

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS DE TÂNTALO PARA CÁPSULAS PARA PLUTÔNIO LÍQUIDO ⁽¹⁾ ⁽²⁾

RICHARD M. BIDWELL ⁽³⁾

RESUMO

O Autor descreve os estudos feitos para o desenvolvimento de ligas de tântalo a serem empregadas como recipientes para conter plutônio líquido em reatores nucleares. São descritos os efeitos de elementos de liga e de impurezas intersticiais.

1. INTRODUÇÃO

Desde 1951 no Laboratório de Los Alamos, Estado de New Mexico, Estados Unidos, um grupo de cientistas e engenheiros dedicou-se ao desenvolvimento de novas concepções de reatores nucleares. Os trabalhos desse grupo tiveram divulgação relativamente limitada, não só por ser de praxe do laboratório de Los Alamos só publicar os resultados de trabalhos bem comprovados como também em virtude de, por se tratar de reatores de concepção totalmente nova, serem necessários vários anos de aperfeiçoamento para se tornarem práticos.

O resultado desses trabalhos conduziu ao reator LAMPRE II ^{1, 2}, que utilizava como combustível uma solução de fosfato uranoso em ácido fosfórico concentrado, e depois ao reator LAMPRE ³, com o qual se pôde provar a possibilidade de utilização de combustível metálico líquido. Os aperfeiçoamentos introduzidos no último reator serão aqui descritos em suas linhas gerais, pelo interêsse do ponto de vista metalúrgico.

-
- (1) Contribuição Técnica n.º 493. Apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro (GB), julho de 1962.
 - (2) As pesquisas descritas neste trabalho foram feitas sob os auspícios da "Atomic Energy Commission" dos Estados Unidos.
 - (3) Membro da ABM; Conselheiro da Agência Internacional de Energia Atômica junto a CNEN, Divisão de Metalurgia Nuclear, IEA, São Paulo, em licença dos "Los Alamos Scientific Laboratory", Los Alamos, N. M., Estados Unidos.

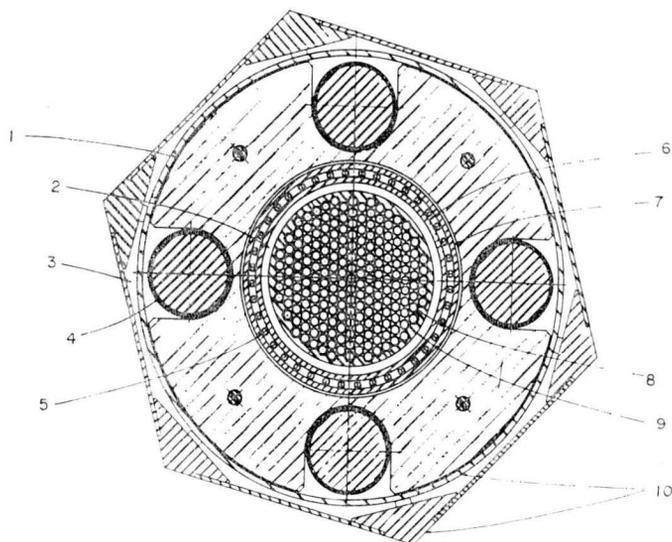


Fig. 1 — Secção horizontal do reator LAMPRE (1 — barra de ajuste grosso; 2 — anel de entrada de sódio; 3 — anel de ar refrigerante; 4 — quatro barras de controle; 5 — aquecedores elétricos; 6 — recipiente primário; 7 — recipiente secundário; 8 — posição para 199 cápsulas; 9 — repartidor de vazão; 10 — chaminé).

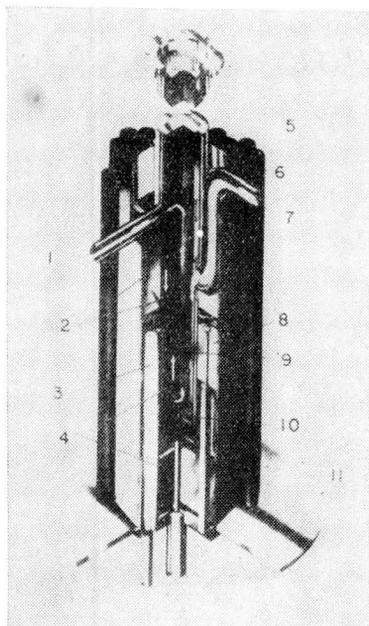


Fig. 2 — Vista geral do reator LAMPRE (1 — saída do refrigerante; 2 — refletor superior; 3 — barra de controle; 4 — refletor inferior; 5 — recipiente exterior; 6 — blindagem de grafita; 7 — entrada de refrigerante; 8 — barra de ajuste grosso; 9 — carço; 10 — recipiente interior; 11 — chaap de base).

2. COMBUSTÍVEIS DE METAL LÍQUIDO

Em 1954 o Dr. Robert Kiehn desenvolveu em Los Alamos os dados principais relativos à possibilidade de operação de um reator que utilizasse um eutético de plutônio com 9,5 a/o (*) de ferro, em fase líquida com ponto de fusão de 408°C.

As vantagens de emprêgo de combustível líquido sôbre o combustível sólido são principalmente não existir a parcela de custo de fabricação dos elementos combustíveis, nem a de ulterior dissolução para reprocessamento, além das de que o combustível pode ser tratado continuamente ou intermitentemente, podendo ser manipulado por sistema hidráulico ou pneumático e isso sem que o reator tenha de parar.

Com o reator LAMPRE não existe também o problema de envenenamento por xenônio, por ser quase insolúvel no metal líquido; além disso, por ser reator rápido, o xenônio não apresenta o efeito de envenenamento que ocorreria com neutrons lentos.

As vantagens de tal tipo de reator eram bastante animadoras. Restava, entretanto, para os engenheiros metalurgistas e engenheiros químicos investigar como torná-lo uma realidade.

Quanto ao meio para a extração do calor gerado no combustível líquido, ainda que existisse a possibilidade de utilizar outro líquido imiscível com plutônio líquido, isso apresentaria dificuldades tais que no primeiro reator construído limitou-se a investigação à da praticabilidade do combustível de metal líquido.

3. DESCRIÇÃO DO REATOR LAMPRE

O caroço do reator (fig. 1) era constituído por cêrca de 140 cápsulas de 1 cm de diâmetro e de 20 cm de comprimento, contendo cada um cêrca de 175 g de liga de plutônio com 10 a/o de ferro. As cápsulas foram montadas de forma a constituir um reticulado hexagonal, conforme indicado na figura 1. O caroço do reator tem assim, cêrca de 30 cm de diâmetro e 30 cm de altura. Na figura 2 está indicada a posição do caroço, com a entrada de sódio para a extração de calor, sendo encaminhado em seguida a um trocador de calor onde é possível a produção de vapor superaquecido para acionamento de uma turbina.

O caroço é envolvido por um refletor de níquel e mais exteriormente está indicada a blindagem interior, constituída por

(*) a/o = concentração atômica, em por cento.

conjunto de tubos de grafita com 3 a/o de boro. Exteriormente existe a blindagem biológica usual, constituída por paredes de chumbo e de concreto³.

4. RECIPIENTES PARA METAIS LÍQUIDOS

No desenvolvimento de reatores de alta potência, havia o interesse de serem utilizadas elevadas temperaturas. Para utilizar devidamente as vantagens do ponto de vista termo-dinâmico de correntes de elevadas temperaturas, estudou-se bastante a tecnologia dos metais líquidos, principalmente do sódio. Convém lembrar que o sódio líquido é quase inerte perante diversos metais, desde que na ausência de oxigênio e de água. Além disso, e se fôr elevada a pureza do sódio, não existem problemas metalúrgicos importantes se se empregar sódio. Uma vez que fossem determinadas as origens das impurezas e desde que as mesmas pudessem ser eliminadas, o principal problema a ser estudado era o dos recipientes para encerrar o plutônio líquido.

5. TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CORROSÃO INTERGRANULAR

Os dados preliminares de que se dispunha indicavam apenas o tântalo, o tungstênio, o nióbio e o molibdênio como potencialmente interessantes, principalmente pela sua baixa solubilidade em plutônio líquido, e pelo fato de não formarem compostos com êle. Ainda que o tungstênio fôsse o menos solúvel dêstes, apresenta grandes dificuldades de conformação mecânica, e com isto é bastante quebradiço.

Parecia razoável, portanto, experimentar cuidadosamente o tântalo como recipiente para plutônio líquido e suas ligas. Não existia, no entanto, quaisquer dados relativos às suas propriedades principais: a transferência de massa e a corrosão intergranular.

A transferência de massa ocorre da seguinte maneira: se houver circulação de metal líquido em face de metal sólido em regiões de temperatura distintas, há necessariamente dissolução do metal sólido num ponto e deposição noutra. Em geral a solubilidade de metais em metais líquidos aumenta com a temperatura e o sistema Ta-Pu não é exceção a esta regra. Quando se colocava uma cápsula de tântalo contendo plutônio em um forno rotativo, verificava-se que o tântalo era trazido da zona mais aquecida para a zona menos aquecida. Media-se êste efeito colocando-se uma fôlha de tântalo radioativo na região fria da

cápsula; com um contador movel (que media os raios gama que passavam por uma janela entre blocos de chumbo) tinha-se uma medida da velocidade de transferência do tântalo^{5, 6} (fig. 3).

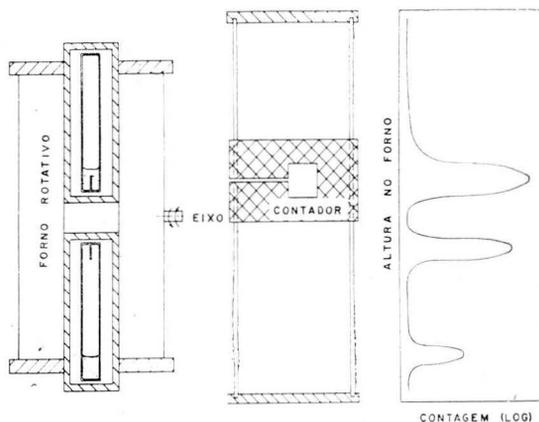


Fig. 3 — Forno rotativo para medir transferência de massa e traçado da intensidade de raios gama emitidos das cápsulas.

Verificou-se que o coeficiente de transferência de massa aumentava com o teor de oxigênio do plutônio. Nessas condições, mostrou-se necessário reduzir-se ao mínimo possível esse teor. Constatou-se ainda que pequenas concentrações de Si e C faziam diminuir o valor de coeficiente de transferência de massa. O efeito parece resultar da formação de uma camada protetora de carboneto ou de siliceto de tântalo que isola o metal do contacto com plutônio líquido.

A corrosão intergranular foi outro problema particularmente difícil de resolver. Nos resultados obtidos inicialmente o plutônio parecia entrar através dos grãos de tântalo, até passar pelo metal para formar gotas de plutônio no exterior da cápsula⁶ (fig. 4). Embora conservasse a forma externa, a cápsula de tântalo mostrava-se bastante enfraquecida pela presença de plutônio em sua estrutura. Os estudos detalhados mostraram que o efeito era bastante complexo. As microfografias das estruturas corroídas mostravam que a distância de penetração segundo as várias direções era proporcional ao número de regiões intergranulares de cada direção.

Os processos de conformação das cápsulas, tanto o de estampagem profunda como o de extrusão por choque e recalque de cilindros ("ironing") acarretam estruturas laminadas ali-

nhadas; no primeiro caso são perpendiculares às superfícies de trabalho e no segundo paralelas. Em consequência era de se esperar que a penetração fôsse mais rápida em uma cápsula obtida por estampagem profunda.

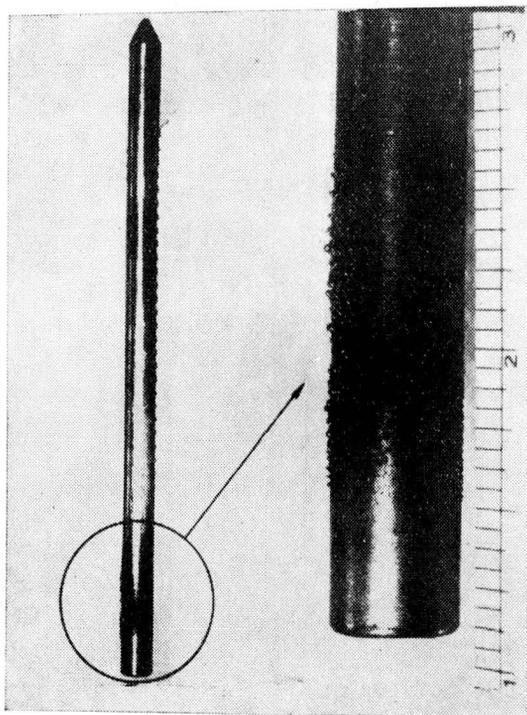


Fig. 4 — Gotas de plutônio que saíram pelas regiões inter-granulares duma cápsula sôbre o nível do líquido (régua em polegadas).

O exame cuidadoso das secções transversais mostrou que os grãos de tântalo envolvidos por plutônio eram equiaxiais, e assim completamente diferentes dos cristais alongados e encruados do metal trabalhado a frio. Verificou-se assim uma recristalização do metal em temperatura inferior da de seu recozimento. Concluiu-se que essa recristalização anormal acontecera por meio do plutônio líquido, o tântalo sendo dissolvido de regiões onde as tensões eram mais elevadas e depositado num reticulado regular e por isso mais estável do ponto de vista termodinâmico. A figura 5 mostra uma secção transversal do tântalo penetrada por plutônio na região de grãos recristalizados, enquanto que na parte onde não houve a penetração os grãos

continuam encruados; essa micrografia mostra claramente que o efeito não resultou de uma desigualdade de temperaturas da cápsula.

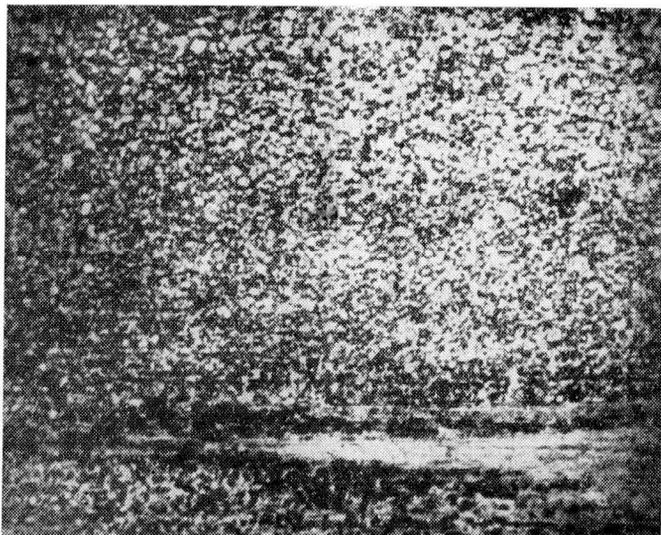


Fig. 5 — Seção de uma cápsula trabalhada a frio, com penetração de plutônio.

6. RECOZIMENTO

Depois de diversos estudos sobre a melhor maneira de conformar o metal a frio, chegou-se à conclusão de que o melhor era recozer completamente o metal. O tântalo recristaliza completamente a 1.050°C em 1 hora. O recozimento a temperaturas mais elevadas parece causar apenas crescimento dos grãos; entretanto, a elevação da temperatura de recozimento diminuiu muito a corrosão produzida por plutônio que foi mais tarde fundido nas cápsulas. A figura 6 mostra os resultados de um grupo de cápsulas recozidas a várias temperaturas a partir de 1.050°C e que estiveram em contacto com plutônio líquido durante tempos variáveis. Com o aumento da temperatura de recozimento, até 1.400°C , a penetração diminuiu, mostrando-se cápsulas que resistiram a 2.800 horas.

Esses ensaios de penetração foram feitos submetendo as cápsulas com plutônio líquido a aquecimento em sódio líquido em determinadas temperaturas; depois de determinados tempos eram colocados filmes fotográficos em volta da cápsula e, por autoradiografia, podia-se determinar a presença do plutônio que viesse ao exterior da cápsula.

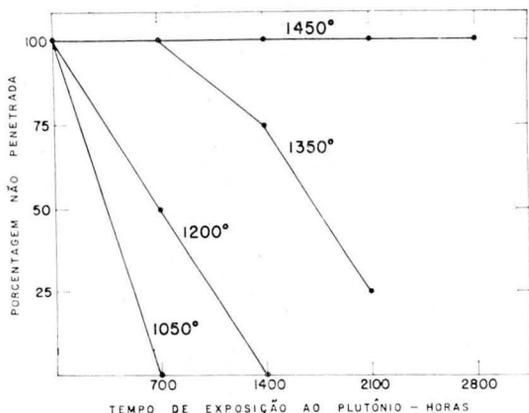


Fig. 6 — Gráfico da penetração nas cápsulas depois de recozimento a várias temperaturas.

Ainda que tôdas as cápsulas fôsem recozidas a alta temperatura após estas experiências, continuou-se com o método de conformação por extrusão por choque e depois recalque de cilindros, em vez de processo mais simples de estampagem profunda. A quantidade variável de encruamento produzido por êste processo levava ao crescimento desigual dos grãos durante o recozimento, devido ao fenômeno de esforço crítico, de que resultava uma superfície irregular.

7. PRODUÇÃO DE TÂNTALO PURÍSSIMO E DAS SUAS LIGAS

Além dos problemas de conformação mecânica, era da maior importância o estudo da natureza químico-metalúrgica do tântalo e das suas ligas que podem conter plutônio líquido. A princípio, dispunha-se apenas do tântalo obtido por laminação de pó sinterizado, com o conteúdo típico de 3.500 ppm de impurezas.

Os primeiros ensaios foram orientados no sentido da obtenção de tântalo mais puro, devido a hipótese de que a lixiviação das impurezas segregadas nas regiões intergranulares era a responsável pela corrosão intergranular. Nessa época, felizmente, desenvolveu-se em escala industrial o processo de fusão sob arco a vácuo. Por êsse processo reduziu-se a menos de 100 ppm o teor de impurezas metálicas, mas, ainda assim, a corrosão de plutônio nesse material foi demasiada para o seu uso num reator. Conseguiu-se, depois, tântalo espectroscopicamente puro por fusão sob feixe de eletrons. Empregou-se posteriormente um processo conjunto de fusão sob arco e sob feixe de

eletrons, acrescentando-se os elementos de liga ao tântalo purificado sob feixe de eletrons, por meio de uma ou mais fusões sob arco.

Numa série de ensaios para melhorar sua resistência à corrosão, fizeram-se 80 diferentes ligas de tântalo, com vários teores baixos de 17 diferentes elementos. Obteve-se uma grande variedade de resultados; enquanto que algumas ligas eram quebradiças demais para conformar, as ligas formadas com tungstênio, ou ítrio, ou lântano, ou titânio, ou rênio apresentavam comportamento melhor do que o tântalo de alta pureza.

O tungstênio parecia o melhor elemento de liga, pois a resistência do tântalo à corrosão por plutônio aumentava sempre com o teor do tungstênio. A liga com 10 a/o de tungstênio parecia ter ótimas propriedades mesmo quando soldada, tratamento êste que, em geral, diminui a resistência à corrosão. Estas ligas com alto teor de tungstênio, entretanto, eram muito duras para conformar-se por recalque de cilindros, sendo necessário dobrar-se placas na forma de cilindros e soldá-las em linha. Na época da produção das cápsulas para a primeira carga do LAMPRE, entretanto, as experiências com estas ligas de altos teores de tungstênio ainda não tinham atingido sua fase final, tendo-se que optar por uma liga com 0,1 a/o de tungstênio, a única que fôra aprovada nessa ocasião.

O efeito do ítrio como elemento de liga não só era mais forte como mais estranho do que o do tungstênio. O ítrio, a princípio, era apenas um dos desoxidantes mais ativos que se acrescentava ao tântalo, provocando a formação de monóxidos voláteis durante a fusão sob vácuo. Esperava-se que com o emprego desses desoxidantes se pudesse contar com teor mais baixo de impurezas intersticiais.

Os valores obtidos com o ítrio indicaram, entretanto, que não existiam diferenças entre os teores de carbono e de oxigênio assim obtidos e aqueles do processo anterior.

Durante a fusão do metal sob arco o ítrio destila fora, como YO ou como metal. A operação de fusão da carga de tântalo com 0,2 a/o de ítrio precisa tempo muito maior que a de tântalo puro, possivelmente porque o baixo potencial de ionização do ítrio diminui a energia disponível para a fusão.

Apesar dessas dificuldades, foram constatados efeitos benéficos muito acentuados. Assim é que, apesar do teor residual de ítrio no metal ser muito baixo, menos de 40 ppm, já é suficiente para provocar modificações nas propriedades do tântalo. Mesmo nos casos em que o resfriamento foi lento, o ítrio causa acentuado refinamento de grão, e uma elevação de cerca de 400°C na sua temperatura de recristalização (fig. 7). O metal

obtido nestas condições apresenta maiores dificuldades de conformação mecânica, mas, em contrapartida, possui ótima resistência à corrosão por plutônio.

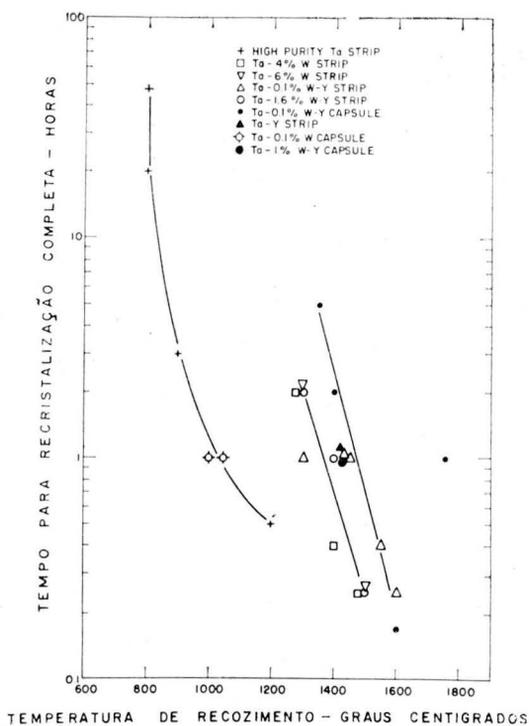


Fig. 7 — Temperaturas de recozimento de tântalo com e sem ítrio.

Não se encontrou uma explicação convincente para a grande variação das propriedades do tântalo que continha teores tão baixos de ítrio. Foram analisadas as propriedades de duas séries de chapas de ligas de tântalo, uma contendo ítrio e outra sem ítrio, ambas com 0,1 a/o de tungstênio e obtidas no mesmo forno seguindo a mesma técnica de fusão e de lingotagem; nem pelos espectrogramas de raios X nem por difração se pôde perceber qualquer diferença.

Conforme será visto mais tarde, parece que a corrosão do tântalo e de suas ligas está relacionada com a recristalização. O aumento de resistência à corrosão do tântalo contendo ítrio, talvez, pode ser explicado pela diminuição da velocidade de recristalização.

Êsses resultados indicaram a conveniência de se especificar a adição de ítrio às ligas de tântalo-tungstênio para as cápsulas

da segunda carga do reator LAMPRE; não se pôde contar com tempo suficiente para verificar o efeito na primeira carga do LAMPRE.

8. IMPUREZAS INTERSTICIAIS

Como a produção e os ensaios com o tântalo de alta pureza mostrassem que as impurezas metálicas não tinham grande efeito na corrosão, passou-se a estudar os efeitos dos elementos intersticiais (não-metálicos) no tântalo: oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio.

O carbono está sempre presente no tântalo em quantidades pequenas, muito próximas do seu limite de solubilidade, sendo por isso difícil medir seus efeitos. Ainda que se acreditasse a princípio que a sua presença no tântalo favorecesse a corrosão por plutônio, amostras feitas com teores conhecidos de até mais de 200 ppm de carbono não apresentaram aumento nenhum na corrosão. Pode-se explicar o enfraquecimento apresentado pelo tântalo com teores maiores de carbono pela fragilidade provocada pelas lâminas de carboneto de tântalo entre os grãos do metal.

Um ensaio preliminar comparou amostras com teores de 5% de oxigênio, 5% de nitrogênio e 7% de hidrogênio (átomos por cento) com uma de tântalo desgaseificado. Tôdas estas concentrações de gases no metal são bastante mais elevadas do que normalmente pode-se encontrar num reator desta classe, e produziram precipitados dos sais correspondentes.

Nesse ensaio, o hidrogênio difundiu-se do tântalo para o plutônio sem provocar efeito nenhum; o nitrogênio não alterou a intensidade de corrosão, enquanto que a amostra com oxigênio sofreu corrosão séria. O comportamento do hidrogênio e do nitrogênio está de acordo com os conhecidos coeficientes da difusão desses gases no tântalo, respectivamente alto e baixo. A saída do oxigênio durante algumas horas harmoniza-se com a teoria de C. S. Smith, que propôs que a corrosão ocorria devido à formação de um filme de óxido na superfície do tântalo. Como este filme é instável, o oxigênio se difunde no plutônio líquido enquanto o tântalo se corroe; o oxigênio já difundido no plutônio não afeta o tântalo, quando aquele contiver carbono ou silício.

Estudaram-se os ângulos diedros que o plutônio líquido apresenta entre grãos de tântalo. Ainda que se pudesse ver gotas de plutônio na estrutura do tântalo, os grãos deste eram tão finos que o tamanho dos ângulos ficava além da resolução de um microscópio ótico. Fêz-se, porém, uma experiência de

fundição de uma liga de plutônio num aglomerado esponjoso de tântalo em pó sinterizado, com grãos bastante maiores. Na figura 8 podem-se vêr ângulos de cêrca de 120° entre os grãos de tântalo, característicos de uma estrutura bem recozida e em equilíbrio, enquanto o plutônio, cinzento, força a passagem entre os grãos, apresentando os ângulos agudos característicos da corrosão intergranular. Neste caso da figura 8, esta corrosão já era esperada devido à alta percentagem de oxigênio no tântalo.

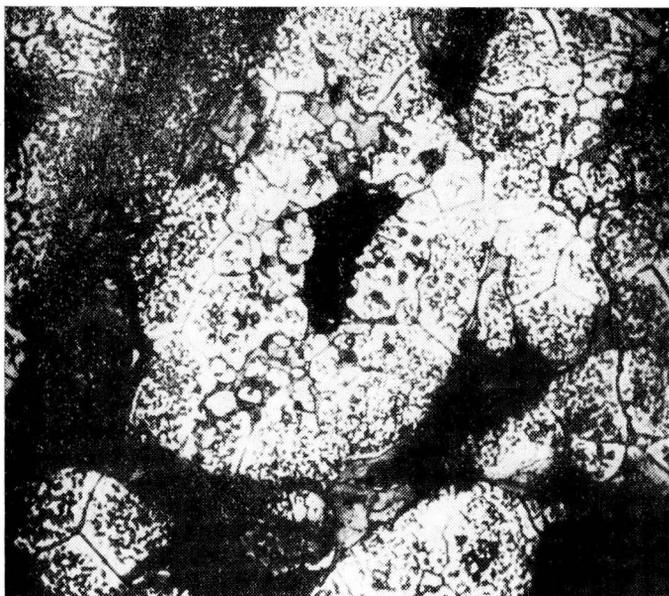


Fig. 8 — Penetração de plutônio num corpo esponjoso de tântalo.

Como o coeficiente de difusão de oxigênio no tântalo é elevado a 700°C , o tempo gasto para a passagem do oxigênio do tântalo para o plutônio é da ordem de um dia.

Feita uma prova, constata-se que o teor de oxigênio no tântalo reduz praticamente a zero; não se pôde medir, entretanto, o aumento do teor de oxigênio no plutônio devido a difusão de oxigênio pelas paredes do próprio aparelho empregado no teste de corrosão.

Há outros indícios de que o oxigênio contribui muito para iniciar ou promover a corrosão. Um fenômeno estranhíssimo é a corrosão das cápsulas bem acima do nível do líquido, até 5 cm (fig. 4); o mesmo efeito aparece também nos locais onde anteriormente havia bôlhas (fig. 9). Pode-se explicar êste efeito

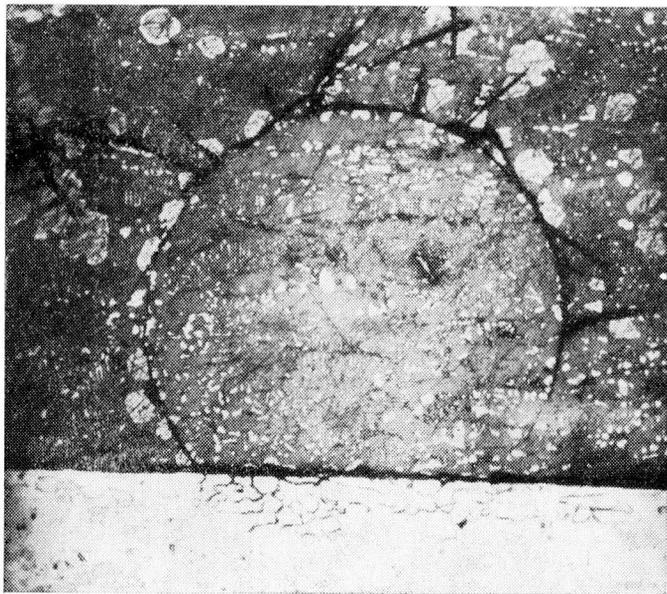


Fig. 9 — Início da corrosão de tântalo por plutônio sob uma bôlha de gás.

pela hipótese da difusão do oxigênio se considerarmos que a difusão do oxigênio através de um filme fino de plutônio, aderente à superfície da cápsula, deve ser mais lenta do que através de uma grande massa de plutônio, de tal sorte que a fase ativa da corrosão é prolongada. Dados mais completos, relativos a cápsulas com 20 a 150 ppm de oxigênio no tântalo, mostram que as primeiras têm maior resistência à corrosão.

Acreditava-se que um enfraquecimento considerável pudesse ser provocado pelos elementos que constituem ligas intersticiais, quer quando êstes elementos estivessem em solução, quer quando atingissem uma concentração suficiente para se precipitarem. Tanto a termodinâmica como experiências qualitativas realizadas mostravam que teores de oxigênio e hidrogênio suficientes para produzir compostos precipitados em tântalo podiam existir apenas no início de uma experiência, já que ambos se difundiam rapidamente para a fase de plutônio. Qualquer sódio escolhido como refrigerante, que tivesse teores dêstes elementos capazes de apresentar algum efeito no tântalo, seria corrosivo demais para empregar-se num reator. Seja como fôr, as concentrações dos elementos intersticiais em geral eram mantidas baixas por meio de um dispositivo aquecido por onde passava o sódio.

Gebhardt e Preisendanz⁸ já haviam provado que teores de até 1,4 a/o de oxigênio no tântalo, teores que nunca são atingidos numa operação normal de um reator, não eram suficientes

para provocar qualquer efeito de enfraquecimento no metal. Fizemos experiências análogas com amostras de tântalo contendo quantidades conhecidas de nitrogênio e de hidrogênio.

A técnica escolhida foi a seguinte: cortaram-se anéis iguais das cápsulas de tântalo, acrescentou-se a cada um deles uma quantidade conhecida de gás num sistema de vácuo, mantiveram-se estas amostras a uma temperatura elevada durante tempo suficiente para promover a homogeneização da distribuição do gás, e então, depois de esfriadas, esmagavam-se as amostras transversalmente numa máquina universal de ensaios. Este método incomum foi desenvolvido para secções cortadas de cápsulas que haviam contido plutônio pudessem ser examinadas de maneira análoga sem que houvesse contaminação da máquina, pois podia-se aplicar o esforço através das paredes de um saco de plástico. Verificou-se que com até 3 a/o de nitrogênio ou até 6 a/o de hidrogênio o tântalo permaneceu dúctil sem apresentar diminuição de sua resistência à tração.

Sendo inevitável algum fluxo de hidrogênio através do tântalo para o plutônio, considerou-se a possibilidade de dano cumulativo no metal, proveniente da absorção e desabsorção contínua do gás. Fêz-se uma amostra de tântalo absorver hidrogênio até a precipitação de hidreto, provocando-se em seguida a retirada do gás, repetindo-se este processo cinco vezes. No final, o tântalo apresentou as mesmas propriedades mecânicas do metal que nunca havia sido submetido a esse tratamento. Carece dizer que estas experiências foram feitas na ausência de tensão, que, como se sabe, aumenta a fragilidade por hidrogênio.

A máxima concentração de hidrogênio no tântalo a 650°C, em contacto com plutônio, é de 1,1 a/o, concentração esta que corresponde à precipitação de PuH_2 no plutônio com teor de 4 a/o de hidrogênio, e correspondente a uma pressão de vapor de hidrogênio de 15 mm de mercúrio. Já que durante o funcionamento normal do reator o hidrogênio pode entrar no sistema apenas por decomposição da umidade atmosférica nas paredes exteriores de aço inoxidável, com subsequente difusão pelo aço, tais pressões parecem muito improváveis. Seja como fôr, parece que o perigo do hidrogênio no reator vem mais da precipitação do combustível do que do enfraquecimento do tântalo.

Provavelmente o nitrogênio, que entra no reator por difusão através das paredes de aço, provoca maiores dificuldades. Avalia-se que a quantidade de nitrogênio assim difundida seja de 200 g por ano. Ainda que a maior parte do nitrogênio seja absorvida pelos dispositivos aquecidos de zircônio, qualquer parcela que entre em contacto com o tântalo será por êle absorvida e retida. Embora considerações termodinâmicas indiquem que o

nitrogênio se difundirá para o plutônio através do tântalo, a velocidade de difusão neste metal é tão pequena que o gás ficará concentrado nas camadas superficiais das cápsulas. Este fato poderá provocar precipitação de nitretos com a conseqüente fragilização e trincamento progressivo. Não há indícios felizmente de tais efeitos prejudiciais.

De acôrdo com o estudo teórico das variáveis em jôgo, as regiões intergranulares não deveriam provocar diferenças na velocidade de difusão do nitrogênio. Fêz-se uma série de experiências, nas quais provocou-se a difusão do nitrogênio através de cilindros sólidos de tântalo, que apresentavam grãos grandes com contornos bem definidos. A determinação das concentrações de nitrogênio, medidas diametralmente por microdureza, forneceu curvas características às derivadas da lei de Fick, sem desvio nenhum perto das regiões intergranulares. É verdade que sendo as regiões intergranulares muito finas, não se pode medir a sua concentração em nitrogênio; apenas pode-se avaliar o fluxo ao longo dos contornos dos grãos pela difusão nos grãos vizinhos que cobrem uma parte considerável da impressão causada pelo penetrador. Os coeficientes de difusão não mostraram desvio nenhum em relação aos valores encontrados na literatura.

9. EFEITOS DA IRRADIAÇÃO

Submeteram-se as amostras de tântalo a diferentes tempos de irradiação num reator, até a transmutação de 3% do tântalo em tungstênio, condição equivalente à queima de 37% de qualquer plutônio que contenha o tântalo. Ensaios mecânicos mostraram que o metal ainda apresentava suficiente resistência à corrosão e ductilidade para seu emprêgo num reator. A comparação dessas amostras com ligas sintéticas, que continham as mesmas quantidades de tungstênio, mas obtidas por meios convencionais, demonstrou que os aumentos de dureza e de resistência mecânica produzidos pela irradiação eram provocados por distorções na estrutura devidas ao bombardeamento por neutrons rápidos mais do que pelo teor de tungstênio.

As ligas estudadas, submetidas ao tratamento térmico conveniente, mostraram-se bastante estáveis sob irradiação de neutrons e raios gama, bem como apresentaram boas características como recipientes para conter plutônio líquido. Ainda resta a possibilidade de que a irradiação, na presença de plutônio, com a produção de recuos energéticos de fissão, produza um dano maior.

Um recuo de fissão pode atingir o tântalo com bastante energia para vaporizar 100.000 átomos de tântalo. Ainda que os físicos consultados acreditassem que nestas condições teria-

mos apenas a conhecida configuração de átomos deslocados resultante da presença de uma ponta térmica (thermal spike) no tântalo, esta previsão não se baseava em dados obtidos num ambiente de metal líquido. Resta, portanto, examinar as cápsulas tiradas do reator LAMPRE para medir os efeitos de irradiação na presença de plutônio, ainda que a operação prolongada tenha mostrado que os efeitos de recuos de fissão não são muito fortes.

10. CONCLUSÕES

Os estudos descritos conduziram à adoção de cápsulas da liga de tântalo de alta pureza com 0,1 a/o de tungstênio para conter a primeira carga de combustível do reator LAMPRE. A conformação das cápsulas foi feita pelos processos de extrusão por choque e recalque de cilindros, seguidos por recozimento completo.

Dos estudos realizados tiraram-se muitas informações básicas que deverão ser usadas nas especificações das cargas seguintes do caroço. O êxito na operação do reator por vários meses confirmou os resultados.

Este trabalho resultou da cooperação prolongada de todos os grupos da Divisão de Desenvolvimento de Reatores em Los Alamos, dos quais o Grupo de Desenvolvimento de Materiais tinha a maior responsabilidade. Convém citar também as contribuições essenciais do Grupo de Metalurgia de Plutônio, do Grupo de Produção de Plutônio e do Grupo de Produção Metalúrgica. Fêz-se a preparação das amostras preliminares de muitas ligas, assim como a irradiação de tântalo em reator, no Battelle Memorial Institute.

Muitos dos temas da presente obra foram tratados em contribuições anteriores de Los Alamos^{5, 6, 7}, na preparação das quais convém mencionar especialmente a colaboração de R. P. Hammond, C. C. Burwell, W. E. Ferguson e J. E. Kemme.

O autor registra também a colaboração de T. D. de Souza Santos, F. S. C. Pereira da Silva, C. T. de Freitas e J. Lapolle, na adaptação em português.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THAMER, B. J. — "The fuel system $UO_2-H_2PO_4-H_2O$ and Los Alamos Power Reactor Experiment II". Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, P/925, vol. 7, páginas 54-56, Nações Unidas, Geneva, 1958.
2. THAMER, B. J.; BIDWELL, R. M. e HAMMOND, R. P. — "Nuclear reactor fuel systems". U. S. Patent n.º 2.904.488 (15 de setembro de 1959).

3. SWICKARD, E. O. — "Los Alamos Molten Plutonium Reactor Experiment (LAMPRE) Hazard Report". L. A. — 2.327 (28 de dezembro de 1959).
4. SCHONFELD, F. W., et al. — "Plutonium constitutional diagrams". Progress in Nuclear Energy, Series V, vol. 2: Metallurgie and Fuels (Pergamon press, Los Angeles, 1959).
5. BIDWELL, R. M. — "Molten plutonium fuel development (metallurgy)". Proceeding of the 1957 Fast Reactor Information Meeting, Chicago, 20-21 novembro 1957. G. W. Wensch (USAEC) editor.
6. BURWELL, C. C. et al. — "Corrosion testing and fuel selection for LAMPRE I". Nucl. Sci. and Eng., 14, 123-134, 1962.
7. BIDWELL, R. M. et al. — "The development of high purity tantalum and alloys for liquid plutonium containment in LAMPRE I". Nucl. Sci. and Eng., 14, 109-122, 1962.
8. GEBHARDT, E. e PREISENDANZ, H. — "Ueber die Löslichkeit von Sauerstoff in Tantal und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen". Z. Metallkunde, 46, 566. 1955.



DISCUSSÃO ⁽¹⁾

P. R. Krane ⁽²⁾ — O Dr. Richard Bidwell disse que foi diminuído o teor de oxigênio no plutônio para evitar a corrosão. Perguntaria sobre silício e carbono no plutônio, quais foram as providências tomadas? Foram aumentados os teores?

R. M. Bidwell — O teor de oxigênio no plutônio baixou talvez até 200 partes por milhão. Baixas concentrações de silício ou de carbono no plutônio tornam desprezível qualquer efeito do oxigênio no plutônio. Havendo êsses elementos protetores, só existe dificuldade com o oxigênio que ficar no tântalo.

H. Lopes de Amorim ⁽³⁾ — Desejaria saber qual o processo de fabricação das cápsulas de tântalo?

R. M. Bidwell — Extrusão por impacto, seguida por recalque de cilindros.

J. A. Sabato ⁽⁴⁾ — Estou muito intrigado com a recristalização do tântalo pelo efeito do plutônio. Perguntaria qual o tamanho inicial de grão do tântalo e qual o seu tamanho final na zona recristalizada? É muito grande? E o final, na zona recristalizada, seria menor que 10 microns?

R. M. Bidwell — Creio que o diâmetro dos grãos recristalizados do plutônio é menor que 1 micron. A ampliação da micro-fotografia exibida é de 500.

(1) Contribuição Técnica n.º 493. Apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro (GB), julho de 1962.

(2) Sócio-Estudante da ABM; aluno do Curso de Engenheiros Metalurgistas, Escola de Engenharia da Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

(3) Membro da ABM; Professor do Curso de Engenharia Nuclear, Instituto Militar de Engenharia; Rio de Janeiro, GB.

(4) Membro da ABM; Chefe da Divisão de Metalurgia, Comisión Nacional de Energia Atômica, da República Argentina, Buenos Aires, República Argentina.

J. A. Sabato — Outra pergunta: qual a relação de área entre a zona recristalizada e a não recristalizada? Qual a porcentagem de zona recristalizada?

R. M. Bidwell — Se houvesse tempo, poder-se-ia recristalizar a cápsula inteira.

J. A. Sabato — Foi medida a textura da zona recristalizada?

R. M. Bidwell — Não. Assim, não saíram essas gôtas de plutônio. Medimos êsse efeito por autoradiografia.

J. A. Sabato — Quer dizer que a zona recristalizada não tem relação de textura com a zona ainda não recristalizada?

R. M. Bidwell — Seria um pouco difícil medirmos. Mas em geral, é quase invisível. Havia descoloração no metal. Um pouco de oxigênio poderia ter efeito igual.

J. A. Sabato — Faça essa pergunta porque poderia ter muita importância sob o ponto de vista da recristalização. Acredito que é o primeiro caso que se conhece de possível recristalização por efeito de corrosão inter-granular.

R. M. Bidwell — Há outros exemplos. O mesmo efeito foi estudado em Los Alamos na recristalização em tântalo pelo efeito de liga líquida de cério e ferro. Convém notar ainda que êsse tipo de recristalização ocorre em temperaturas inferiores à de recristalização normal. Aliás, êsse mecanismo é plausível pela teoria da difusão em metais líquidos. No caso das ligas cério-ferro, foi possível identificar pequenos grânulos da liga nos contornos dos grãos de tântalo. Êsses grânulos não poderiam penetrar tão rapidamente em uma cápsula de tântalo recozida.

J. A. Sabato — Tentarei dar uma explicação do fenômeno, porque acredito que, para se saber se existe recristalização verdadeira, é preciso conhecer sobretudo se há relação de textura. Outra pergunta que desejaria fazer: o Dr. Bidwell referiu-se aos efeitos intersticiais no tântalo, falando do oxigênio. Como é feita a determinação do oxigênio no tântalo?

R. M. Bidwell — Pela quantidade que introduzimos pelo sistema a vácuo, e pela microdureza.

J. A. Sabato — Há uma dificuldade muito grande para se medir a quantidade de oxigênio, porque existe uma capa permanente de óxido de tântalo na superfície.

R. M. Bidwell — Quando estiver oxidado a uma temperatura alta, pela técnica certa, acho que será homogêneo. Pode-se verificar por medida de microdureza e pela aplicação das leis da difusão.

J. A. Sabato — Não. Temos feito estudos sobre tântalo-oxigênio e tântalo-hidrogênio. Há uma camada de óxido de tântalo, porém a quantidade que se coloca não é a mesma. Queremos saber se essa introdução de oxigênio é proporcional, a fim de conhecermos a quanto corresponde êsse efeito intersticial.

R. M. Bidwell — O senhor fala apenas de experiências com excesso de oxigênio e em baixas temperaturas, onde as pressões de dissociação dos óxidos de tântalo são desprezíveis. Quando se desgaseifica tântalo sob vácuo, não resta uma camada de óxido. Gebhardt, em Stuttgart, Powers na General Electric e nós, todos conseguimos amostras de soluções sólidas homogêneas de oxigênio em tântalo, de qualquer teor, até o limite de solubilidade que correspondesse à temperatura.

Os lingotes fundidos sob feixe de elétrons tinham cerca de 20 ppm de oxigênio. Em uma determinada cápsula, o teor de oxigênio variava entre 20 e 200 ppm. É essa pequena concentração que pensamos seja a responsável pelo início da penetração do plutônio.