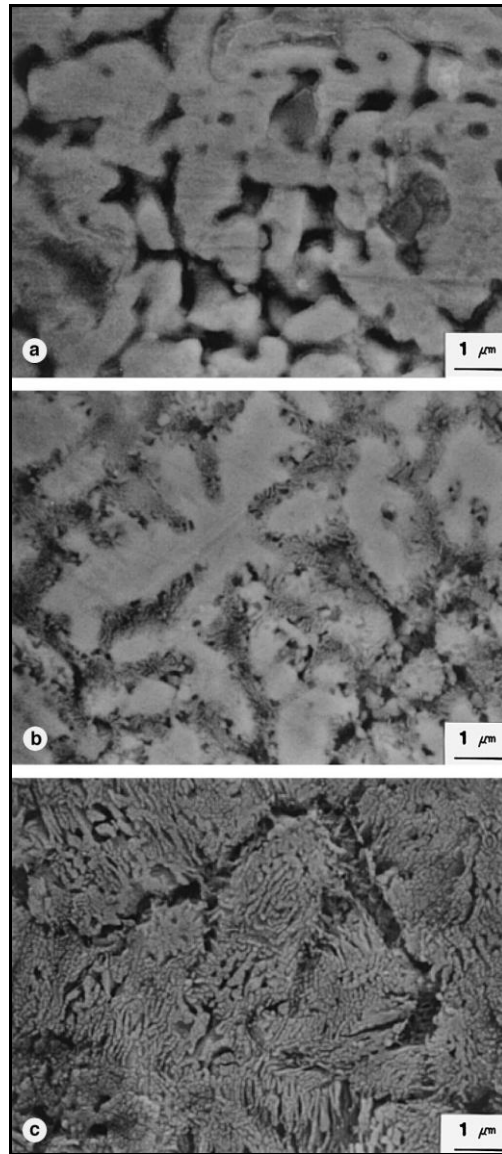


Figura 2.26 – Mudanças microestruturais dos pós das ligas: U-9wt.%Nb-3wt.%Zr atomizada (a); U-9wt.%Nb-3wt.%Zr tratada termicamente em 500°C por 24 h (b); U-5wt.%Nb-3wt.%Zr tratada termicamente em 500°C por 24 h (c) ^[43].

Ewh *et al* ^[5], em 2009, prepararam uma liga U-10wt.%Nb-4wt.%Zr por fusão a arco. Depois, com esta encapsulada em ampolas de quartzo sob atmosfera de argônio, submeteram-na a um tratamento térmico a 950°C, por 96 h, seguido de resfriamento brusco em água a temperatura ambiente. Na identificação por difração de raios X das fases cristalinas presentes no material como-fundido (Figura 2.27) pode-se verificar apenas picos característicos da

fase γ . Através da microscopia eletrônica de varredura com EDS (Figura 2.28) observa-se que a liga, após o tratamento térmico, contém além da matriz (fase γ) uma pequena fração volumétrica de outra fase com baixo teor de urânio (não identificada), precipitada sobre essa matriz. As concentrações dos elementos de liga encontradas pelos autores para estes precipitados, distribuídos ao longo da matriz foram 14,3wt.%U, 10,5wt.%Nb e 75,2wt.%Zr.

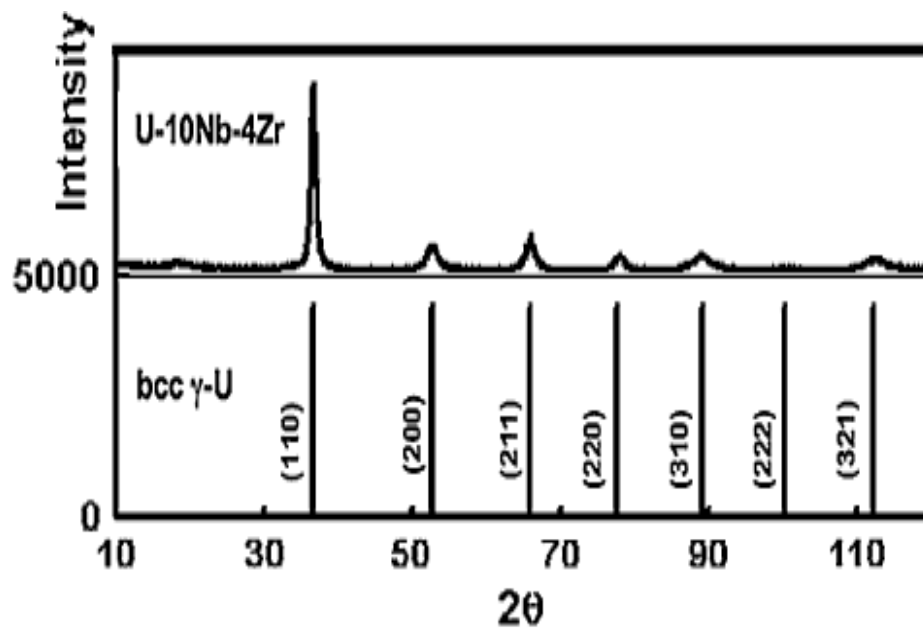


Figura 2.27 – Padrão de difração de raios X para a liga U-10wt.%Nb-4wt.%Zr indicando as posições 2θ da fase γ , cúbica de corpo centrado ^[5].

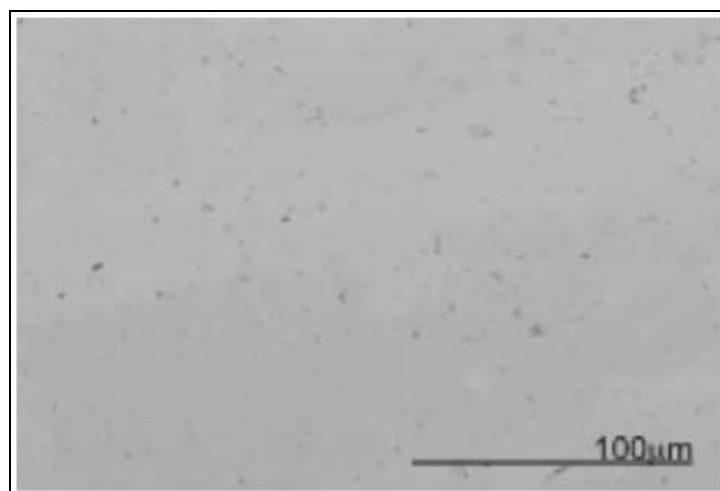


Figura 2.28 – Micrografia utilizando feixe de elétrons retroespalhados para a liga U-10wt.%Nb-4wt.%Zr ^[5].

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 FUSÃO DAS LIGAS U-Zr-Nb

Para a produção das ligas U-Zr-Nb, utilizou-se esponja¹ de zircônio - nuclearmente puro, existente no Laboratório de Materiais Nucleares (LabMat) do CTM-ARAMAR-SP -, pó de nióbio de alta pureza - adquirido comercialmente (marca Aldrich) - e urânio metálico, na forma de lâminas cortadas a partir de um tarugo fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.

Os metais precursores foram caracterizados quimicamente pelas técnicas de espectroscopia infravermelho, espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado e espectrometria de fluorescência de RX. A tabela 3.1 apresenta os resultados dessas análises.

As composições das ligas preparadas e a quantidade de cada elemento estão listadas na tabela 3.2. Neste trabalho, a designação escolhida para indicar as concentrações das ligas foi MXX, onde XX representa a porcentagem em peso, aproximado, da “pré-liga” (i.e., do Zr + Nb).

¹ 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 [50].

Tabela 3.1 – Resultados das análises químicas para os precursores, em % de massa ou em ppm, com seus respectivos desvios padrão.

Elementos	Urânio	Nióbio	Zircônio
B	< 0,09 (ppm)	< 0,01 (ppm)	...
Mg	10,04 ± 0,01 (ppm)	34,70 ± 0,29 (ppm)	...
Al	4745,90 ± 41,50(ppm)	6,51 ± 0,11 (ppm)	...
Cr	13,76 ± 0,39 (ppm)	< 0,02 (ppm)	...
Mn	136,36 ± 1,31 (ppm)	1,84 ± 0,05 (ppm)	...
Fe	161,87 ± 4,81 (ppm)	183,30 ± 0,68 (ppm)	...
Co	< 0,01 (ppm)	< 0,02 (ppm)	...
Zr	99,67 (%)
P	0,31 (%)
Ni	12,50 ± 0,38 (ppm)	< 0,02 (ppm)	...
Cu	13,79 ± 2,66 (ppm)	< 0,01 (ppm)	...
Zn	5,40 ± 0,72 (ppm)	< 0,01 (ppm)	...
Ag	< 0,01 (ppm)	< 0,01 (ppm)	...
Si	20,97 ± 0,12 (ppm)	637,21 ± 0,92 (ppm)	0,02 (%)
Ti	4,15 ± 0,05 (ppm)	8,80 ± 0,17(ppm)	...
V	< 0,01 (ppm)	27,86 ± 0,87 (ppm)	...
Mo	< 0,08 (ppm)	< 0,03 (ppm)	...
W	< 0,06 (ppm)	< 0,03 (ppm)	...
S	...	< 0,001 (%)	...
H	1,42 ± 0,18 (ppm)	16,0 ± 0,3 (%)	...
C	0,035 ± 0,001(%)	0,007 ± 0,001 (%)	...
N	< 0,0001(%)	< 0,0001 (%)	...
O	0,0015 ± 0,0001(%)	0,1760 ± 0,0113 (%)	...

Tabela 3.2 – Quantidade em gramas dos elementos de liga para composição das cargas, pesados em uma balança analítica, nas frações prescritas.

Denominação	Composição em porcentagem em peso (wt.%)	Elementos de liga (gramas)		
		U	Zr	Nb
M40	62,2U-31,5Zr-6,3Nb	11,9556	6,0433	1,2209
M50	49,7U-41,9Zr-8,4Nb	7,2264	6,1094	1,2146
M55	44,9U-45,8Zr-9,3Nb	11,8586	12,0888	2,4605
M60	39,9U-49,9Zr-10,2Nb	11,004	13,7366	2,7724

Inicialmente, fundiu-se separadamente os elementos não-radioativos das ligas em um forno a arco, existente no laboratório de Materiais Especiais do DFI/UEM. A Figura 3.1 é uma representação esquemática do forno a arco do MATESP. 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).

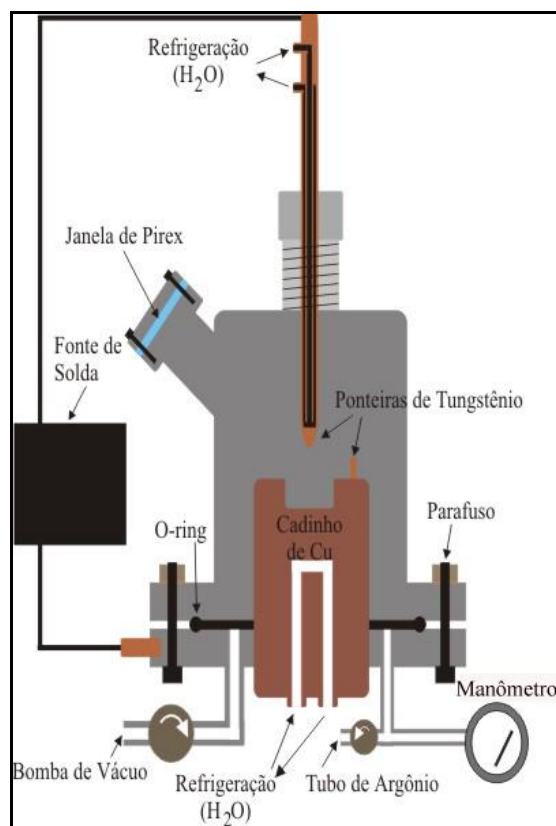


Figura 3.1 – Esquema do forno a arco existente no Laboratório de Materiais Especiais do DFI/UEM.

Com o forno purgado com argônio e a fonte de solda ligada abriu-se o arco entre as ponteiros de tungstênio e, então, deslocou-se a ponteira sobre o cadinho de cobre com o material a ser fundido (i.e., zircônio mais nióbio nas quantidades prescritas na tabela 3.2), dando início à fusão das “pré-ligas”.

Após esta primeira etapa de fusões, as “pré-ligas” foram reunidas com as lâminas de urânio, fundindo em um forno a arco comercial (marca EDG Figura 3.2), existente no LabMat do CTM-ARAMAR. Imediatamente, antes da fusão, as lâminas de urânio metálico foram decapadas em solução de ácido nítrico para retirada de uma fina camada oxidada na superfície.

Neste forno automatizado, as variáveis de controle do processo de fusão são o tempo de exposição da carga de fusão ao arco e a quantidade de fusões para homogeneização da carga. Assim, as ligas ternárias de U-Zr-Nb foram refundidas 2 vezes consecutivas, objetivando garantir a melhor homogeneidade para as mesmas.



Figura 3.2 – Forno a arco EDG do LabMat.

Com os procedimentos finais das fusões acima descritas obtiveram-se pequenos botões de liga ternária U-Zr-Nb, como mostrado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Liga U-Zr-Nb como-fundida.

3.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a fusão, para efeitos de diferentes tratamentos térmicos, cada amostra foi dividida em três partes. Uma parte de cada amostra como-fundida (aproximadamente metade de cada botão) foi colocada em barquinhas de alumina e, aos pares, encapsuladas em ampolas de quartzo sob atmosfera de argônio de alta pureza, 99,999% (visando evitar a oxidação das amostras). Para tal, utilizou-se o sistema de encapsulamento mostrado na Figura 3.4. Uma bomba de vácuo (primária) foi usada para a retirada do 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”. Após o encapsulamento, as ampolas contendo as amostras foram colocadas em um forno resistivo tubular, aquecido até 950°C numa taxa de aquecimento de 10°Cmin.⁻¹, por 6 h. Terminado o tratamento térmico, as ampolas foram resfriadas imediatamente em água à temperatura ambiente e, depois de um tempo (~ 5min.), foram quebradas e as amostras “recuperadas”.

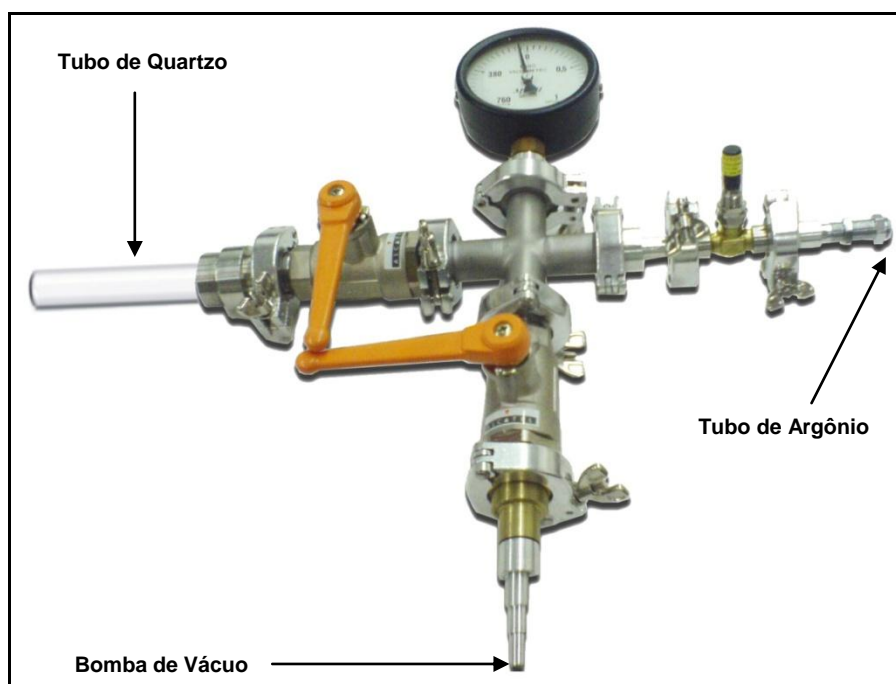


Figura 3.4 – Sistema de encapsulamento.

Com o objetivo de verificar os efeitos de um tratamento térmico em atmosfera livre sobre as ligas como-fundidas, um segundo grupo de amostras, não encapsuladas, foi igualmente tratado termicamente (i.e., nas mesmas condições de temperatura e tempo do tratamento anterior), seguido de um resfriamento em água. O terceiro (e último) grupo de amostras recebeu um tratamento térmico adicional, em atmosfera (fluxo) de argônio em 700°C, por 6 h e também resfriado em água. A Figura 3.5 representa esquematicamente o sistema de tratamento térmico empregado.

Salienta-se que, objetivando conhecer um pouco o comportamento térmico da pré-liga. Esta também passou por tratamentos térmicos encapsulada em ampolas de quartzo sob atmosfera de argônio em 700°C e 550°C (acima e abaixo da temperatura eutetóide) numa taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, por 16 h e resfriadas bruscamente em água para estudar a propriedades de estabilidade estrutural e da fase.

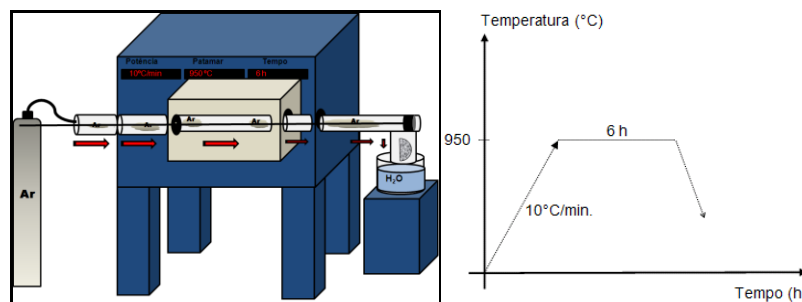


Figura 3.5 – Representação esquemática do tratamento térmico seguido de têmpera no forno resistivo.

As amostras tratadas foram designadas de acordo com as condições de tratamento. Assim, neste trabalho, a letra E indica amostra encapsulada e NE indica amostra não encapsulada. A tabela 3.3 apresenta todas as amostras preparadas.

Tabela 3.3 – Designação de todas as amostras preparadas com seus respectivos tratamentos térmicos e composição.

Composição (wt.%)	Amostras			
	Como-fundidas	950°C/6h E	950°C/6h NE	700°C/6h NE
62,2U-31,5Zr-6,3Nb	M40	M40E	M40NE	M40NE*
49,7U-41,9Zr-8,4Nb	M50	M50E	M50NE	M50NE*
44,9U-45,8Zr-9,3Nb	M55	M55E	M55NE	M55NE*
39,9U-49,9Zr-10,2Nb	M60	M60E	M60NE	M60NE*

3.1.3 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

As ligas de U-Zr-Nb como-fundidas foram seccionadas em uma cortadeira de precisão ISOMET2000 (Figura 3.6), com disco de corte abrasivo de alumina (Al_2O_3), através de cortes em seção transversal, primeiramente dividindo os botões ao meio. Da metade de cada botão foram, ainda, cortadas lâminas com ~ 1 mm de espessura (Figura 3.6). A seguir, uma das superfícies de cada lâmina foi lixada em lixadeira manual com lixas de carbetto de silício (SiC), seqüencialmente com diferentes granulometrias (100, 200, 400, 600, 1000 e 2400 μm), para análises por difração de raios X. A outra metade do botão foi embutida a quente (150°C), empregando-se material do tipo baquelita, 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 μm) sobre um pano de polimento.



Figura 3.6 - Botão e lâmina seccionados por corte metalográfico das amostras como-fundidas e tratadas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro convencional (marca Shimadzu – modelo XRD 6000), em temperatura ambiente, com o equipamento operando na geometria convencional ($\theta - 2\theta$). A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre ($\lambda_1 = 1,540560\text{\AA}$). Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de 20° a 120° , sob um passo 1° por minuto.

Os padrões difratométricos gerados pelas amostras foram indexados com base nas posições angulares (2θ) e nas intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos que difratam construtivamente os raios X. Para a identificação das fases foi utilizado o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) referente às estruturas cristalinas do urânio, i.e., dos elementos de liga. As fichas de referência usadas na identificação de fases foram: γ -U (ficha nº 03-065-4034), α -U (ficha nº 00-005-0655), δ -U (ficha nº 00-047-147), α -Zr (ficha nº 00-026-1399), UO_2 (ficha nº 41-1422). Nos resultados difratométricos que serão apresentados no capítulo seguinte estarão posicionados verticalmente barras coloridas indicando as posições $2\theta'$, de acordo com o banco de dados do ICDD, referentes aos picos de reflexão referentes a cada ficha descrita acima. A altura das barras representa a intensidade relativa de cada pico, como indicado na respectiva ficha.

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROANÁLISE (MEV-EDS)

Como apontado anteriormente, a observação e documentação da microestrutura foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tanto nas amostras como-fundidas, como nas tratadas termicamente. Adicionalmente, foram conduzidas microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para determinação da composição química local. Para tal, foi utilizado um microscópio da marca Philips (modelo XL 30).

Inicialmente, microregiões foram selecionadas na superfície de cada amostra e fotografadas utilizando-se elétrons secundários (SE) ou retroespalhados (BSE). Posteriormente, foram escolhidos alguns pontos específicos dentro da região explorada para as microanálises de composição. Os elementos químicos identificados estão indicados sobre os respectivos picos nos perfis de EDS obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizados na identificação das fases cristalinas presentes nas amostras preparadas e na respectiva caracterização microestrutural. Os resultados foram reunidos em quatro grupos, onde cada grupo contém quatro ligas com composições diferentes (i.e., dos elementos de liga; ver Metodologia). O primeiro grupo é aquele formado pelas amostras como-fundidas: M40, M50, M55 e M60. O segundo grupo é constituído pelas amostras encapsuladas e tratadas termicamente a 950°C por 6h: M40E, M50E, M55E e M60E. O terceiro e o quarto grupo, também de 4 amostras cada, são aqueles formados pelas amostras tratadas termicamente (todas não encapsuladas) em 950°C e 700°C, por 6 h: M40NE, M50NE, M55NE, M60NE e M40NE*, M50NE*, M55NE*, M60NE*, respectivamente.

4.2 AMOSTRAS COMO-FUNDIDAS

Os difratogramas de raios X das amostras como-fundidas - M40, M50, M55 e M60 - são apresentados na Figura 4.2. Em todos os padrões de difração, observou-se majoritariamente a fase γ , fase esta esperada para as ligas U-Zr-Nb, como resultado da fusão com essas concentrações de elementos de liga. Por outro lado, ao menos para a amostra M40, verifica-se também a presença, em quantidade traço, da fase α , visível através de picos de

pequena intensidade. Observa-se, ainda, diferenças de intensidade entre alguns picos de cada padrão de difração com relação aos picos característicos da fase γ (cf. a ficha ICDD do γ -U). Isto revela orientações preferenciais de cristalização na superfície caracterizada, que são diferentes para cada amostra.

Objetivando identificar a possível existência da fase α -Zr (pois como será visto mais adiante nos resultados de MEV e EDS, verifica-se, efetivamente precipitados ricos em zircônio em algumas amostras como-fundidas), nas Figuras 4.2 (a) e (b) são mostradas as barras relativas aos picos da fase α -Zr. Entretanto, não é possível visualizar picos característicos da fase α -Zr para nenhuma das amostras desta série.

Ainda por inspeção visual, observa-se que as posições estão (para todas as amostras), ligeiramente deslocadas para a direita, comparativamente aos picos característicos da fase γ “pura” (i.e., urânio elementar), revelando uma estrutura cristalina com menor parâmetro de rede. Neste sentido para melhor avaliar o efeito da variação na concentração dos elementos de liga para a estabilização da fase γ , determinou-se para todas as amostras as posições dos três picos mais intensos, respectivos à fase do γ -U. A tabela 4.1 lista as posições angulares para as amostras deste grupo. Realmente, observa-se que a posição dos picos desloca-se para ângulos menores, conforme se aumenta as concentrações de zircônio + nióbio, como resultado da substituição sólida dos elementos de liga na estrutura cristalina da fase γ -(U, Zr, Nb). Cabe ressaltar que o padrão de difração para a amostra M60 foi o que mais se aproximou do padrão de difração da estrutura γ -U.

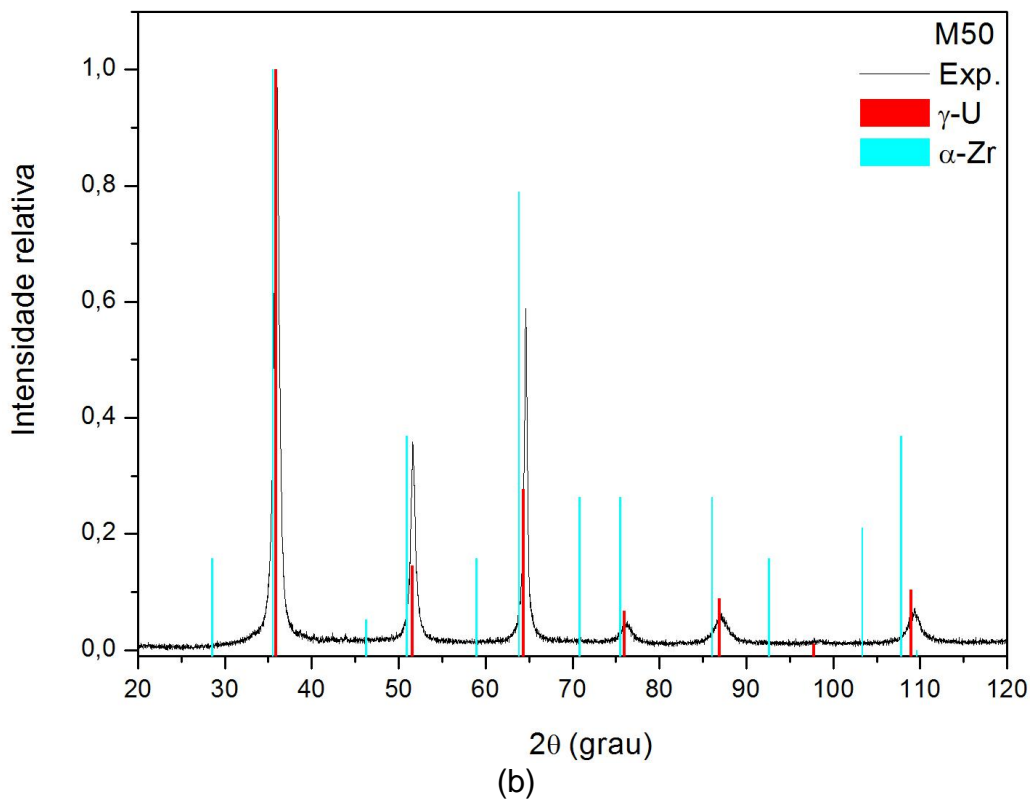
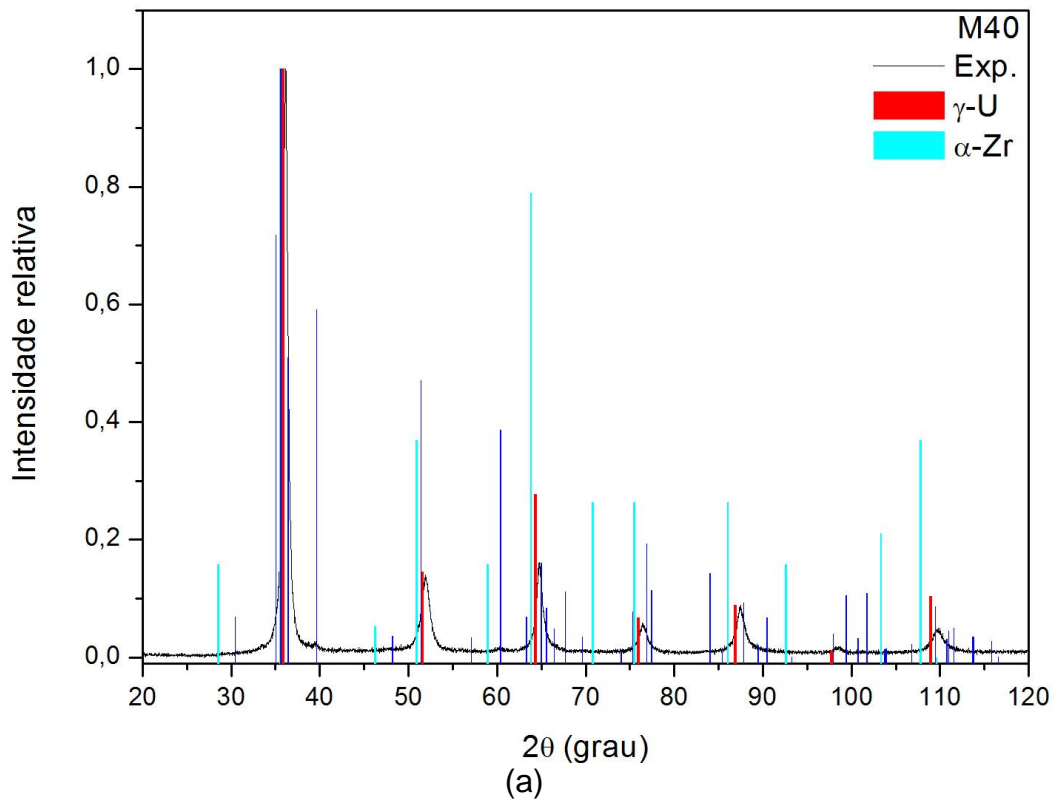


Figura 4.2- Padrões de difração para as amostras como-fundidas: M40 (a), M50 (b), M55 (c) e M60 (d).

Figura 4.2 – continuação;

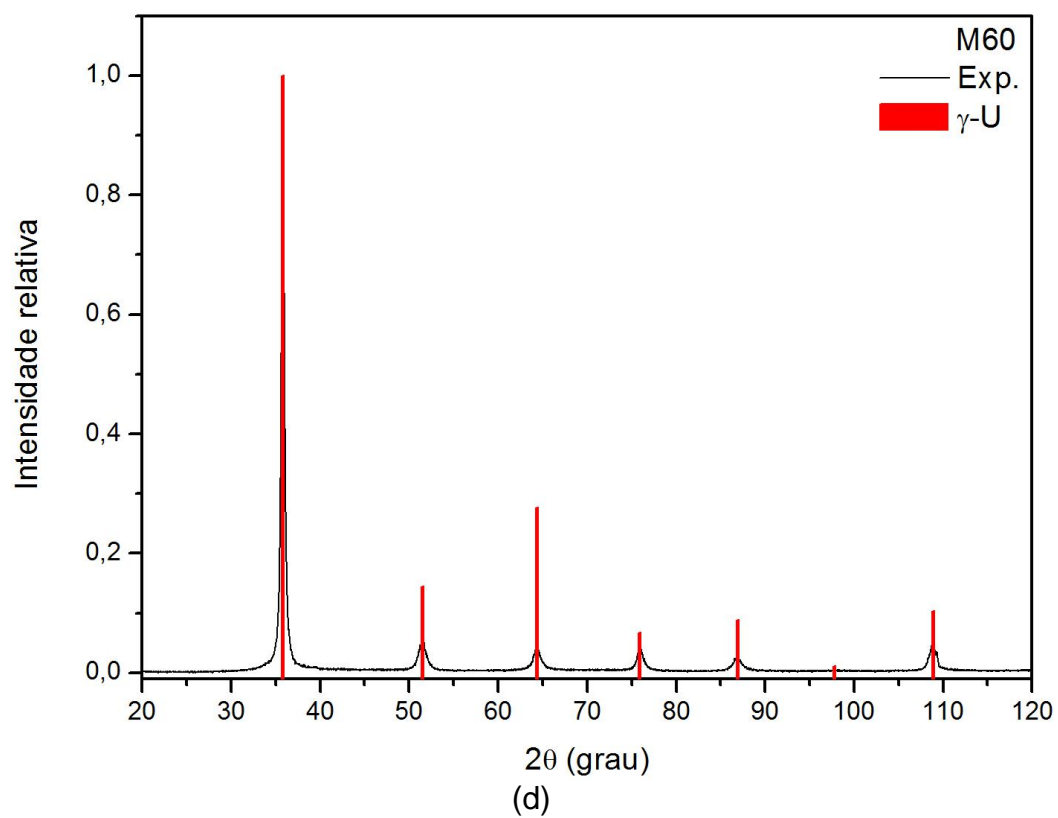
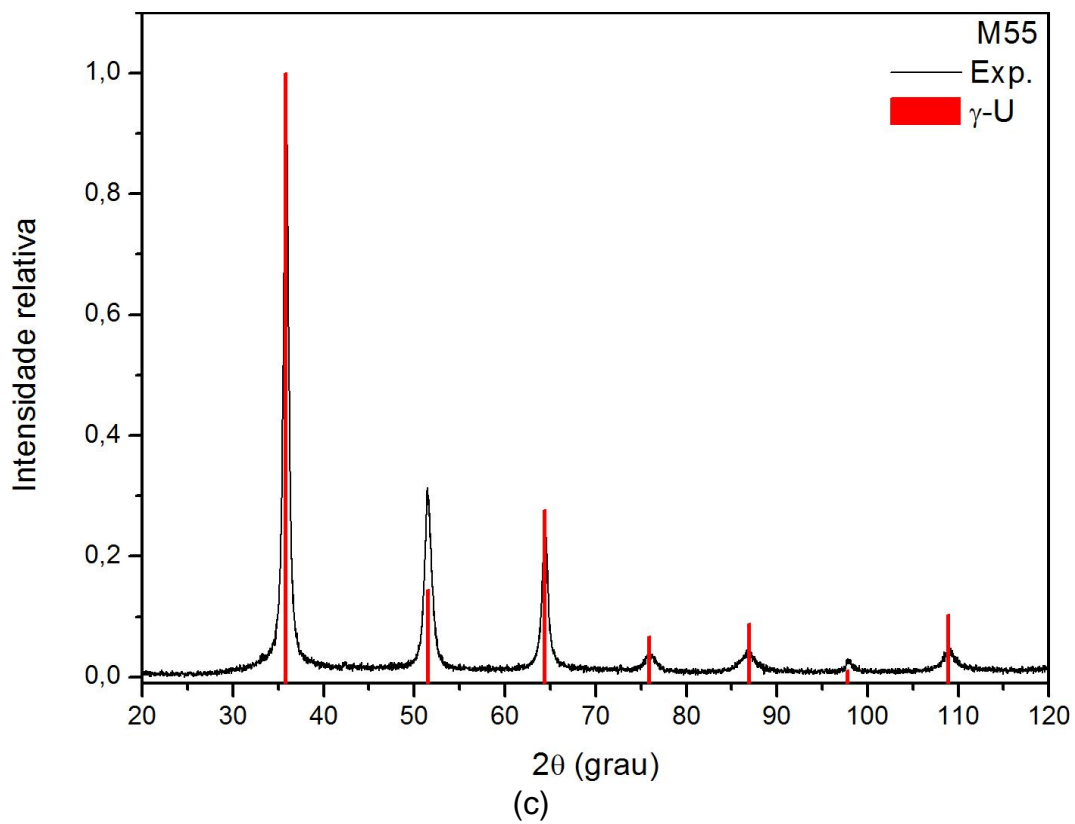


Tabela 4.1 – Posições dos três picos mais intensos da fase γ identificadas experimentalmente para as 4 amostras como-fundidas.

Amostra (composição, wt.%)	Índices de Miller (h k l)	2θ (°)
M40 (62,2U-31,5Zr-6,3Nb)	(110)	36,123
	(200)	51,930
	(211)	64,788
M50 (49,7U-41,9Zr-8,4Nb)	(110)	35,946
	(200)	51,635
	(211)	64,596
M55 (44,9U-45,8Zr-9,3Nb)	(110)	35,864
	(200)	51,544
	(211)	64,410
M60 (39,9U-49,9Zr-10,2Nb)	(110)	35,827
	(200)	51,514
	(211)	64,381
γ-U (ICDD)	(110)	35,824
	(200)	51,564
	(211)	64,377
β-Zr (ICDD)		35,788
		51,515
		64,308

Na Figura 4.3 são apresentadas as micrografias das amostras como-fundidas (M40, M50, M55 e M60), obtidas, por microscopia eletrônica de varredura. Verifica-se que a microestrutura das amostras M40, M50 e M55 (Figuras 4.3 a, 4.3 b e 4.3 c) apresentam um elevado grau de homogeneização, corroborando a presença de uma fase amplamente majoritária, como revelado pelos respectivos difratogramas de raios X (Figura 4.2). Entretanto, observa-se também de microporos (pontos pretos) e uma pequena fração volumétrica de pontos cinza-escuros com diferentes formatos dispersos ao longo da fase matriz (campo cinza claro) produzido pelo processo de solidificação de não-equilíbrio, possivelmente atribuídos a precipitados a fase β -Zr não verificado

nos difratogramas, pois sua estrutura cristalina é a mesma da fase γ -U, c.c.c., e, por conseguinte, as posições 2θ dos picos característicos destas duas fases estão bastante próximas (ver tabela 4.1). Em amostras como-fundidas (na fusão a arco), para as quais a taxa de resfriamento foi muito rápida (i.e., sem permitir que o equilíbrio tenha sido alcançado), é esperado a ocorrência de precipitados. Em contraste com as três primeiras amostras, na amostra M60 (Figura 4.3 d), pode claramente constatar que a sua microestrutura apresenta uma alta heterogeneidade (esta última micrografia será melhor discutida mais adiante).

A Figura 4.4 apresenta as análises de EDS para essas amostras, obtidos em pontos situados sobre a matriz (ponto B) e sobre os poros (ponto A). Relativamente à matriz, pode-se identificar linhas espectrais referentes a todos os elementos de liga (i.e., U, Zr e Nb) e a algumas impurezas (O e Al). Entretanto, sobre os poros maiores de cada micrografia, verificam-se perfis de EDS significativamente diferentes daqueles dos espectros das respectivas matrizes (à exceção de M55). Nesses, observa-se predominantemente uma linha espectral referente ao zircônio, indicando que esses poros são defeitos com acúmulos de zircônio. A presença de inclusões e microporos ricos em zircônio não foram claramente detectadas pela difração de raios X. Isto provavelmente, está relacionado ao fato de que esses microconstituintes estão associados à fase β -Zr que possui estrutura cristalina e parâmetros de rede muito parecidos aos da fase γ -U. Deste modo, as posições 2θ das fases γ -U e β -Zr seriam coincidentes.

A tabela 4.1 contém as posições dos três primeiros picos para essas duas fases onde, por comparação, pode-se verificar essa similaridade.

Adicionalmente, nos espectros de EDS referentes aos precipitados das amostras M50 (Figura 4.4 d) e M55 (Figura 4.4 f), mostrou a presença majoritária de zircônio, embora tenham sido detectadas linhas espectrais do urânio e, eventualmente, do oxigênio, com uma contagem relativamente menor que as linhas identificadas nos EDS da matriz da mesma amostra. Portanto, pode-se supor que as regiões entre os precipitados são ricas no elemento urânio, tendo em vista que a área superficial da amostra iluminada pelo feixe de elétrons na análise de EDS excede a superfície exposta dos precipitados ricos em zircônio.

A Figura 4.3 (d) mostra a micrografia para amostra M60. Inesperadamente, observa-se uma microestrutura totalmente diferente das outras. Essa micrografia mostra claramente, em aumento de 100x, duas regiões microestruturalmente diferentes: uma região de cor cinza claro ao lado de outra de cor escura. Em partes, isto questiona o resultado de difração de raios X para essa amostra que apresentou apenas picos característicos associados à fase γ -U. Esse resultado indica a ocorrência de uma macrosegregação que ocorre ao longo de grandes distância ($> 500 \mu\text{m}$), como se pode observar na micrografia, entre a superfície (região negra) e o centro da amostra (região cinza claro). Nesse caso, na superfície, que esfria em primeiro lugar, é de se supor que o teor do elemento zircônio seja maior do que a região cinza claro.

Análises de EDS da distribuição composicional dos elementos constituintes mostraram que a região cinza claro apresenta todos os elementos de liga com contagens relativas entre si, condizentes com a composição global da liga. No entanto, sobre o perfil de EDS coletado sobre a região negra

identifica-se apenas a linha do zircônio e uma pequena linha do oxigênio (impureza). Isto indica que para essas concentrações de elemento de liga (i.e., 49,9 wt.% de zircônio e 10,2 wt.% de nióbio), preferencialmente com relação ao zircônio, há um limite de solubilidade na fase γ -(U, Zr, Nb) resultando em uma solução sólida heterogênea, com duas fases (i.e., γ -U + β -Zr) de estruturas cristalinas semelhantes, mas com composições químicas diferentes. A não resolução dos picos específicos da fase β -Zr deve-se ao fato de que esta estrutura possui parâmetro de rede muito próximo ao da fase γ -U (cf. revisão bibliográfica) e, deste modo, os valores das posições 2θ também são.

Buscando compreender qualitativamente as relações de fase do sistema U-Zr-Nb pode-se supor que, quando se adiciona nióbio ao sistema U-Zr, a composição eutetóide do sistema ternário desloca-se progressivamente para a esquerda (com base nos diagramas de fases das Figuras 2.16 e 2.17). Assim, a amostra M60, ao se solidificar, reteria mais facilmente a fase β -Zr, como indicado no diagrama binário do U-Zr apresentado por Sheldon e Peterson ^[18]. De acordo com este, β -Zr pode ser nucleada para “altas” concentrações de zircônio, como também mencionado nos estudos de Basaka *et al* ^[46].

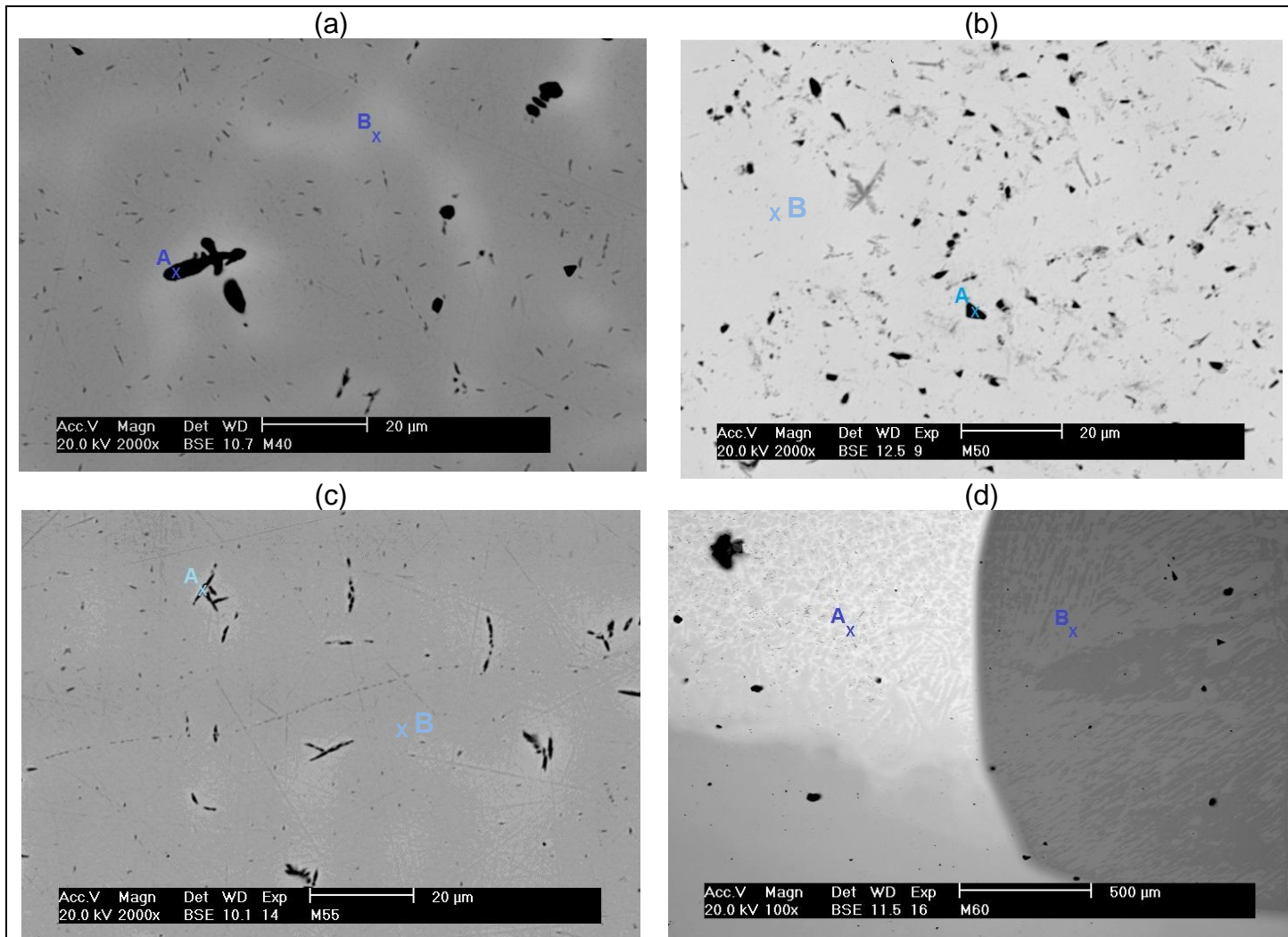


Figura 4.3 – Micrografias das amostras como-fundidas: M40 (a); M50 (b); M55 (c); M60 (d).

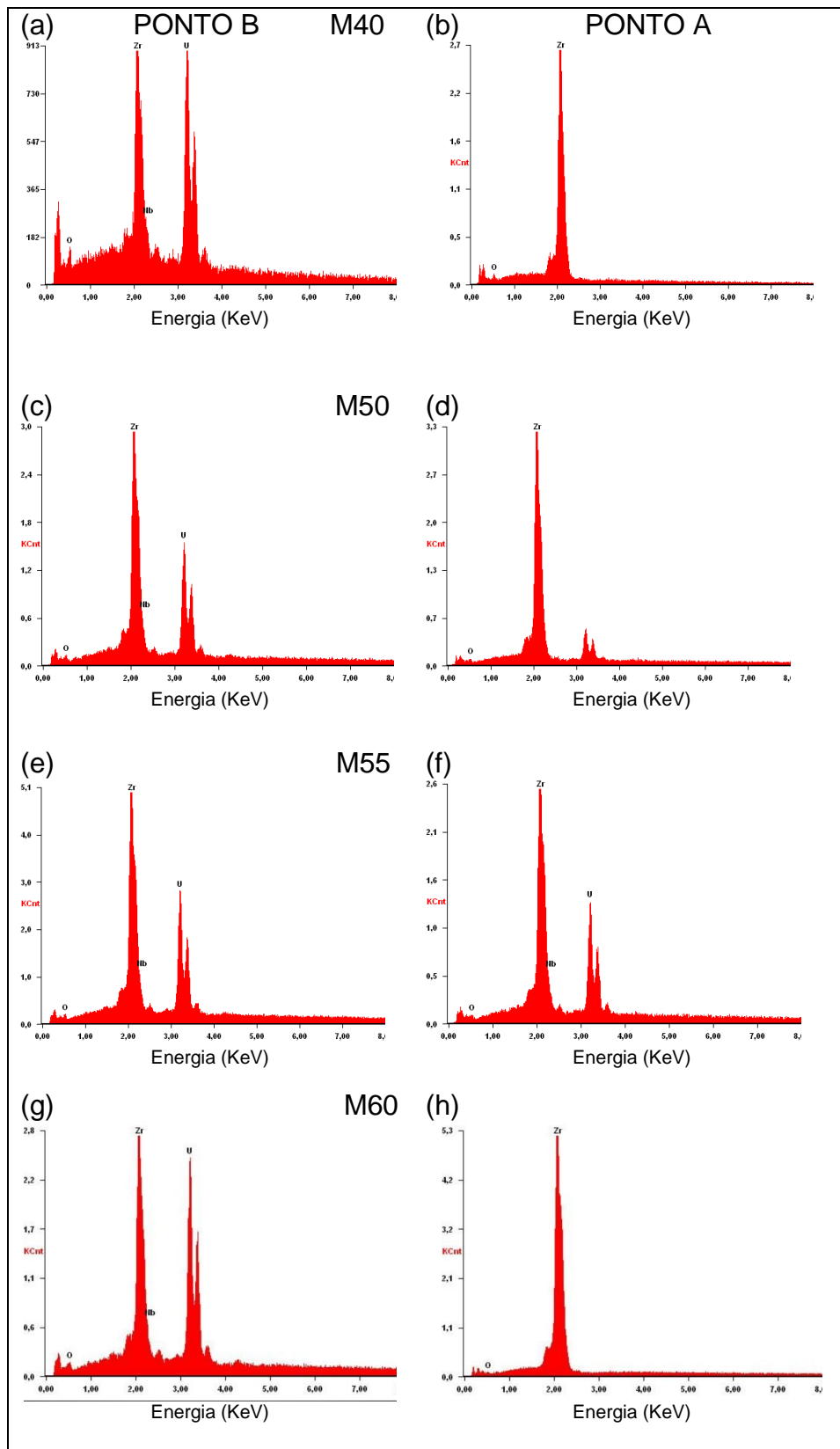


Figura 4.4 – Espectros EDS das amostras como-fundidas para os pontos A e B sobre as micrografias das amostras: M40 (a) e (b); M50 (c) e (d); M55 (e) e (f); M60 (g) e (h).

4.3 AMOSTRAS ENCAPSULADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A 950°C/6h

Os difratogramas de raios X das amostras M40E, M50E, M55E e M60E estão apresentados na Figura 4.5. Nos padrões obtidos pode-se observar que todas estas ligas tratadas, assim como as como-fundidas, apresentam estruturas cristalinas estabilizadas predominantemente na fase γ -(U, Zr, Nb). Ainda como nos difratogramas da Figura 4.2, aqui também se nota que os picos difratométricos destas soluções sólidas – i.e., para todas as três amostras - encontram-se ligeiramente deslocados para a direita, em relação aos picos da fase γ -U.

Porém, fica evidente a existência de uma segunda fase, em quantidades traço e aparentemente isoestrutural à α -U, como subproduto do tratamento térmico, indicando uma transformação parcial da fase γ . Em todos os casos (i.e., Figuras 4.5 a, b e c), isto é evidenciado por picos de baixa intensidade que estão, aproximadamente, no intervalo de 39° e 60°, escassamente visíveis (de novo) nos difratogramas das ligas M40E e M50E (Figura 4.5 a e b). Os outros picos desta fase são mais difíceis de serem observados nas amostras deste grupo, pois, além das baixas intensidades, alguns deles estão muito próximos aos picos mais intensos atribuídos à fase γ .

Para a liga M55E (Figura 4.5 c) a presença desta segunda fase é bem mais evidente. Na verdade, considerando o diagrama de fases deste sistema – binário ou ternário – é mais razoável atribuir este segundo conjunto de picos à fase metastável α'' . Do exposto anteriormente na revisão bibliográfica, sabe-se que a fase α'' é uma variante supersaturada da fase α -(U, Zr), proveniente de

um processo de resfriamento rápido a partir de um campo de fase γ . Normalmente, a fase metaestável apresenta aspecto acicular (ver Revisão Bibliográfica), como será efetivamente visto no resultado de microscopia eletrônica mostrado adiante.

Além disto, a presença da fase δ -(U, Zr, Nb), que até então não havia sido detectada em nenhum dos outros padrões de difração, sugere que ocorreu uma transição parcial, i.e., da fase γ em α'' (transformação martensítica) e uma pequena decomposição difusional da fase γ em δ . Por algum motivo, a taxa de resfriamento dessa amostra foi diferente para as outras amostras, aqui plausivelmente menor, para permitir a decomposição da fase γ , mas rápida o suficiente para produzir uma pequena quantidade de α'' . A falta de uma identificação inequívoca da fase α'' nos difratogramas grãos de fase γ , está relacionada ao fato de que, por apresentar uma leve distorção monoclinica, com ângulos internos ligeiramente maiores do que 90° , a fase α'' tem picos característicos em posições muito próximas às dos picos da fase α -U.

Por fim, verifica-se para a amostra M55E a formação de óxido de urânio (identificado a partir dos picos a $\sim 33,64^\circ$ e $\sim 45,05^\circ$) e, possivelmente, óxido de zircônio, já que há contagens previstas para esses mesmos ângulos.

No difratograma resultante para a amostra M60E (Figura 4.5 d) não houve nenhuma evidência da decomposição da fase γ , seja para a fase α'' seja para a fase δ . Além disso, não é possível identificar a presença de qualquer outra fase cristalina que pudesse ser associada à fase α -Zr (apesar das barras indicativas).

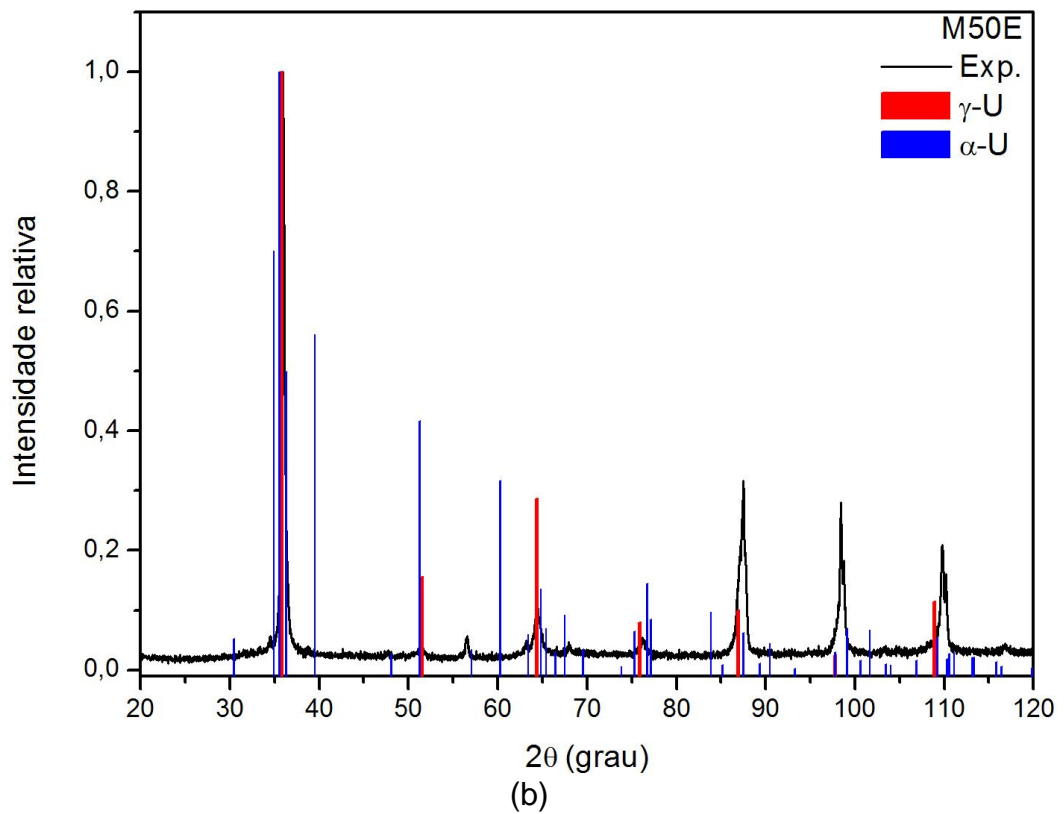
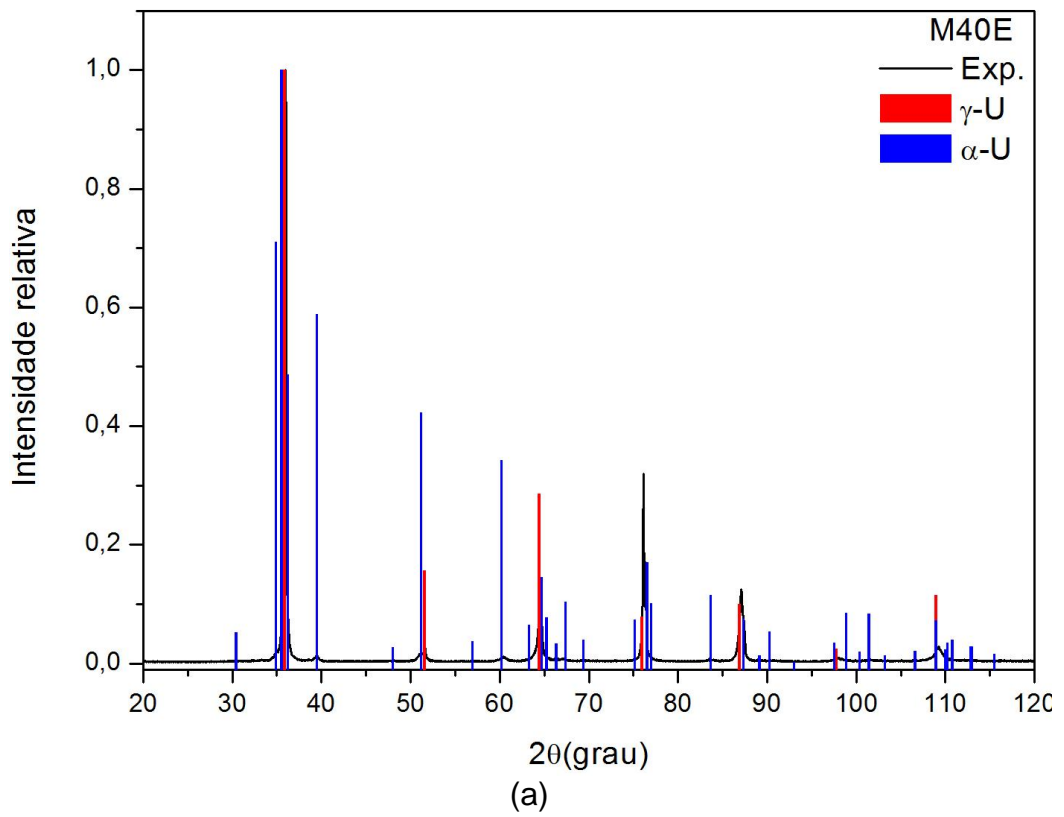
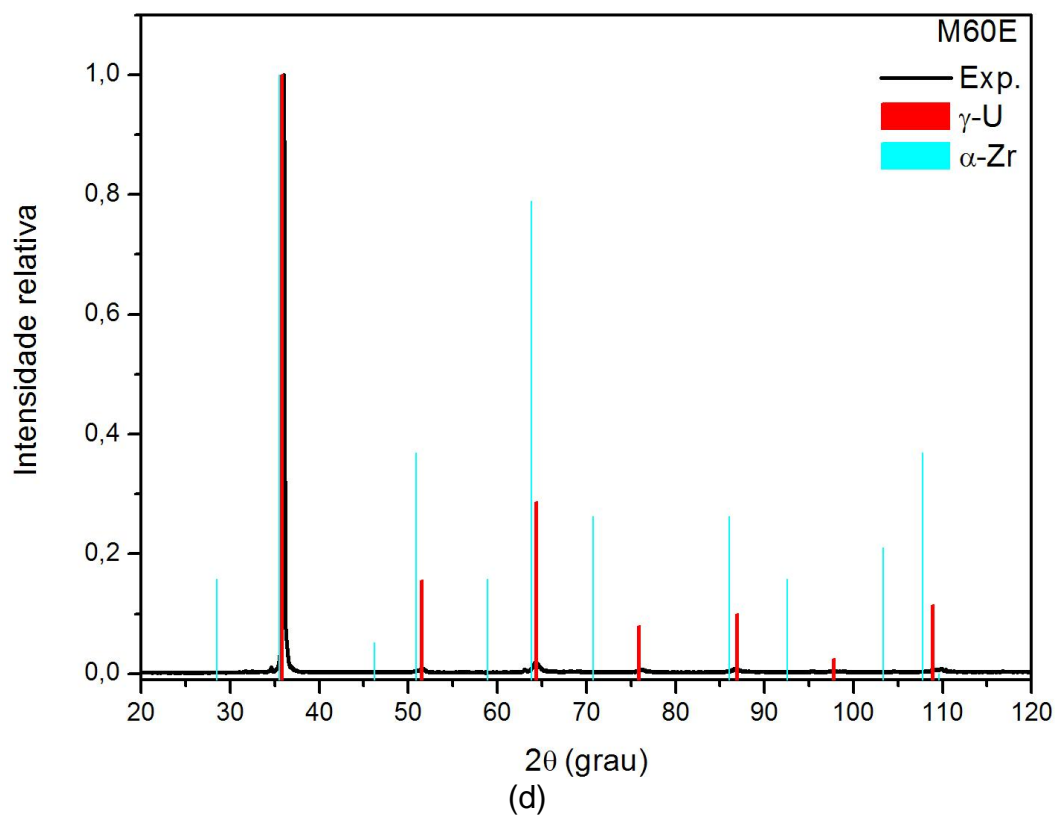
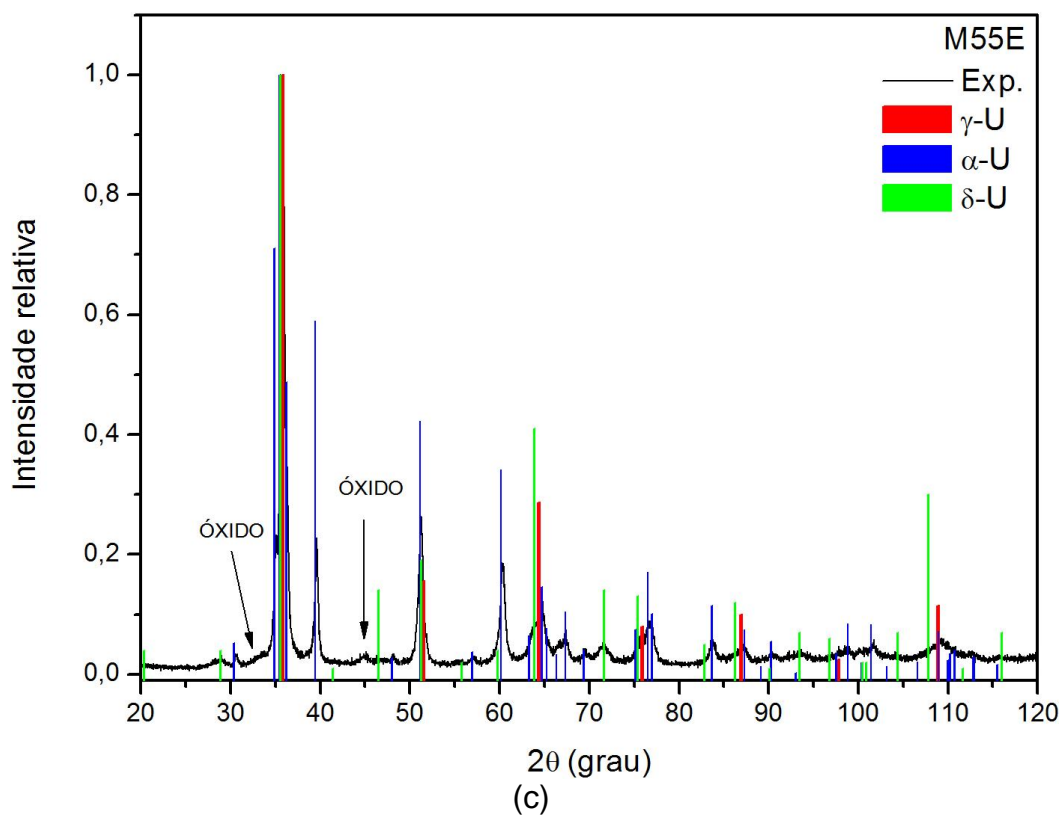


Figura 4.5 – Padrões de difração para as amostras: M40E (a), M50E (b), M55E (c) e M60E (d).

Figura 4.5 – continuação



A Figura 4.6 apresenta as micrografias das amostras M40E, M50E, M55E e M60E. Pode-se observar nas três primeiras amostras (Figuras 4.6 a, 4.6 b e 4.6 c) a estrutura dos grãos, que corresponde à fase γ (já que foi predominantemente identificada nos padrões de difração de raios X), com a presença de pequenos pontos escuros nos contornos desses grãos, possivelmente associados à fase β -Zr (apesar de não claramente identificada nos difratogramas) ou à fase α'' , esta última identificada nos difratogramas para as amostras M40E, M50E e M55E (Figuras 4.5 a, b e c), ou, mesmo, à fase δ para M55E.

Comparativamente, nota-se que a matriz (i.e., grãos da fase γ) da amostra M55E (Figura 4.5 c) apresenta um contraste mais escuro do que as outras, sendo isto devido à presença superficial de óxidos de urânio ou de zircônio, decorrente do tratamento térmico. Igualmente, pode-se observar nas micrografias dessas amostras um número significativamente elevado de finas inclusões no interior dos grãos, com formato acicular, típico de estruturas martensíticas associadas com a fase α'' . Isto é resultante da história térmica do material e compatível com a transformação de fase martensita $\gamma \rightarrow \alpha''$, como reportado em vários estudos sobre os efeitos de tratamento térmico e/ou taxa de resfriamento de Eckelmeyer^[44] e Lee^[47], especificamente sobre as ligas de U-6wt.%Nb e U-80wt.%Zr.

A Figura 4.6 (d) mostra a microestrutura da amostra M60NE. Comparando essa micrografia com aquela obtida para a mesma amostra antes do tratamento (Figura 4.3 d), percebe-se que são bastante parecidas. Novamente, observa-se a existência de uma macrosegregação que se estende ao longo de toda a superfície, dividindo a amostra em duas regiões: uma região

escura e outra clara, com alguns precipitados. Tal como identificado na micrografia da amostra como-fundida (Figura 4.3 d), após a realização de um tratamento térmico a liga permanece dentro de uma região bifásico, i.e., γ -(U, Zr, Nb) e β -Zr.

As Figuras 4.7 (a) a 4.7 (f) mostram os espectros de EDS para as amostras M40E, M50E e M55NE, coletados a partir dos pontos A e B indicados sobre a micrografia de cada amostra. Como verificado para as amostras como-fundidas, fica evidente as diferenças nas concentrações de elementos de liga, relativamente, entre esses dois pontos. Os espectros gerados para os pontos B (fase γ), de todas as amostras, são semelhantes entre si. Neles, pode-se identificar linhas espectrais referentes a todos os elementos de liga (i.e., U, Zr e Nb) e às impurezas O e Al. Por outro lado, para os pontos A - i.e, pontos pretos nos contornos de grão e sobre os microporos - observa-se predominantemente linhas do zircônio e, eventualmente, linhas do urânio (especificamente para amostra M55E).

As Figuras 4.7 (g) e (h) mostram os espectros de EDS para o ponto A e B marcados sobre a micrografia da amostra M60E (Figura 4.6 d). Sobre a região clara (ponto B) pode-se observar, as linhas espectrais referentes a todos os elementos de liga e mais as impurezas. No entanto, sobre a região escura (ponto A), identifica-se exclusivamente a linha do zircônio, aqui também associada à fase β -Zr do diagrama binário U-Zr, como sugerido pelo trabalho de Basaka *et al* (apêndice A) ^[46].

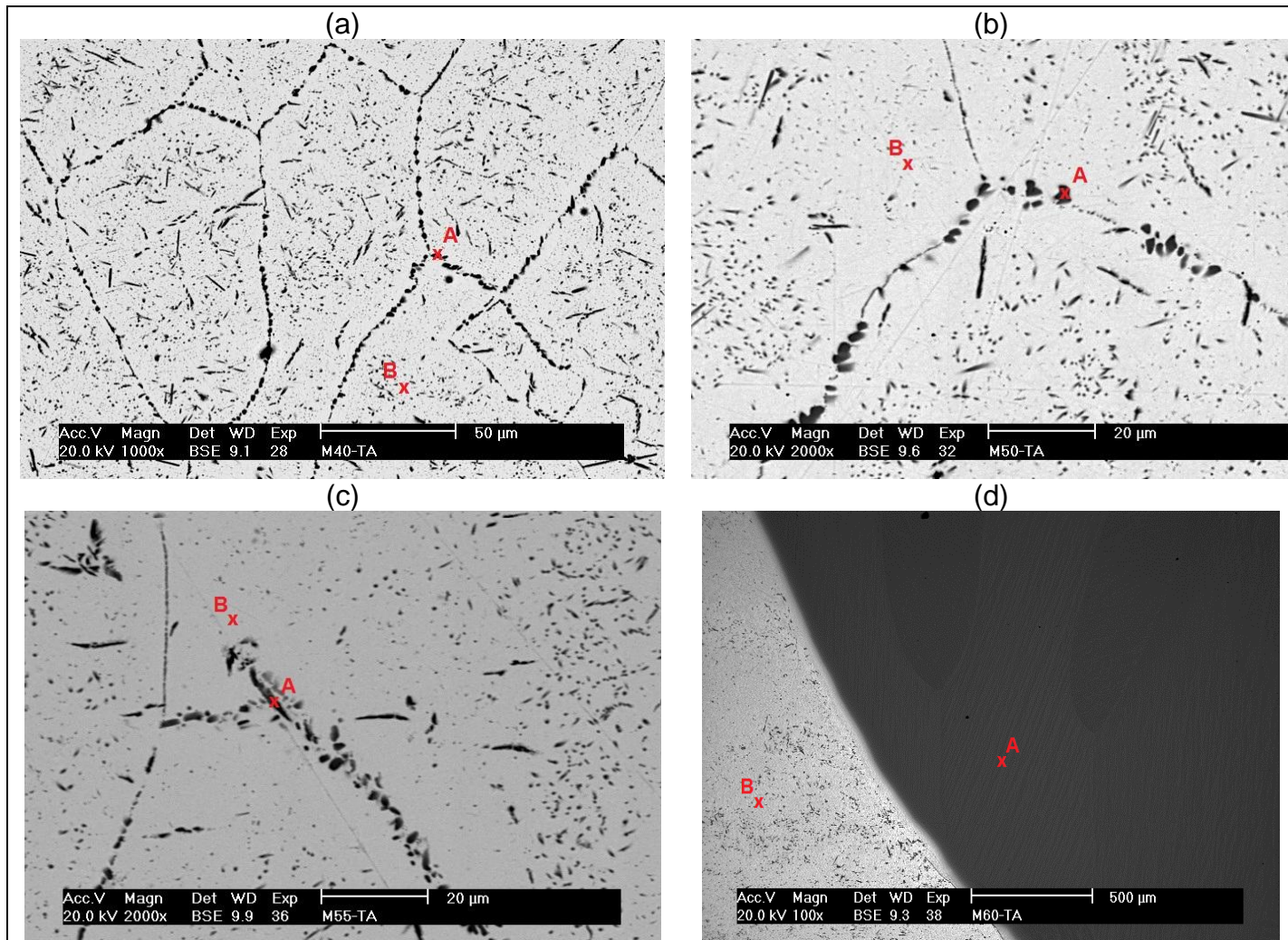


Figura 4.6 – Micrografias das amostras encapsuladas e tratadas termicamente a 950°: (a) M40E; (b) M50E; (c) M55E; M60E, obtidas por MEV, no modo BSE.

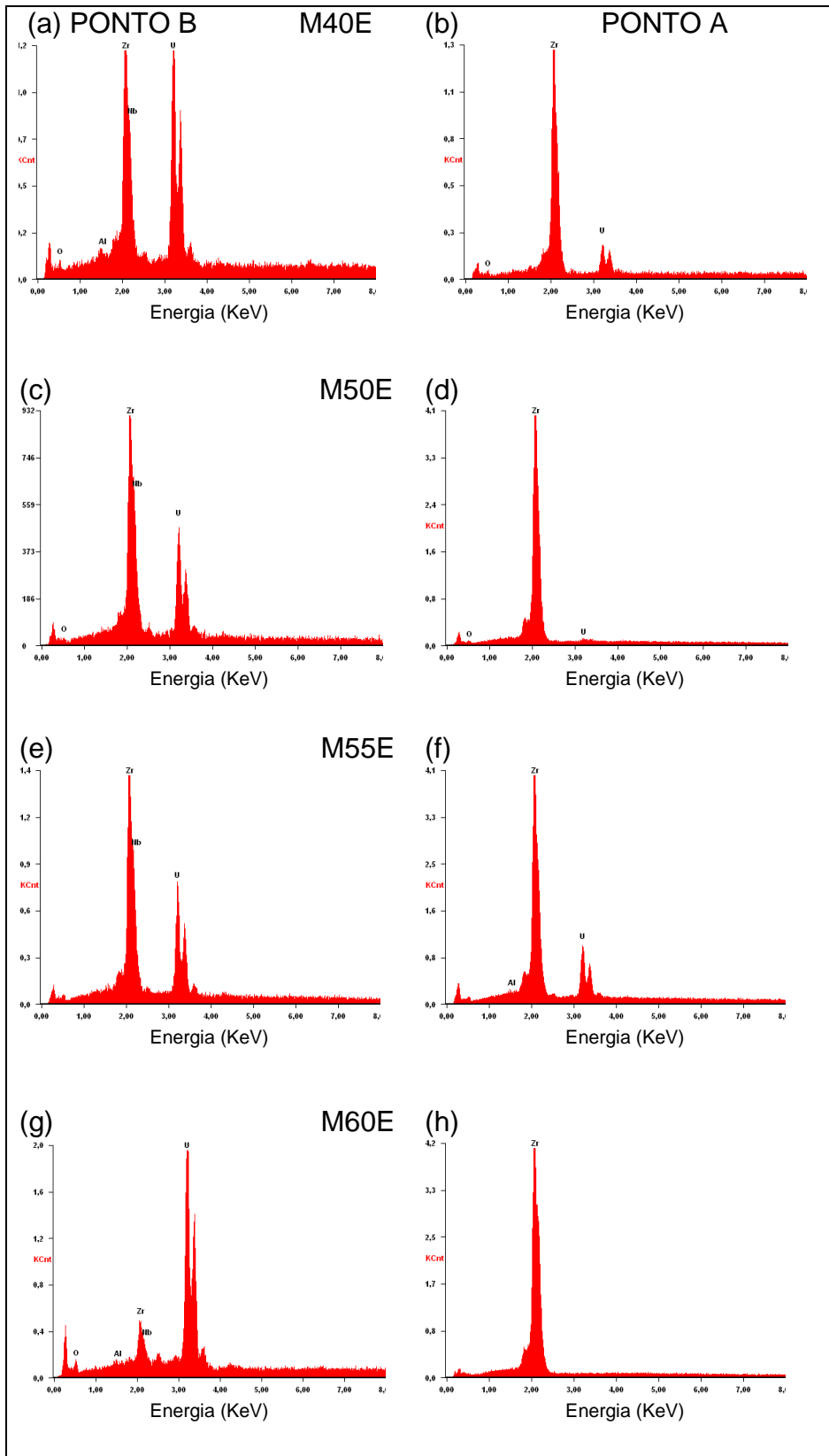


Figura 4.7 – Espectros EDS das amostras tratadas, para os pontos B e A das micrografias das amostras: (a) e (b) M40E; (c) e (d) M50E; (e) e (f) M55E; (g) e (h) M60E.

4.4 AMOSTRAS NÃO-ENCAPSULADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A 950 °C/6h

A Figura 4.8 mostra os resultados de difração de raios X para as amostras M40NE, M50NE, M55NE e M60NE. Nos difratogramas de todas as amostras verifica-se a presença predominante da fase γ . Além da fase γ , identificam-se também picos referentes a óxidos de urânio, principalmente para as amostras M40NE e M50NE (Figuras 4.8 a e b) e óxido de zircônio na M55NE (Figura 4.8 c), o que era esperado, visto que todas as amostras entraram em contato direto com água durante o resfriamento e, também, foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera livre. Efetivamente, verifica-se também que o tratamento térmico seguido de resfriamento rápido não promoveu a precipitação da fase α -U. No entanto, ao menos no difratograma para a amostra M55NE (Figura 4.8 c), observa-se as presenças das fases δ -(U, Zr, Nb) e da α'' (i.e., aqui valendo as mesmas considerações feitas para o difratograma M55E) indicando que o resfriamento rápido não suprimiu totalmente a decomposição difusional da fase γ para a fase δ . No entanto, foi suficientemente rápido para promover a precipitação da fase metaestável α'' (por meio da transição de fase martensita da γ), de maneira análoga à amostra M55E.

Como o resfriamento foi feito com as amostras entrando em contato direto com água, é de se esperar que a taxa de remoção de calor dessas amostras seja bem maior, quando comparado às amostras encapsuladas e resfriadas. Adicionalmente, ressalte-se, que o argônio não é um bom condutor de calor.

Novamente, observa-se nesta série de amostras diferenças de intensidade entre alguns picos de cada padrão de difração com relação aos picos característicos da fase γ (cf. a ficha ICDD do γ -U). Assim, orientações preferenciais de cristalização na superfície caracterizada, bem como posições dos picos deslocadas para a direita, novamente se revelam neste grupo de amostras.

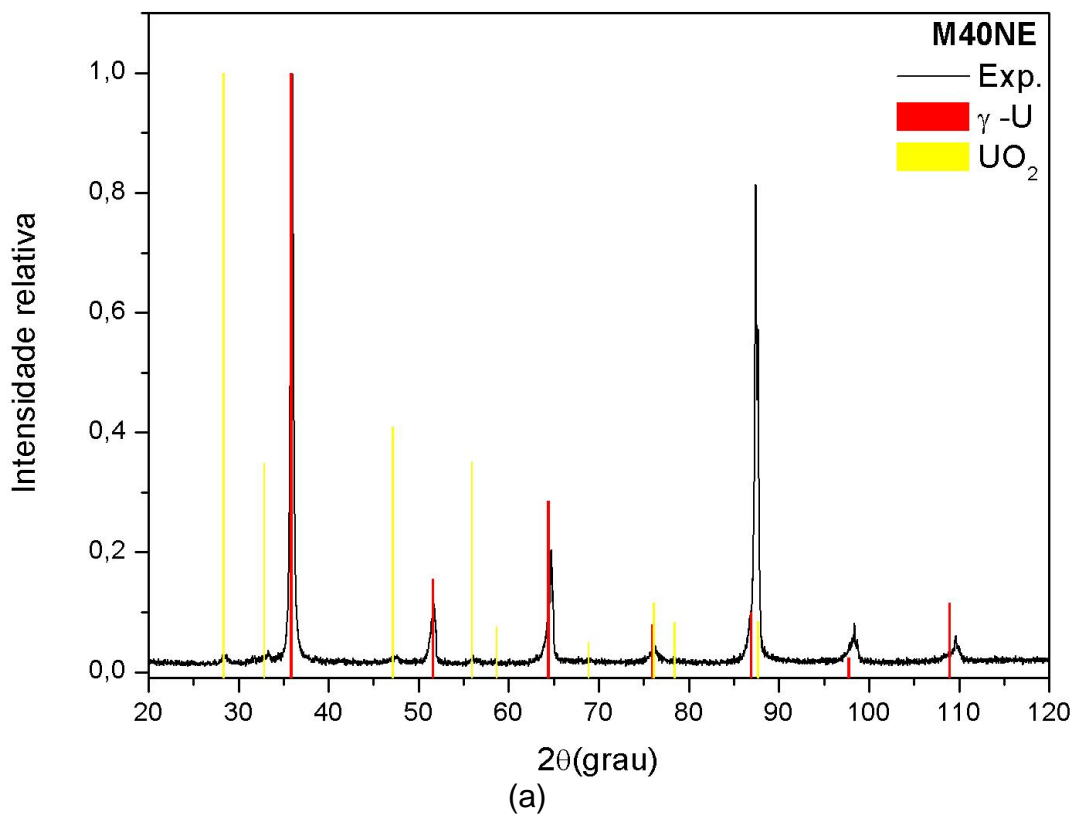


Figura 4.8 – Padrões de difração de raios X para as: M40NE (a), M50NE (b), M55NE (c) e M60NE (d).

Figura 4.8 – continuação;

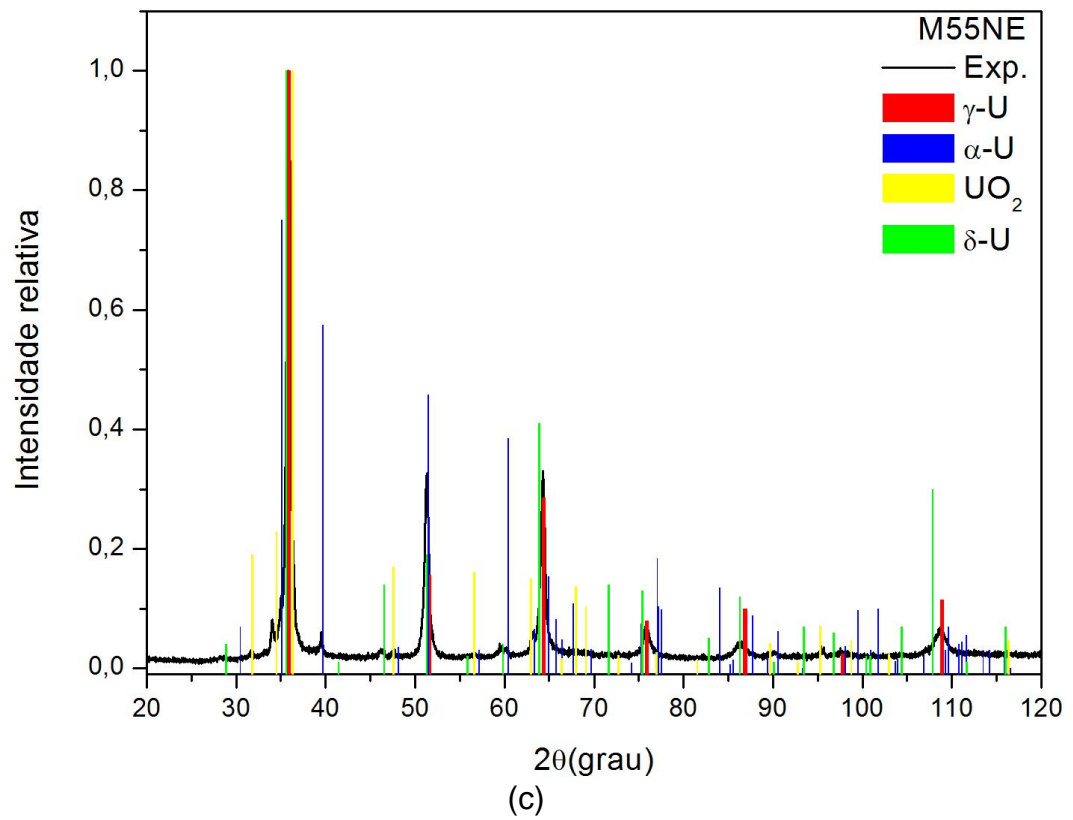
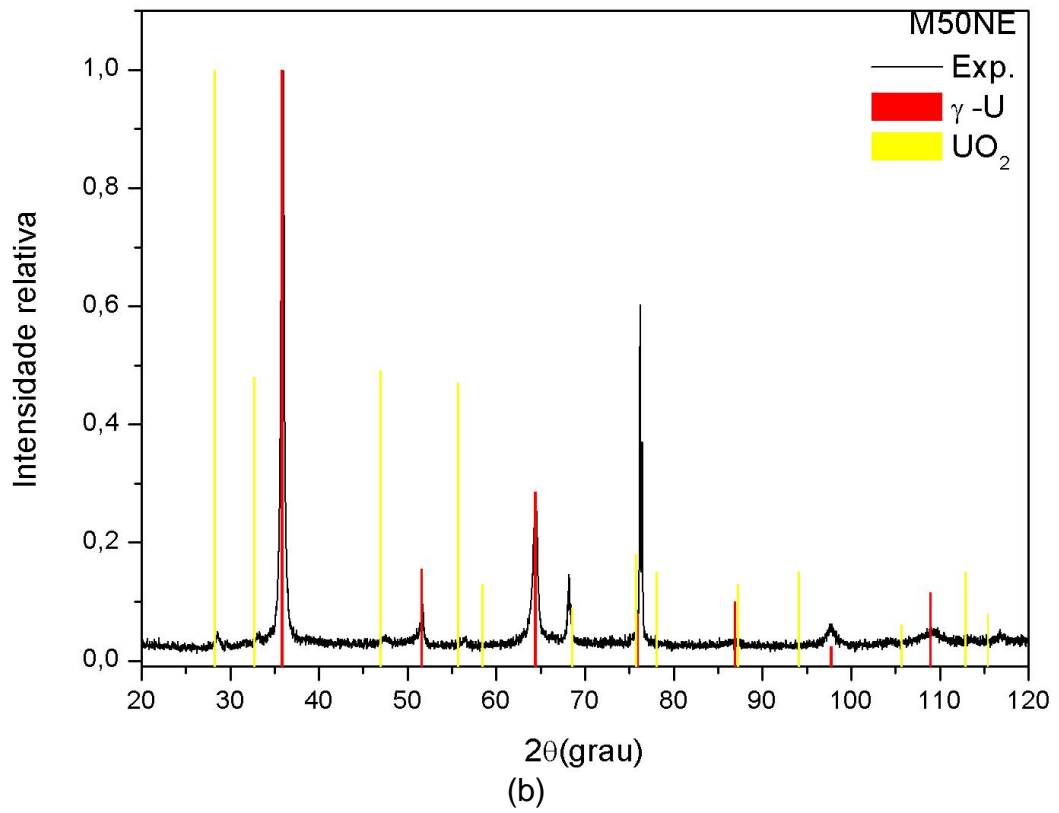
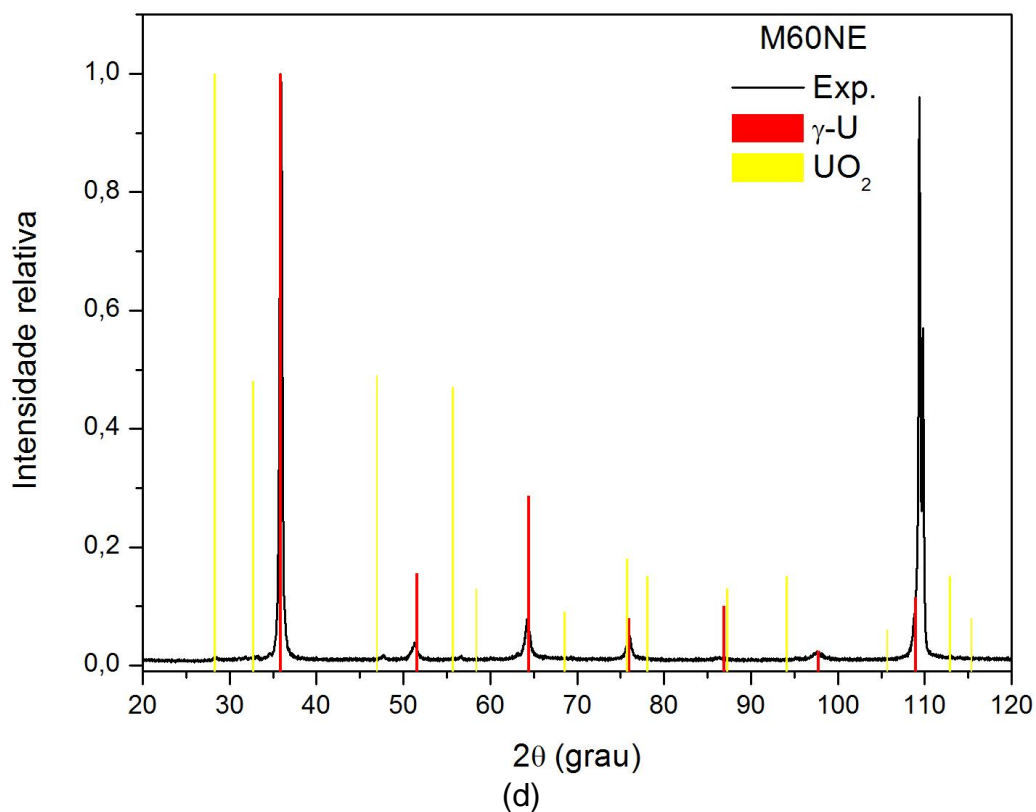


Figura 4.8 – continuação;



A Figura 4.9 apresenta as micrografias das amostras M40NE, M50NE, M55NE e M60NE. Comparativamente com as amostras do grupo anterior (tratadas e resfriadas em ampolas sob argônio), nota-se que a superfície dessas amostras apresenta um contraste mais escuro, possivelmente devido à formação de uma fina camada óxida, não removida na preparação metalográfica.

Na micrografia da amostra M40NE (Figura 4.9 a), em particular, observa-se claramente a estrutura dos grãos associados à fase γ , identificada majoritariamente no difratograma, com poucos precipitados presentes, em geral nos contornos de grão ou no interior desses grãos.

Na micrografia da amostra M50NE (Figura 4.9 b) os contornos de grão são revelados apenas sutilmente, pode-se observar, também, alguns precipitados grandes irregulares com tamanhos médio de aproximadamente 10 μm , próximos aos contornos de grão e alguns precipitados menores também são observados tanto nos contornos de grão quanto em seu interior.

A presença das inclusões observadas nas micrografias das amostras M40NE e M50NE não foram identificadas nos padrões de difração de raios X. Isto provavelmente, ou é devido ao fato de que esses precipitados estariam associados à fase $\beta\text{-Zr}$, ou alguma outra fase cristalina que possivelmente estaria presente nessas amostras, resultante da história térmica, com baixa fração em peso.

A micrografia da amostra M55NE (Figura 4.9 c) apresenta uma microestrutura trifásica e morfologicamente diferente quando comparada com a micrografia da M55E (Figura 4.7 c). Observa-se um emaranhado de duas fases escuras distribuídas ao longo da matriz de cor cinza clara (fase γ). Verifica-se a existência de precipitados de forma arredonda e irregulares que, muito provavelmente, estão associados à fase $\delta\text{-(U, Zr, Nb)}$, ao lado de precipitados longos em formato de agulha com tamanhos médio variando de aproximadamente 1 μm até 20 μm , com orientações diversas atribuídos a fase martensita α'' também encontrada na M55E, porém substancialmente maior já que um resfriamento mais rápido pode promover uma formação maior da fase α'' .

Na micrografia da amostra M60NE (Figura 4.9 d) ainda observa-se a existência de duas regiões distintas; uma de cor clara ao lado de outra região de cor cinza escuro. Sobre a região de cor clara pode-se observar um elevado número de precipitados menores.

As Figuras 4.10 (a) a (h) mostram os espectros de EDS para os pontos A e B sobre a micrografia das amostras M40NE, M50NE e M55NE. O uso da técnica de EDS na análise da matriz (ponto B) dessas amostras permitiu constatar-se que ambas as amostras são bastante semelhantes, no que se refere à composição química da matriz. Verifica-se apenas as linhas espectrais dos elementos de liga urânio, nióbio e zircônio e mais impurezas (O e Al) e, portanto corresponde a fase γ -(U, Zr, Nb) identificada majoritariamente pela difração de raios X. Entretanto, sobre os precipitados intragranulares e aqueles incrustados nos contornos de grão, observou-se predominantemente linha do zircônio e, eventualmente, linha do urânio, especificamente para a amostra M55NE.

As Figuras 4.10 (g) e (h) mostram os espectros de EDS obtidos para a amostra M60NE. Como esperado, a região cinza escura corresponde a concentrações predominantes de zircônio, enquanto a região clara a concentrações elevadas de urânio. Isto repete os resultados de EDS obtidos para a mesma amostra nas condições de como-fundida e a tratada termicamente em ampola sob argônio.

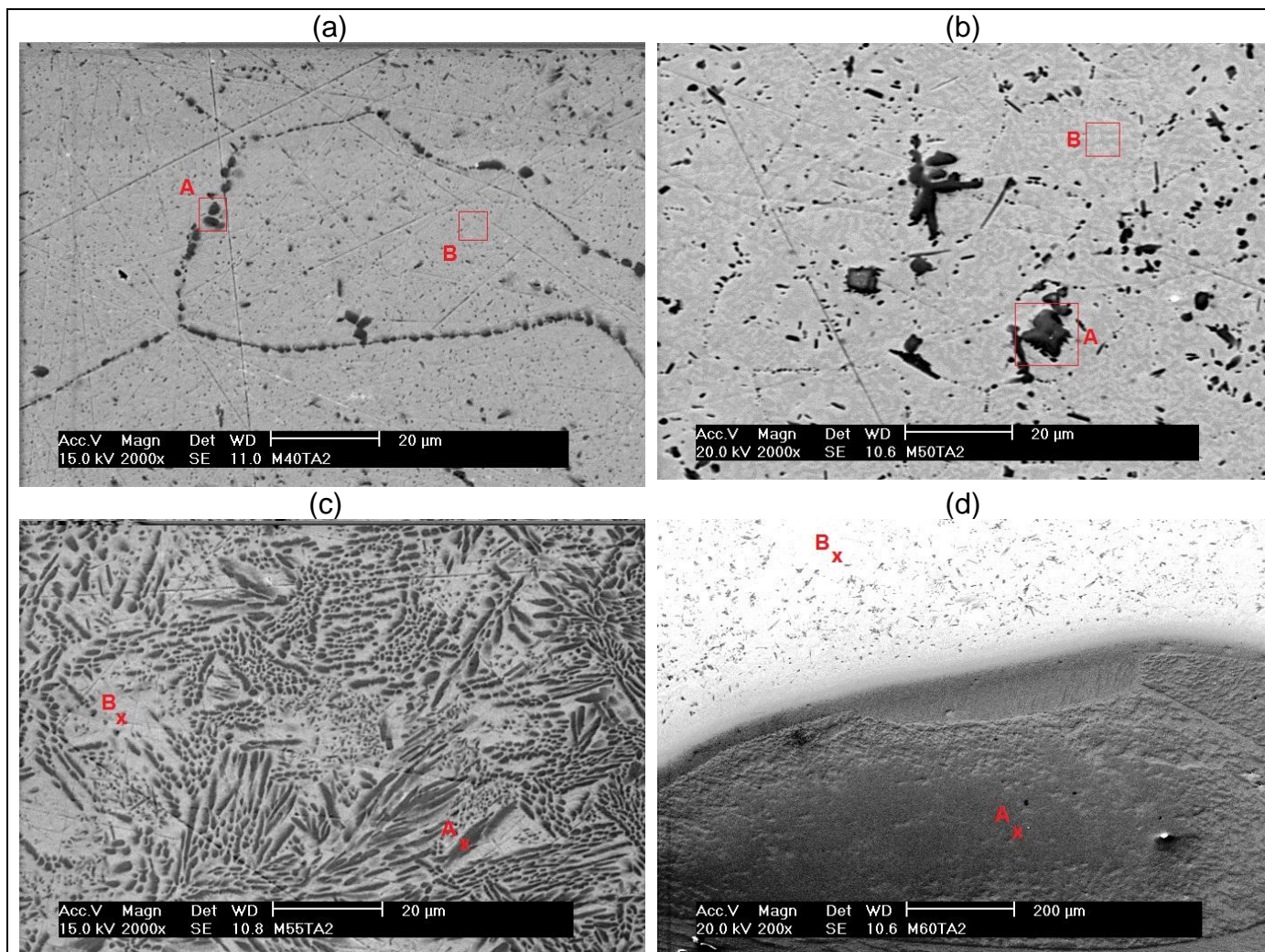


Figura 4.9 – Micrografias das amostras não encapsuladas e tratadas termicamente: (a) M40NE; (b) M50NE; (c) M55NE; M60NE, obtidas por MEV, no modo SE.

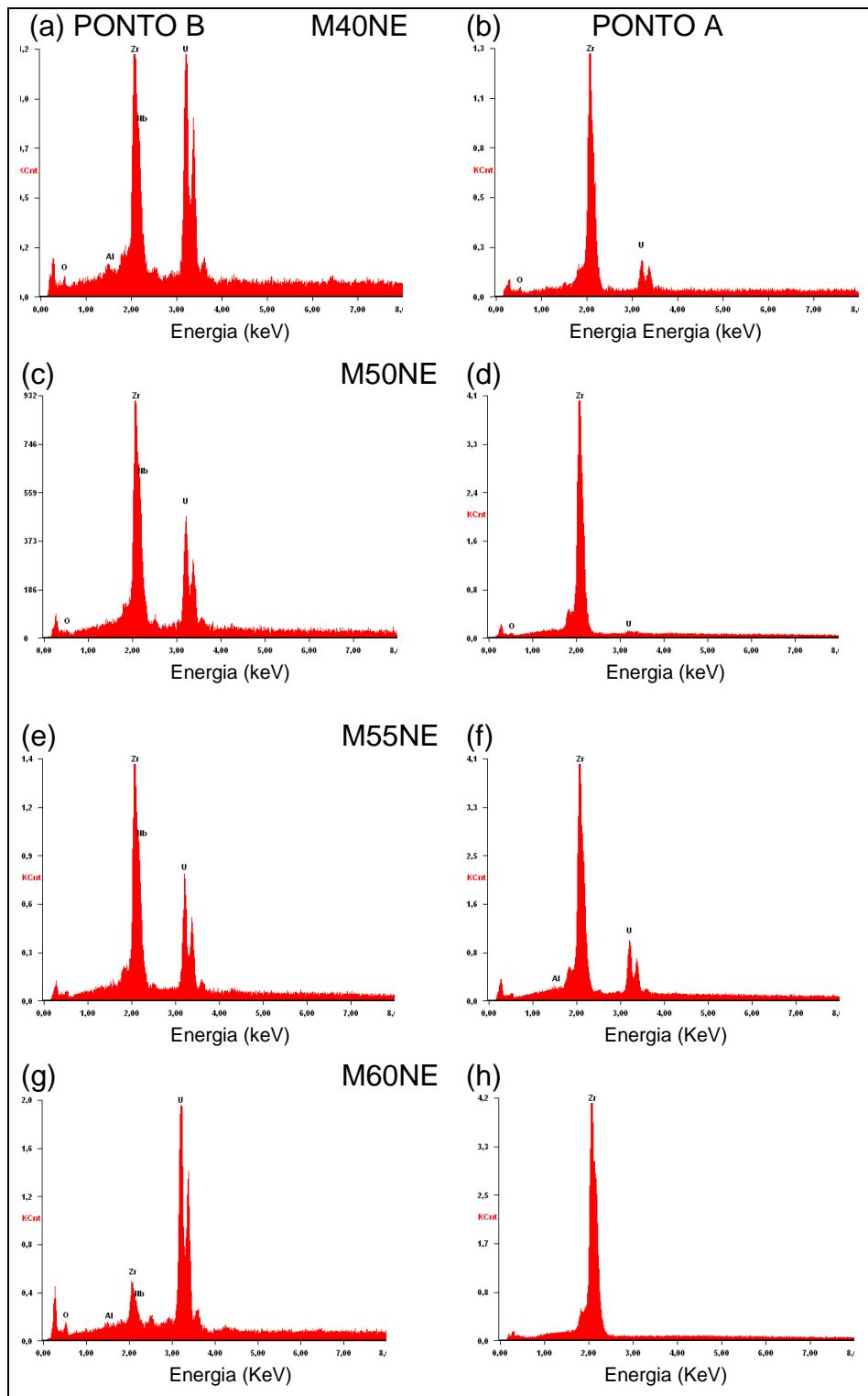


Figura 4.10 – Espectros EDS das amostras tratadas termicamente, para pontos situados sobre a matriz e precipitados: (a) e (b) M40NE; (c) e (d) M50NE; (e) e (f) M55NE; (g) e (h) M60NE.

4.5 AMOSTRAS NÃO-ENCAPSULADAS E TRATADAS TERMICAMENTE A 700 °C/6 h

A Figura 4.11 apresenta os resultados de difração para o último grupo de amostras M40NE*, M50NE*, M55NE* e M60NE*. Observam-se, em todos os padrões, picos das fases γ (majoritária), δ e óxido de urânio (UO_3) (Figura 4.11). Adicionalmente, há picos difratométricos (indicados por setas vermelhas) que, por comparação direta com as fichas do banco de dados ICDD, não puderam ser identificados.

Uma hipótese para esta possível fase pode ser feita com base no difratograma da “pré-liga” (i.e., Zr-17%wt.Nb, não-radioativa) (Figura 4.11 e), que foi tratada termicamente nas mesmas condições de tempo e temperatura. Esta binária também mostra picos nas mesmas posições angulares.

Estudos recentes sobre ligas binárias Zr-Nb ^[47, 48], têm indicado a formação de estruturas metaestáveis, como a fase ω , de estrutura cristalina hexagonal compacta, que muito provavelmente pode estar presente também nas ligas ternária U-Zr-Nb, conforme a semelhança observada para alguns picos difratométricos não identificados para ambas as amostras.

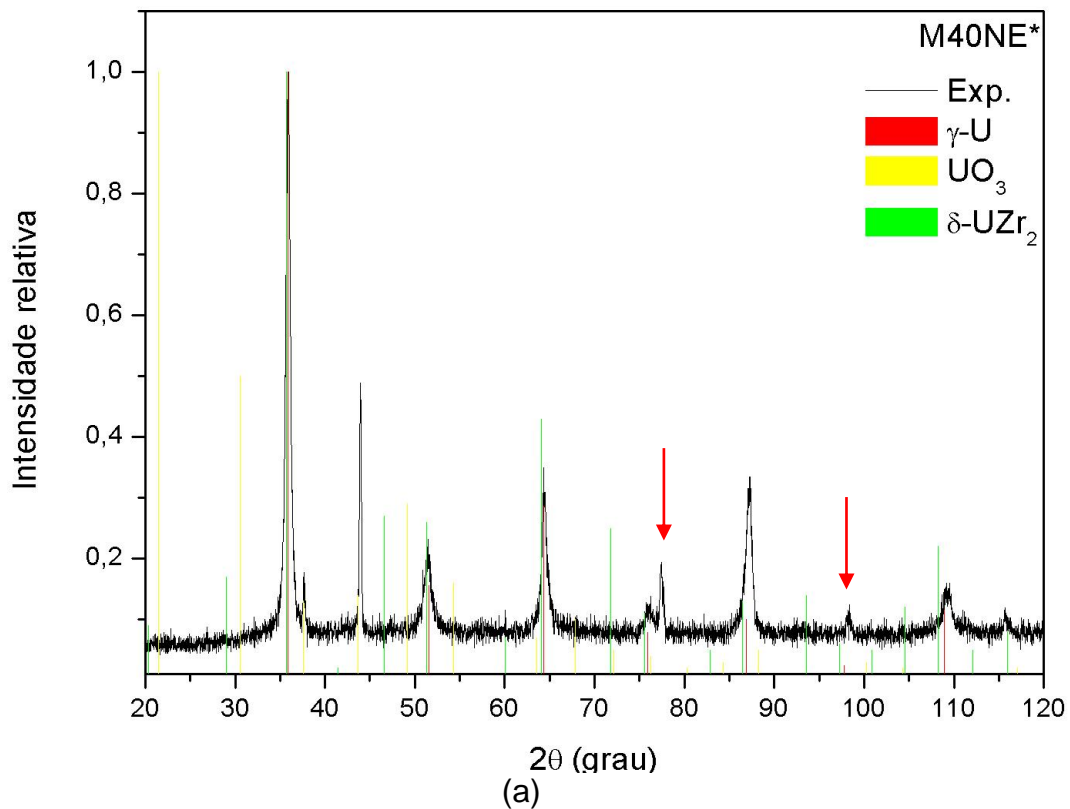


Figura 4.11 – Padrão de difração para amostras: M40NE* (a), M50NE* (b), M55NE (c) *, M60NE* (d) e Zr-17Nb(e).

Figura 4.11– continuação

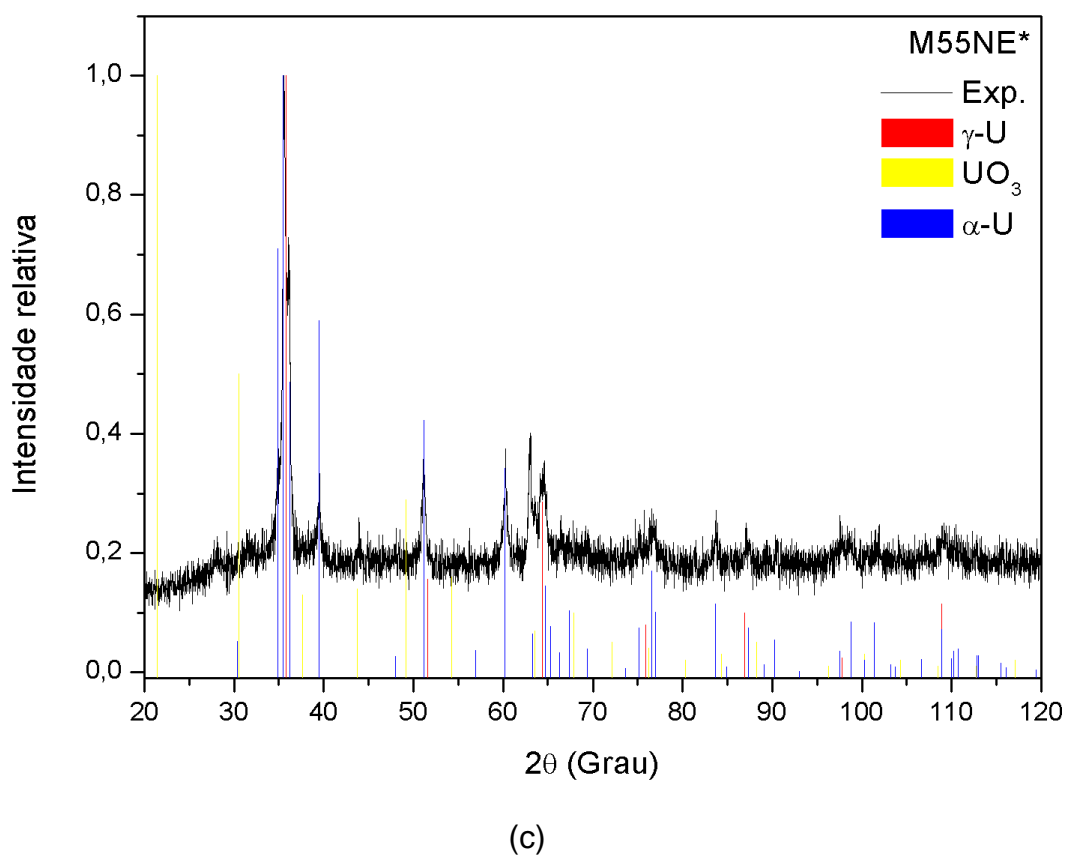
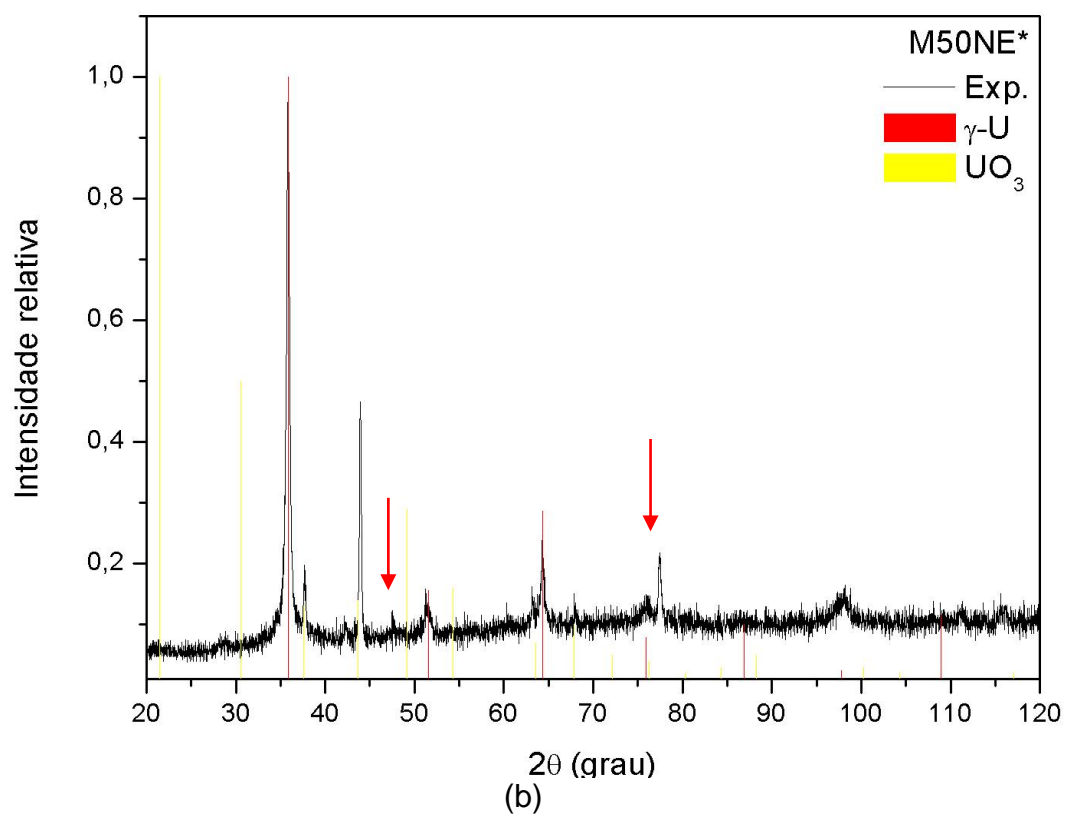
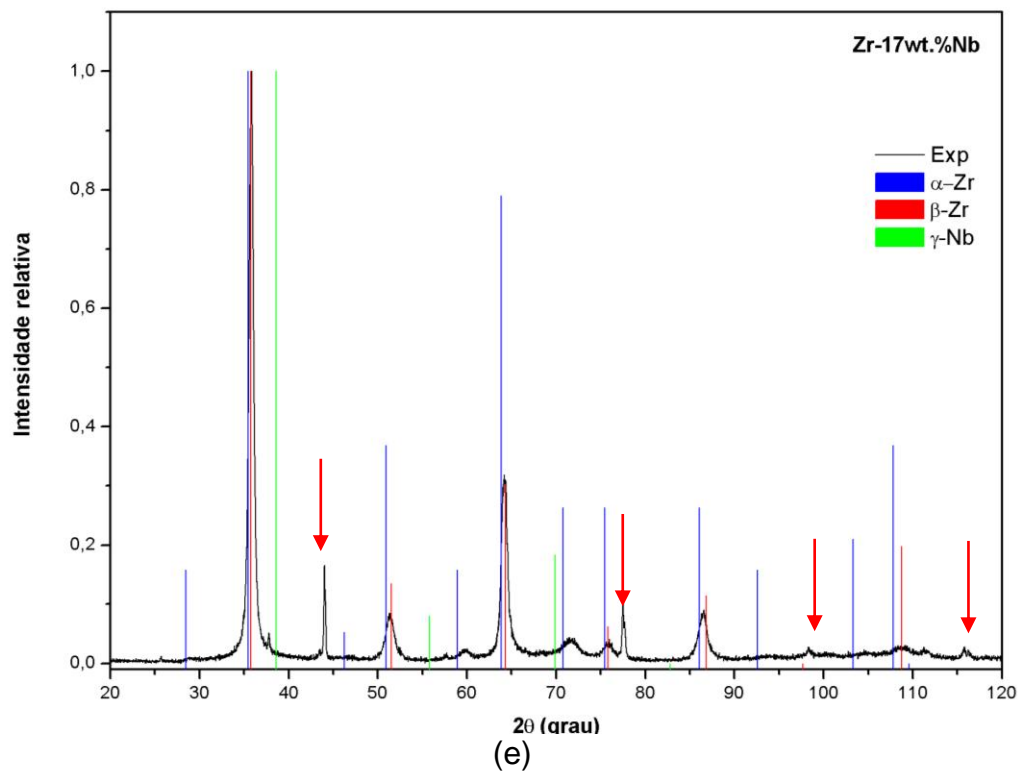
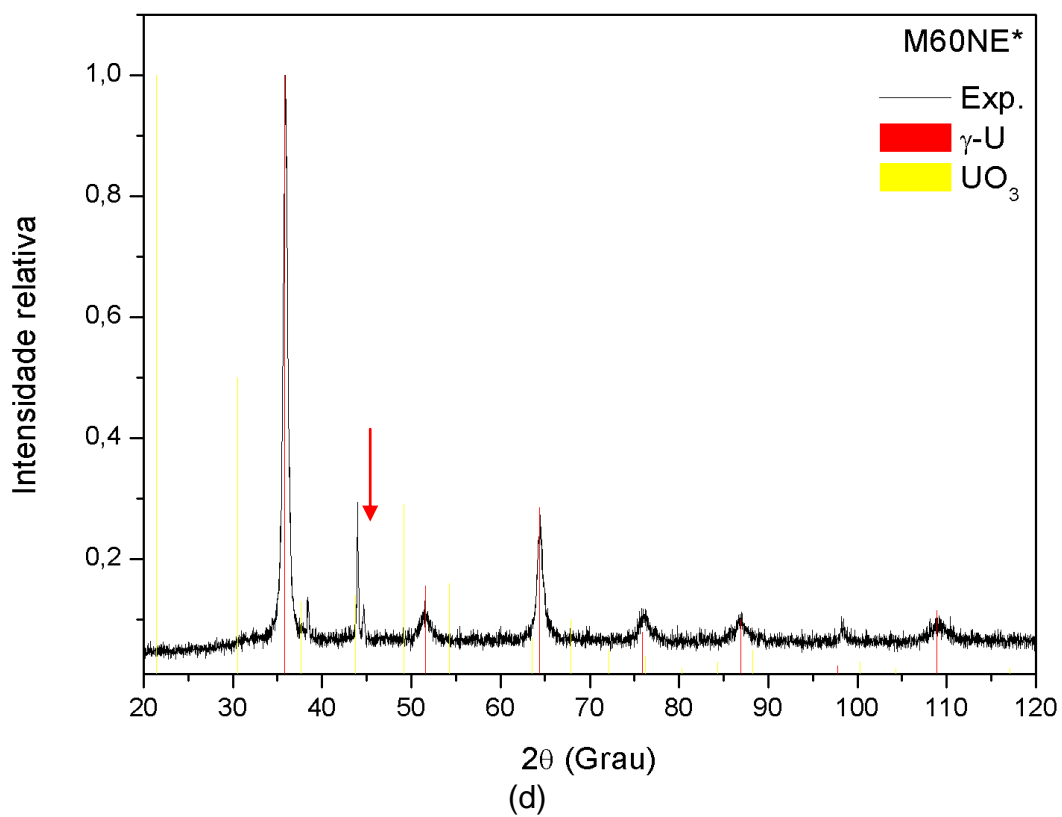


Figura 4.11– continuação



A Figura 4.12 mostra as micrografias das amostras M40NE*, M50NE*, M55NE* e M60NE*. Observa-se na micrografia da amostra M40NE* uma microestrutura constituída por precipitados dispersos de maneira não uniforme sobre a matriz. Na Figura 4.12 (b), pode-se constatar que a amostra M50NE* apresenta uma microestrutura semelhante a M40NE*, porém, verifica-se uma região contendo muitos precipitados de formas irregulares dispostos, possivelmente, nos contornos de grão desta liga. A Figura 4.12 (c) mostra a micrografia da amostra M55NE* observa-se a presença de precipitados de forma retangulares dispersos ao longo da matriz, além disso, verifica-se também que há uma região onde a concentração de precipitados é muito maior. A micrografia da amostra M60NE* esta apresentada na Figura 4.12 (d), nesta imagem observa-se uma matriz contínua com pequenos precipitados.

A Figura 4.13 a seguir mostra os espectros de EDS para as amostras tomadas sobre a matriz e os precipitados. Observa-se nos EDS da matriz, de todas as amostras, os elementos de liga e mais as impurezas assim como foi identificado nas amostras anteriores (oxigênio e alumínio). Comparando os espectros de EDS dos precipitados de todas as amostras observa-se a presença predominante de picos do zircônio e, eventualmente, do urânio.

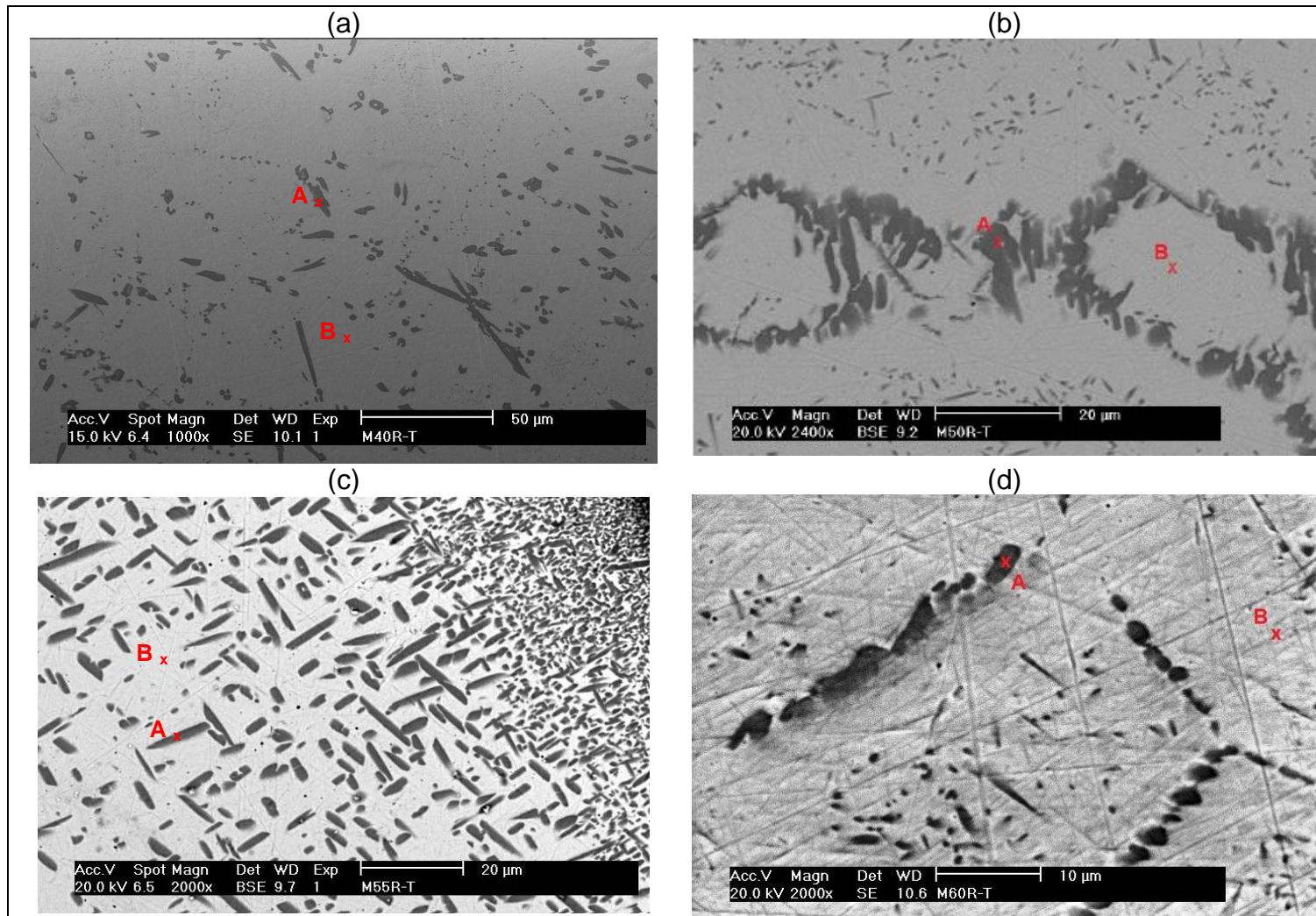


Figura 4.12 – Micrografias das amostras não encapsuladas e tratadas termicamente: (a) M40NE*; (b) M50NE*; (c) M55NE*; M60NE*, obtidas por MEV, no modo SE ou BSE.

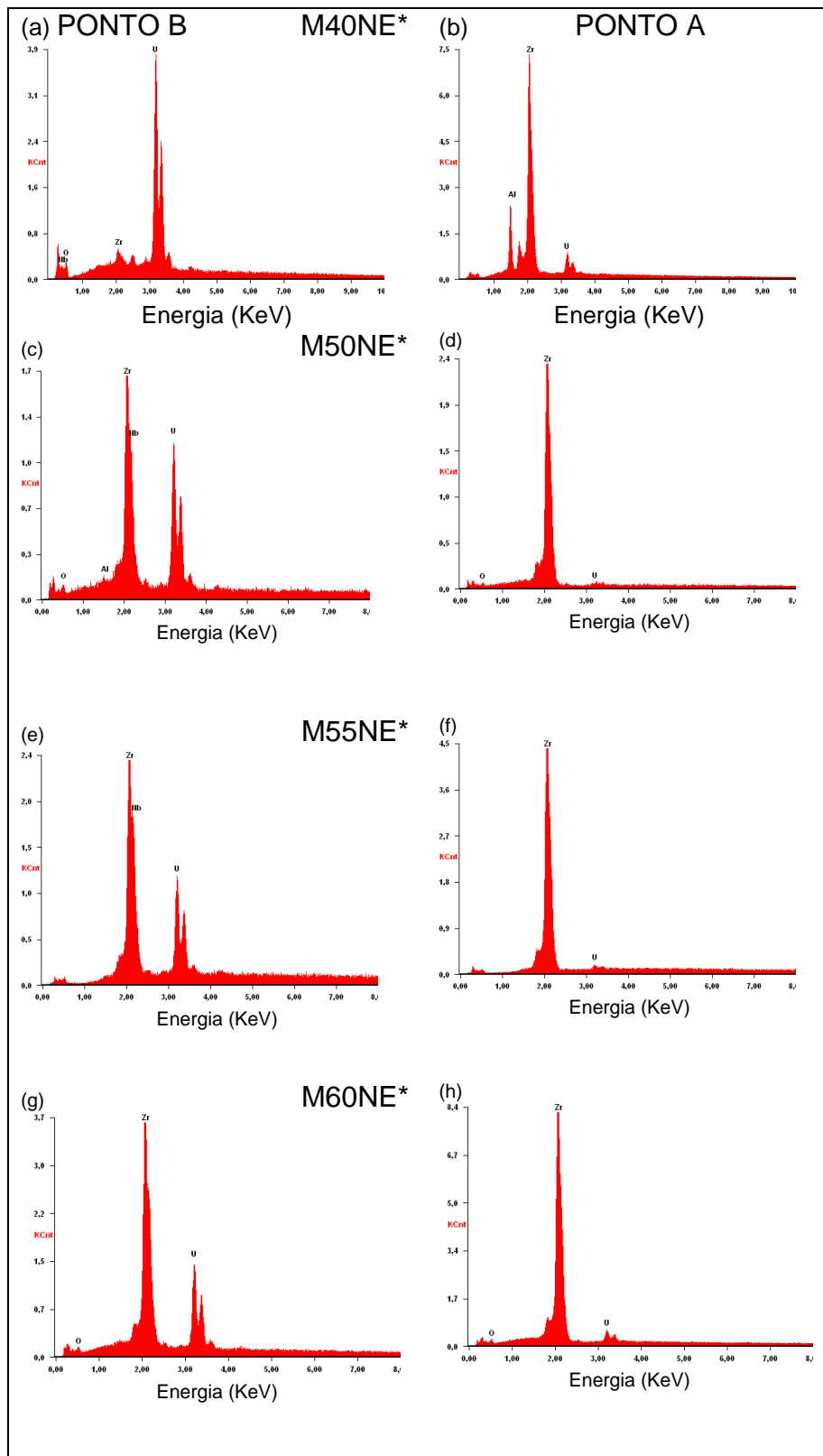


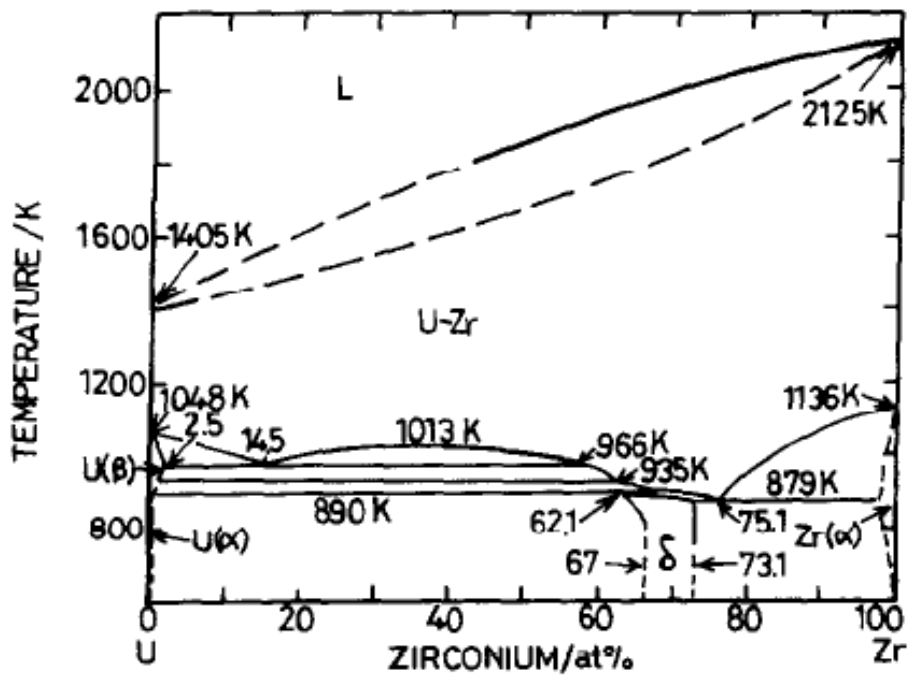
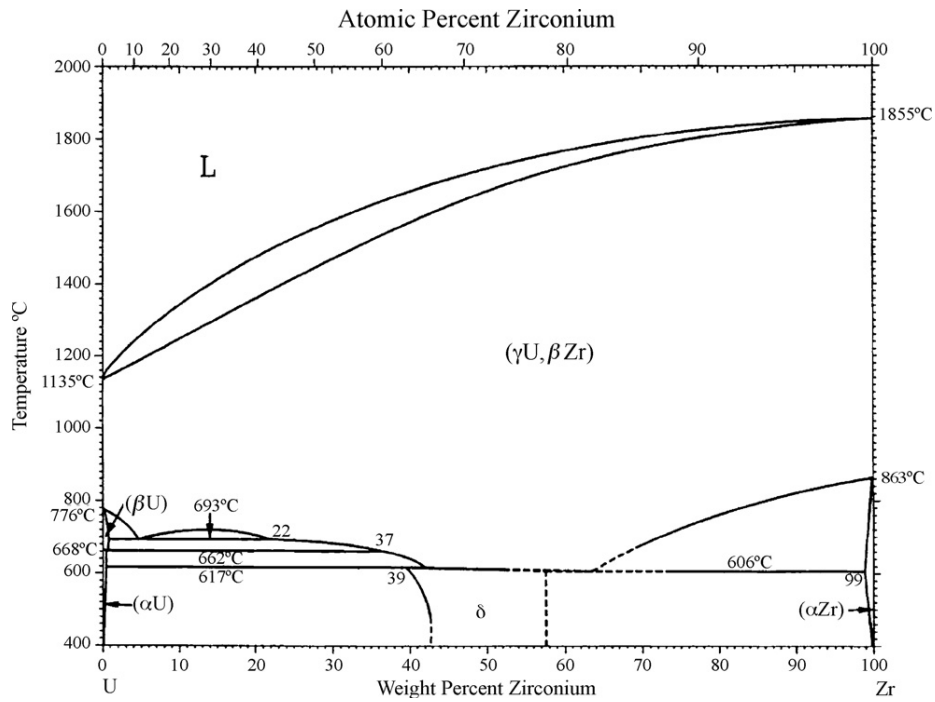
Figura 4.13 – Espectros EDS das amostras tratadas termicamente, para pontos situados sobre a matriz (ponto B) e precipitados (ponto A): (a) e (b) M40NE*; (c) e (d) M50NE*; (e) e (f) M55NE*; (g) e (h) M60NE*.

5 CONCLUSÕES

- As amostras como-fundidas preparadas com $X= 38, 50,$ e 55 estabilizam majoritariamente a fase γ -(U, Zr, Nb), enquanto a amostra M60 com $X= 60$ como-fundida apresenta uma microestrutura macrosegregada, com γ -(U, Zr, Nb) e β -Zr.
- Tratamentos térmicos em 950°C por 6h, seguidos de resfriamento rápido, promovem para as amostras $X = 38, 50$ (principalmente) e 55 a formação da fase martensita (α'') e a decomposição difusional parcial da fase γ em δ na amostra com $X = 55$; a amostra com $X = 60$ permaneceu inalterada.
- O resfriamento feito sobre as amostras não-encapsuladas, por ser mais rápido, promoveu uma retenção maior da fase γ e, além disso, produziu mais martensita α'' .
- Tratamentos térmicos em 700°C por 6h, seguidos de resfriamento rápido, produzem na matriz γ precipitados δ e α , a exceção da amostra $X = 60$ que resultou monofásica (γ).
- Os resultados acima sugerem uma inconsistência no canto rico em Zr (Zr-Nb) no(s) diagrama(s) e U-Zr (U-Zr-Nb).

6 ANEXO

Diagramas de fases do sistema U-Zr, como propostos por Sheldon, Peterson e Chiotti e colaboradores [46, 51].



7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. SEARS e ZEMANSKY. Física IV - Ótica e Física Moderna. Pearson Addison Wesley. São Paulo: 2004.
- [2]. CARDOSO, E. M., ALVES, I. P., BRAZ C. PESTANA, S. “Aplicações da Energia Nuclear”. Apostila Educativa, Comissão Nacional de Energia Nuclear, disponível no site <http://www.cnen.gov.br>.
- [3]. IAEA-TECDOC-1306, “Environmental aspects based on operational performance of nuclear fuel fabrication facilities”. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2002.
- [4]. JUNIOR, T. D. I., “Effects of Variation of Uranium Enrichment on Nuclear Submarine Reactor Design”. Dissertação de Mestrado, Massachusetts Institute of Technology, 1990.
- [5]. EWH, A., PEREZ, E., KEISER, D.D. e SOHN Y. H. “Microstructural Characterization of U-Nb-Zr, U-Mo-Nb, and U-Mo-Ti Alloys via Electron Microscopy” Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009.
- [6]. LAUE, C. A., ANDERSON, D. G. e FITCH, T. E. “Dissolution of metallic uranium and its alloys”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 261, No. 3 (2004) 709-717.
- [7]. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development, “Advanced Reactors with Innovative Fuels” Workshop Proceedings, Switzerland, 1998.
- [8]. 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.
- [9]. DWIGHT, A.E. e MUELLER, M.H., Argonne National Laboratory Report ANL-5581 (1957).

- [10]. SINHA, V.P. et. al. "Development, preparation and characterization of uranium molybdenum alloys for dispersion fuel application". *Journal of Alloys and Compounds* 473 (2009) 238–244.
- [11]. ANDRZEJEWSKI, C. S. "Avaliação de Alternativas de Combustível Tipo Placa para Reatores de Pequeno Porte". Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2005.
- [12]. CARDOSO, E. M. e colaboradores, "Apostila educativa Aplicações da Energia Nuclear". Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas.asp>>. Acesso em 05 de julho de 2011.
- [13]. KHOURI, M. T. F. C. "Ensaio em Material Combustível para Reatores Utilizando Técnicas Nucleares". Dissertação de Doutorado, Instituto de Energia Atômica de São Paulo, 1977.
- [14]. WANG, X., LI S., b, WANG, Q., XU, Y. "Effect of the fabrication process on fatigue performance of U₃Si₂ fuel plate with sandwich structure". *Journal of Nuclear Materials* 342 (2005) 42–47.
- [15]. TIKKU, A.C. "50 Years of Apsara Reactor", Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, 2006.
- [16]. KUMAR, V. "Nuclear Fuel Cycle", Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, 2006.
- [17]. PERROTTA, J. A. P. "Um Núcleo de Reator PWR Avançado com Características Adequadas para o Conceito de Segurança Passiva", Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 1999.
- [18]. MASSALSKI, T.B. (Ed.), "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed., ASM International, Metals Park, OH (1990).
- [19]. FORNAROLO, F., FRAJNDLICH, E.U.C. e DURAZZO, M., "Recuperação de urânio em Escórias de Urânio Metálico", 17º CBECIMat – congresso

Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz Iguaçu, PR, Brasil.

[20]. LEAL, J. F. “Migrossegregação e Tratamentos Térmicos de Homogeneização em Ligas Urânio-Nióbio (U-Nb)”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 1988.

[21]. JACOB, C. W. e WARREN, B. E. - "The Crystalline Structure of Uranium". J. Am. Chem. Soc, v. 59, p. 2588, 1957.

[22]. GENTILLE, E. F. “Estudo Sobre a Instabilidade Dimensional do Urânio Metálico Sujeito a Alternância Térmica”. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1971.

[23]. TUCKER, C.W., “The Crystalline Structure of the β Phase Uranium” Acta Cryst. (1951). 4, 425.

[24]. DOTAN, A. L. e NETO, C. “Estudo de Transformação de Fases em Ligas Urânio-Molibdênio Submetidas a Tratamentos Térmicos”, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 11, n. 2, 1992.

[25]. WILKINSON W. D., “Uranium Metallurgy”, Vol. I, 1st Edition, Interscience Publishers, New York, USA, p. 02-217, 1962.

[26]. MANNER, W. L., LLOYD, J. A., HANRAHAN, R. J. Jr., Paffett, M. T. “An examination of the initial oxidation of a uranium-base alloy (U–14.1 at.% Nb) by O_2 and D_2O using surface-sensitive techniques”, Applied Surface Science 150 (1999) 73-88.

[27]. VENKATRAMAN, M. e NEUMANN, J.P. “The Cr-U (Chromium-Uranium) System”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 6, No. 5, 1981.

[28]. SALLER, H. A. e ROUGH, F. A., “Alloys of Uranium with Zirconium, Chromium, Columbium, Vanadium, and Molybdenum”, Metallurgy and Ceramics, 1952.

- [29]. WILLIAMS, R.O., “Stability of the Body-Centered Cubic Gamma Phase in the Uranium-Zirconium-Niobium System”, *Journal of Nuclear Materials* 82 (1979) 184-192.
- [30]. BURKES, D. E., HARTMANN. T., PRABHAKARANA, R. e JUEA, J., “Microstructural characteristics of DU–xMo alloys with x = 7–12 wt%”, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 140–147.
- [31]. WANG, J., LIU, X.J., WANG, C.P., “Thermodynamic modeling of the Al–U and Co–U systems”, *Journal of Nuclear Materials* 374 (2008) 79–86.
- [32]. KUTTY, T.R.G., GANGULY, C., JAYADEVAN, N.C. b, SASTRY, D.H., “Role of zirconium addition on stability of UAl₃ phase in Al-U system”, *Journal of Nuclear Materials* 230 (1996) 295-301.
- [33]. AMBROZIO, F. e VIEIRA, R. R., “Morfologia do Eutético Alumínio – Urânio” Instituto de Energia Atômica, publicação IEA 433 CMN 57, São Paulo, 1976.
- [34]. QUADROS, N. F., “Propriedades Mecânicas De Ligas De Alumínio – Urânio e Alumínio Comercialmente Puro Em Varias Temperaturas”, Instituto de Energia Atômica, publicação IEA 451 CMN 68, São Paulo, 1976.
- [35]. AZAVADO, A. M. V., “Texturas Cristalinas Em Ligas Alumínio-Urânio Determinadas Por Difração De Nêutrons”, Dissertação de mestrado, Instituto da Energia Atômica, São Paulo, 1978.
- [36]. ROUGH, F. A., BAUER, A. A., “Constitution of Uranium and Thorium Alloys”, report nº. BMI-1300 UC-25 Metallurgy and Ceramics, 1958.
- [39]. OLIVEIRA, F. B. V., “Desenvolvimento de um Combustível de Alta Densidade à Base da Liga Urânio-Molibdênio com Alta Compatibilidade em Altas Temperaturas”, Dissertação de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2008.

- [40]. GROSS, G.M., BOULET, P., and NOËL, H. "Isothermal Section of the Phase Diagram Uranium–Titanium–Germanium at 1000°C", *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, Nos. 12/13, pp. 1929–1933, 1999.
- [41]. BURKES, D. E., PRABHAKARAN, R., JUE, J. and RICE, F. J., "Mechanical Properties of DU-xMo Alloys with x = 7 to 12 Weight Percent", *Metallurgical and Materials Transactions A*, volume 40A, may 2009—1069.
- [42]. VOLZ, H.M., HACKENBERG, R.E., KELLY, A.M., HULTS, W.L., LAWSON, A.C., FIELD, R.D., TETER, D.F., THOMA, D.J., "X-ray diffraction analyses of aged U–Nb alloys" *Journal of Alloys and Compounds* 444–445 (2007) 217–225.
- [43]. PARK, J., KIM, K., SOHN, D., KIM, C. e HOFMAN, G. L., "Characterization of U–Nb–Zr dispersion fuel prepared by centrifugal atomization process", *Journal of Nuclear Materials* 265 (1999) 38–43.
- [44]. YAKEL, H. L., "Crystal Structures of Transition Phases Formed in U/16,60at% Nb/5,64 at.% Zr alloys", *Journal of Nuclear materials* 33 (1969) 286-295.
- [45]. ECKELMEYER, K. H., ROMIG, A.D., AND WEIRICK, L.J., "The Effect of quench Rate on the Microstructure, Mechanical Propeerties, and Corrosion Behavior of U-6 Wt. pct Nb", *Metallurgical transactions A*, Volume 15A, July 1984 - 1319.
- [46]. BASAKA, C. B., KESWANIA, R., PRASADA, G.J., KAMATHA, H.S., PRABHUB, N., "Phase transformations in U–2wt.% Zr alloy", *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 544–552.
- [47]. LEE, C., PARK, J., KIM, T., LEE, U., LEE, B., SOHN, D., "Thermal stability of co-extruded U–Zr/Zr–Nb alloys", *Journal of Nuclear Materials* 373 (2008) 275–279.
- [48]. WOO, O.T., LIN, Y.P., "The crystal structure of oxides grown on Zr±20Nb alloy", *Journal of Nuclear Materials* 270 (1999) 376-381.

- [49]. SILVA, S. L., “Cinética De Sinterização Do Combustível Nuclear $UO_2.7\%Gd_2O_3$: Cálculo da Curva Mestre de Sinterização”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, 2010.
- [50]. JUNIOR, O. J., “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.
- [51]. MATSUI, T., NATSUME, T. NAITO, K., “Heat Capacity Measurements of $U_{0,80}Zr_{0,20}$ AND $U_{0,80}Mo_{0,20}$ Alloys from room Temperature To 1300 K”, Journal of Nuclear Materials 167 (1989) 152-159.
- [52]. BELTRAN, J. I. L., “Definição Preliminar do Projeto de um Reator Nuclear de Pesquisa e Produção de Radioisótopos, Utilizando Urânio Natural e Água Pesada”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, 1982.