

ESTABILIDADE DA FASE GAMA EM LIGAS DO SISTEMA U-NB-ZR¹

Denise Adorno Lopes²
Angelo Fernando Padilha³

Resumo

Os combustíveis nucleares metálicos são atualmente uma alternativa aos cerâmicos, pois se procura diminuir o enriquecimento isotópico do urânio. Ligas metálicas permitem alcançar uma maior quantidade de urânio por unidade de volume, assim como uma melhor condutividade térmica, possibilitando a utilização em reatores nucleares de potência. As ligas do sistema U-Nb-Zr estão entre as mais promissoras para a fabricação de elementos combustíveis tipo placa, pois apresentam ampla região de fase gama (γ), de estrutura CCC. Entretanto, a fase γ pode, durante a exposição em altas temperaturas ou durante o resfriamento, sofrer transformações de fase por mecanismos de nucleação e crescimento (envolvendo difusão) ou martensíticos. O objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de retenção da fase γ , na temperatura ambiente por meio de tratamentos térmicos seguidos de têmpera. Amostras com diversas composições foram fundidas em forno a plasma com eletrodo não consumível de tungstênio, em coquilha de cobre e atmosfera de argônio. As microestruturas das amostras foram caracterizadas com auxílio de microscopia óptica, difração de raios X e medidas de dureza Vickers. A partir dos resultados obtidos, determinou-se uma região de composições em que é possível reter na temperatura ambiente uma fase martensítica, com estrutura semelhante à da fase γ e relativamente dúctil, permitindo conformação mecânica a frio, o que tem significativo interesse tecnológico.

Palavras-chave: Urânio metálico; Ligas U-Nb-Zr; Transformações de fase; Fase gama.

GAMMA PHASE STABILITY IN ALLOYS OF THE U-NB-ZR SYSTEM

Abstract

Metallic nuclear fuel is considered currently as an alternative to ceramics fuel, as it seeks to lessen the isotopic uranium enrichment. Metallic alloys make possible achieving higher amount of uranium per unit volume, even as better thermal conductivity, making also possible their use in nuclear power reactors. The U-Nb-Zr alloys are amongst the most promising systems for the fabrication of plate-type fuel elements, since this system shows a broad gamma (γ) phase field presenting BCC crystal structure. However, the γ phase can, during exposure at high temperatures or during cooling, undergo phase transformations by nucleation and growth (involving diffusion) or martensitic mechanisms. The aim of this study is to evaluate the possibility of retaining the γ phase at room temperature after isothermal heat treatments followed by quenching. Alloys of four different chemical compositions were melted in copper crucible using a plasma furnace with a non-consumable electrode under argon atmosphere. The alloys microstructures were characterized using optical microscopy, X-ray diffraction analysis and Vickers hardness measurements. A composition field was determined wherein the alloys can retain a martensitic phase at room temperature, similar to the gamma (γ) phase, being relatively ductile, allowing cold forming, hence presenting significant technological interest.

Key words: Metallic uranium; U-Nb-Zr alloys; Phase transformations; Gamma phase.

¹ Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP.

² Msc. Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP.

³ Dr. Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP-EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

O urânio metálico apresenta-se sob três formas alotrópicas, da temperatura ambiente ao seu ponto de fusão: fase alfa (α), com estrutura ortorrômbica, estável até 661°C; fase beta (β), tetragonal, estável de 661°C até 769°C; fase gama (γ), cúbica de corpo centrado, estável de 769°C até o ponto de fusão.⁽¹⁻³⁾ A Figura 1 apresenta as referidas estruturas e seus arranjos atômicos.

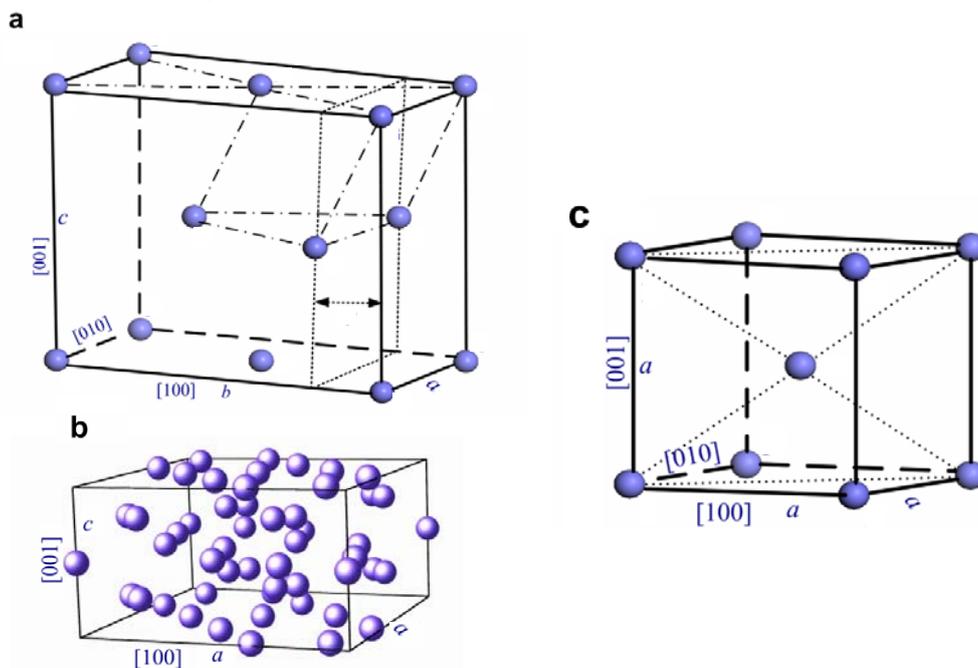


Figura 1. Estrutura cristalina das fases (a) α ; (b) β ; e (c) γ do urânio. As esferas representam átomos de U e algumas direções são indicadas com os respectivos índices de Miller.

Devido à transição alotrópica, peças conformadas com urânio metálico puro (não ligado) sofrem substancial variação geométrica quando sujeitas à irradiação e ciclagem térmica, o que é indesejável em aplicações internas ao núcleo de um reator como é o caso do elemento combustível, uma vez que isto provocará tensões no encamisamento e conseqüentes falhas. Além da alotropia, outras características, como a alta suscetibilidade à oxidação e baixo desempenho mecânico, tornam praticamente inviável o uso do urânio metálico puro. Para melhorar as características dos elementos combustíveis, torna-se necessário o uso de elementos de liga. Outro importante fato tecnológico é que ligas metálicas permitem uma maior quantidade de urânio por volume, assim como uma alta condutividade térmica, viabilizando a sua utilização em reatores nucleares de potência utilizados em propulsão naval.

A fase gama do urânio possui propriedades físicas interessantes, decorrentes da isotropia resultante de sua simetria cúbica, que a torna atrativa para aplicações em combustíveis nucleares avançados.⁽⁴⁾ Os elementos Mo, Nb e Zr, apresentam total miscibilidade com a fase γ (e solubilidade limitada nas fases α e β) atuando de modo a facilitar sua retenção. As ligas do sistema U-Nb-Zr estão entre as mais promissoras para a fabricação de elementos combustíveis tipo placa, pois apresentam ampla região de fase γ , além de promover consideráveis melhoras em propriedades, como

resistência à corrosão em água a altas temperaturas, estabilidade sob irradiação e razoável desempenho mecânico. Em um projeto de liga para combustível nuclear, deve-se assegurar também uma captura mínima de nêutrons de modo a maximizar o desempenho do combustível. Dentre os elementos que apresentam alta solubilidade na fase γ , o Zr e o Nb apresentam as menores secções de choque para nêutrons térmicos.⁽⁵⁾

Além das três formas alotrópicas do urânio, em muitos sistemas de ligas, submetidas à têmpera a partir do campo de estabilidade γ ou subsequente envelhecimento, há a transição de γ para uma variedade de fases metaestáveis provenientes de mecanismos martensíticos ou difusionais.⁽²⁾ Dentre as fases metaestáveis relatadas nos sistemas U-Mo, U-Nb e U-Zr, podem ser mencionadas as seguintes: α' , α'' , γ^0 e γ^s . As duas primeiras têm estrutura ortorrômbica e monoclinica, respectivamente, como consequência de transformações martensíticas da fase γ de equilíbrio, através de mecanismo de cisalhamento no plano $\{112\}$ na direção $\langle 111 \rangle$.⁽⁶⁾ As duas últimas, γ^0 e γ^s , são descritas como estruturas modificadas de γ , geradas a partir de pequenos deslocamentos atômicos.⁽⁷⁾ A fase de transição γ^0 é descrita como estrutura tetragonal de base centrada, pertencente ao grupo espacial $P4/nmm$, com um parâmetro de rede $a_{\gamma^0} \approx 2a_\gamma$ e uma relação de $(c/a)_{\gamma^0}$ ligeiramente menor que $\frac{1}{2}$. Já a estrutura de transição γ^s , formada na têmpera de γ , apresenta uma estrutura cúbica, de grupo espacial $I-43m$, com um parâmetro de rede aproximado de $a_{\gamma^s} \approx 2a_\gamma$. Esta estrutura pode ser descrita como uma supercélula com oito células unitárias da fase γ , na qual os átomos no centro de cada célula possuem deslocamento na direção $\langle 100 \rangle$.⁽⁷⁾ A similaridade desta fase metaestável com a estrutura γ de equilíbrio a torna de especial interesse tecnológico.

Este trabalho teve como objetivo o estudo das transformações de fases das ligas U-Nb-Zr, com composições no canto rico em urânio, resultantes de tratamento térmico em região de estabilidade γ , seguido de têmpera em água. O objetivo tecnológico é a retenção de estruturas com simetrias próximas da cúbica na temperatura ambiente. O estudo se justifica, pois as informações sobre o sistema ternário U-Nb-Zr são bastante incompletas e/ou antigas. Além disto, o sistema é relativamente complexo, apresentando diversas fases estáveis e metaestáveis, fazendo-se necessária a realização de novos experimentos, pois a compreensão das estruturas formadas e o conhecimento do modo de distribuição dessas fases são essenciais para o processamento satisfatório das placas combustíveis. A partir dos resultados obtidos procurar-se-á determinar uma região de composições em que é possível reter na temperatura ambiente uma fase martensítica γ^s (similar a γ), relativamente dúctil, permitindo conformação mecânica a frio, o que tem significativo interesse tecnológico.

1.1 Revisão dos Diagramas de Fases U-Nb, U-Zr e Nb-Zr

No sistema U-Nb-Zr, existem três soluções sólidas primárias baseadas nas três formas alotrópicas do urânio. Existe também uma fase intermetálica, de estrutura ordenada, baseada na composição UZr_2 (δ). Há ainda as fases γ_1 , γ_2 e γ_3 , derivadas da decomposição monotetóide da fase γ em temperaturas mais baixas, sendo elas respectivamente ricas em urânio, zircônio e nióbio. Os diagramas binários que compõem o ternário U-Nb-Zr são apresentados na Figura 2.

A nomenclatura adotada no presente trabalho segue aquela padronizada por Lehmann e Hills, proposta em 1960.⁽⁸⁾

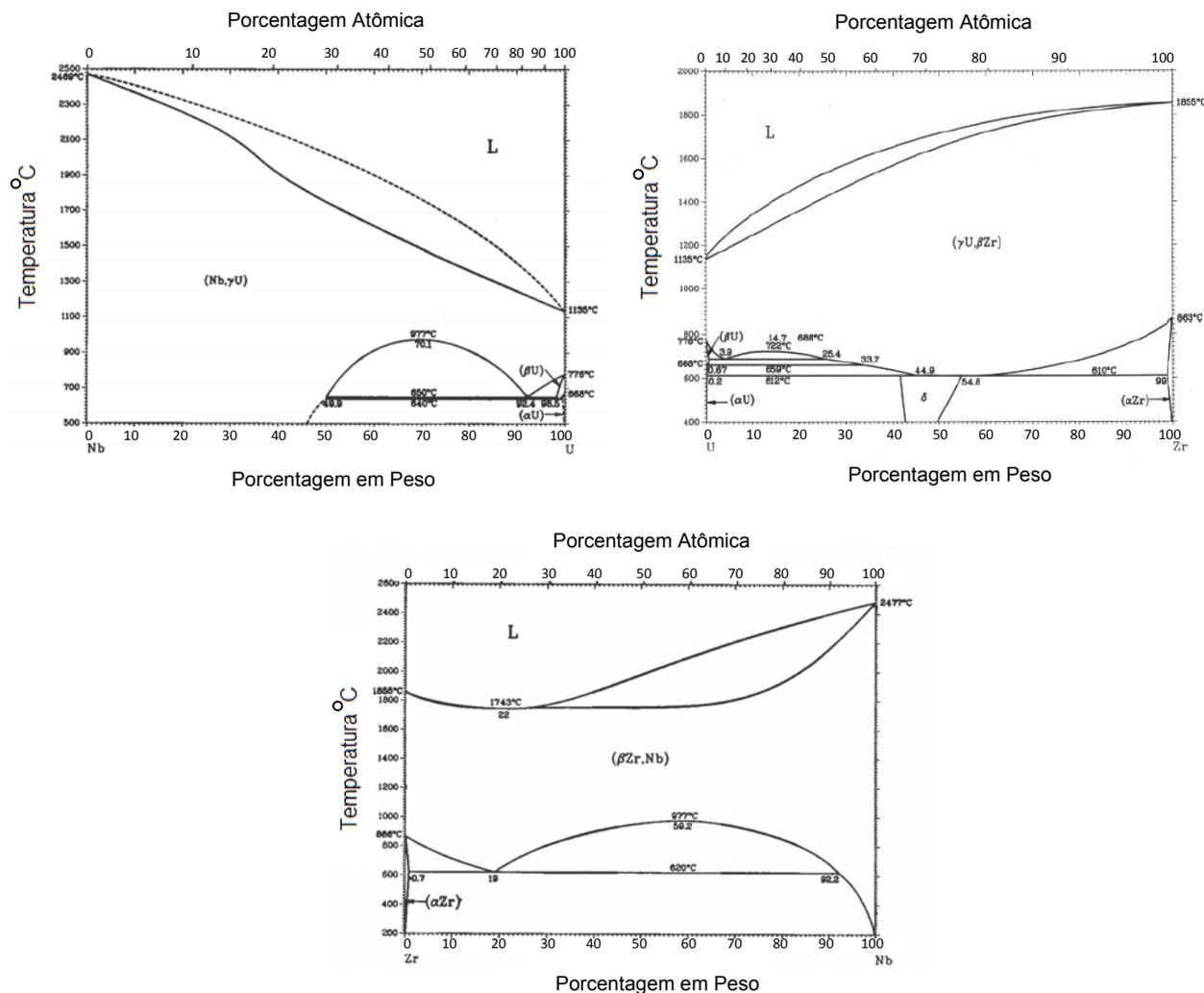


Figura 2. Diagramas binários de equilíbrio U-Nb, U-Zr e Nb-Zr.⁽⁹⁾

Algumas ligas de urânio, nas quais existe uma grande solubilidade do soluto na fase γ (por exemplo, U-Nb, U-Mo, U-Ti, U-Zr e U-V), apresentam fases metaestáveis na temperatura ambiente, quando temperadas a partir da fase γ .⁽²⁾ Essas fases metaestáveis formam-se através de transformações martensíticas, nas quais o rápido crescimento suprime a sequência de transformações de fase difusionais, presente nos diagramas de equilíbrio.⁽¹⁰⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas quatro ligas ternárias do sistema U-Nb-Zr, no canto rico em urânio, com composições nominais que obedecem à proporção 1Nb:1Zr. Foram preparadas

ligas com as seguintes composições nominais (em % em peso); U-2,5Nb-2,5Zr, U-5Nb-5Zr, U-7,5Nb-7,5Zr e U-10Nb-10Zr. As amostras foram preparadas a partir de um tarugo de urânio, fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), com pureza mínima de 99,5% em peso, de nióbio em pó, com pureza mínima de 99,8% em peso e de esponja de zircônio, com pureza mínima de 99,8% em peso, ambos (Nb e Zr) pertencentes ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo-CTMSP. A Tabela 1 apresenta as composições das ligas, obtidas com auxílio de análise química quantitativa realizada por espectroscopia de emissão óptica com fonte de plasma acoplado (ICP).

Tabela 1. Análise quantitativa dos elementos de liga (em % em peso)

Liga	U	Nb	Zr
U-2,5Nb-2,5Zr (A)	95,5±0,6	2,6±0,1	2,4±0,1
U-5Nb-5Zr (B)	90,3±0,2	4,6±0,1	4,6±0,1
U-7,5Nb-7,5Zr (C)	83,9±0,4	6,5±0,1	9,6±0,1
U-10Nb-10Zr (D)	79,4±0,8	8,8±0,1	11,3±0,1

As amostras foram fundidas em forno a plasma com eletrodo não consumível de tungstênio, em cadinho de cobre e sob atmosfera protetora de argônio. Cada amostra foi refundida quatro vezes para garantir a homogeneidade composicional. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno resistivo sob atmosfera protetora de argônio, na temperatura de 1.000°C por um período de 96 horas, com os objetivos de homogeneização das ligas e estabilização no campo monofásico γ .

Para análise microscópica, as amostras seguiram a seguinte rota de preparação metalográfica: embutimento a quente em resina acrílica; lixamento gradual com lixa a base de SiC na sequência granulométrica #100, #320, #600, #1.200 e #2.400; polimento final realizado mecanicamente com pasta de diamante na sequência 6 μm , 3 μm e 1 μm . Posteriormente, foi realizado ataque metalográfico por imersão em solução de ácido nítrico (HNO_3), glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) e ácido fluorídrico. A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para identificar as fases presentes nas microestruturas. Os experimentos foram realizados utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com ângulo variando de 20° a 140°, passo angular de 0,02°. Ensaios de dureza Vickers foram utilizados com cargas de 0,5 Kg, sendo feitas dez medidas por amostra.

3 RESULTADOS

Inicialmente serão apresentados os resultados das quatro ligas no estado bruto de fundição e em seguida os resultados das ligas tratadas termicamente.

3.1 Amostras Brutas de Fusão

A Figura 3 apresenta as microestruturas das ligas fundidas via plasma, apresentando microestruturas dendríticas, típicas de peças brutas de fundição. De acordo com o diagrama de fases, as amostras, durante a solidificação, entraram no campo L+ γ , gerando dendritas primárias γ , ricas nos elementos de liga. O último líquido que se solidifica mostrou-se muito empobrecido nos elementos de liga, em coerência com o

caráter isomórfico do diagrama de fases. Esta diferença de composição aliada à extração de calor do cadinho levou à formação das microestruturas (Figura 3).

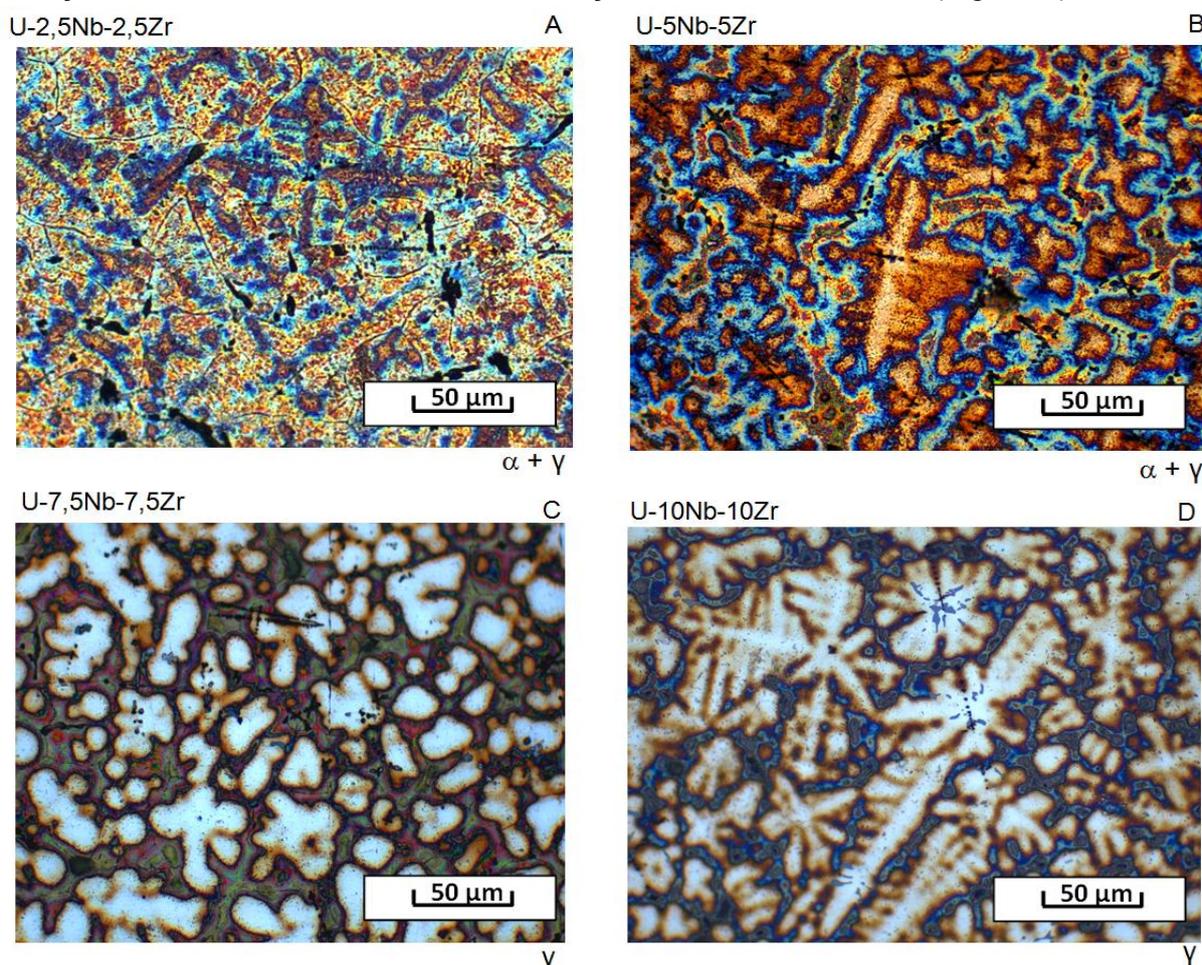


Figura 3. Micrografias ópticas das ligas no estado bruto de fundição. Ataque metalográfico: imersão em solução com 40 ml HNO₃, 40 ml C₃H₈O₃ e 10 ml de HF, por 15 segundos.

Os difratogramas obtidos para as ligas no estado bruto de fundição confirmaram a influência dos elementos Nb e Zr na retenção da fase metaestável γ , que atuaram de modo a atrasar a cinética de decomposição de γ de equilíbrio. Na liga U-2,5Nb-2,5Zr (com menor concentração de elementos de liga), observa-se pouca definição dos picos referentes à estrutura cúbica e melhor definição para as ligas U-7,5Nb-7,5Zr e U-10Nb-10Zr, como pode ser constatado na Figura 4.

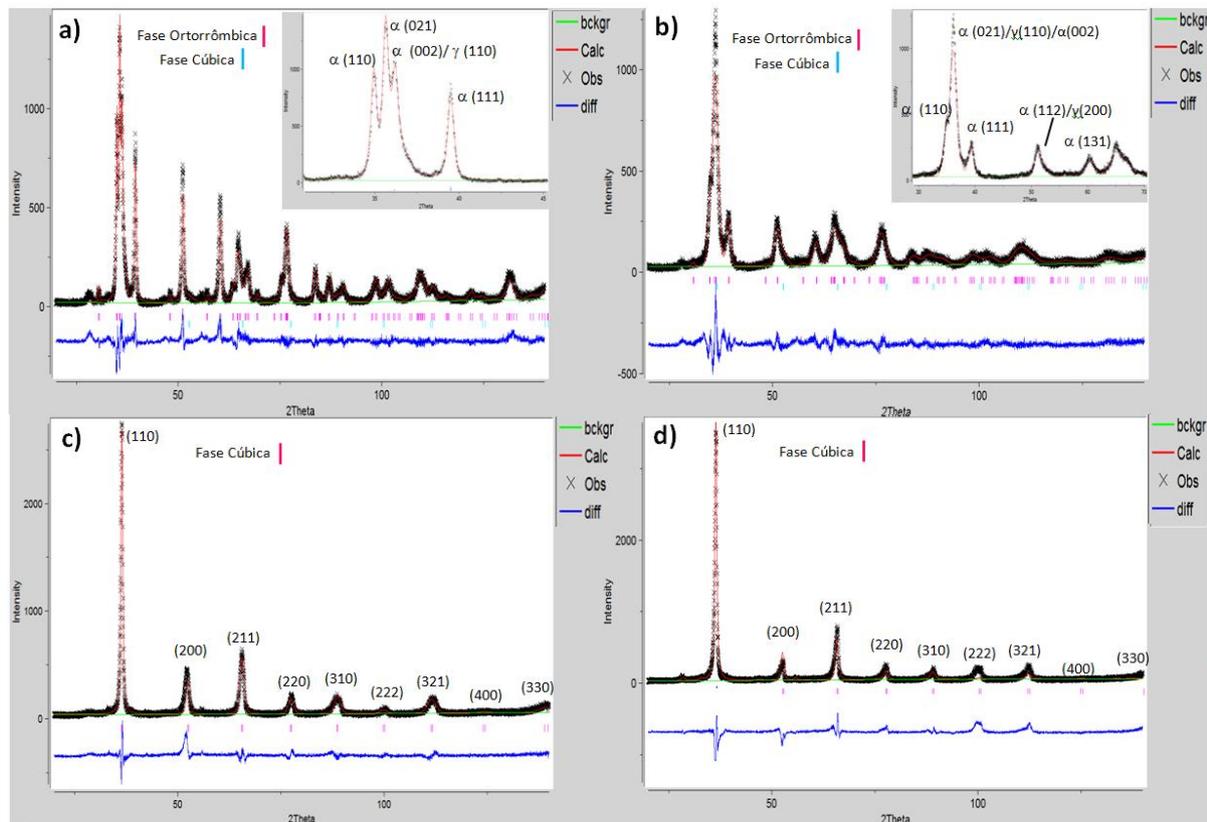


Figura 4. Difratomogramas de raios X das ligas no estado bruto de fundição: Ligas (a) U-2,5Nb-2,5Zr; (b) U-5Nb-5Zr; (c) U-7,5Nb-7,5Zr; e (d) U-10Nb-10Zr. Radiação $\text{Cu K}\alpha$.

Os difratogramas não apresentaram contagens de alta intensidade em ângulos referentes aos elementos de liga puros, indicando que o número de fusões foi suficiente para que se atingisse um razoável grau de homogeneidade química.

3.2 Amostras Tratadas Termicamente

Após a realização do tratamento térmico a 1.000°C por 96 horas seguido de têmpera, foi observada a eliminação da microestrutura dendrítica e a retenção de uma estrutura modificada γ , gerada possivelmente por pequenos deslocamentos atômicos. Ainda para a liga U-2,5Nb-2,5Zr foi detectada a ocorrência de outra transformação de fase martensítica do tipo $\gamma \rightarrow \alpha'$ em menor fração volumétrica. Os difratogramas obtidos nos experimentos de difratometria de raios X para as ligas tratadas e temperadas podem ser observados na Figura 5.

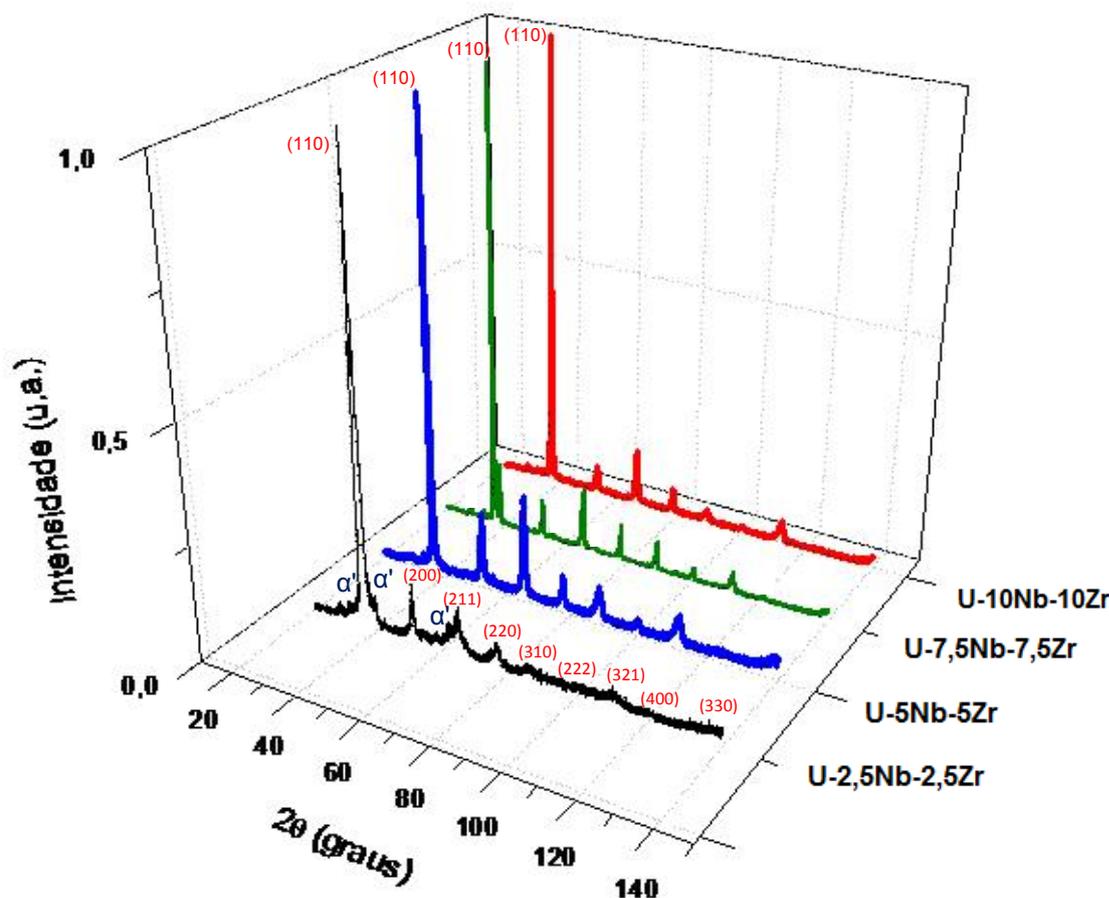


Figura 5. Difratogramas de raios X das ligas após tratamento térmico a 1.000°C por 96 horas, seguido de têmpera em água. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

Os difratogramas mostraram máximos de difração (picos) de forte intensidade em posições esperadas para estrutura cúbica de corpo centrado. Foi observado ainda o alargamento dos picos de difração ao redor das posições de equilíbrio, além de alterações das intensidades relativas.

Os resultados dos ensaios de dureza, após aplicação de tratamento térmico seguido de resfriamento rápido em água, são apresentados na Tabela 2. Observa-se no caso da liga U-2,5Nb-2,5Zr, que apresentou a transformação martensítica $\gamma \rightarrow \alpha'$, um máximo de dureza, indicando que o mecanismo de formação desta fase tem considerável influência na dureza dessas ligas.

Tabela 2. Dureza Vickers das amostras após tratamento térmico a 1.000°C seguido de têmpera e seus respectivos desvios (entre parêntesis)

U-2,5Nb-2,5Zr	U-5Nb-5Zr	U-7,5Nb-7,5Zr	U-10Nb-10Zr
269 (35)	245 (45)	288 (16)	189 (17)

4 DISCUSSÃO

Para as ligas no estado bruto de fusão, observou-se que para adições a partir de 15% em peso dos elementos de liga foi possível a retenção de microestrutura contendo apenas fase gama retida durante a solidificação. As ligas U-2,5Nb-2,5Zr e U-5Nb-5Zr apresentaram uma cinética de decomposição tal que, apesar do resfriamento no cadinho ser relativamente rápido, essas amostras apresentaram microestruturas do tipo $\alpha+\gamma$ após solidificação. As ligas fundidas a plasma mostraram, em todas as composições estudadas, microsegregação composicional decorrente do mecanismo de solidificação, o que torna necessário o tratamento térmico de homogeneização para a obtenção de placas combustíveis com a microestrutura adequada.

Os resultados obtidos para as ligas após tratamento térmico de homogeneização seguido de têmpera mostraram a retenção predominante da fase metaestável γ (possivelmente γ^s). Todas as reflexões observadas nos difratogramas foram atribuídas a uma fase cúbica (ou similar) e todos os índices hkl obedecem à relação $h+k+l=2n$, assim a célula mostra-se ainda de corpo centrado. Adicionalmente a este fato é observado um relativo alargamento dos picos de difração o que pode indicar uma leve alteração da simetria cúbica e/ou uma microestrutura contendo elevada tensão residual, o que é habitual em materiais que sofreram transformação martensítica. Há ainda uma alteração nas intensidades relativas possivelmente causadas pela solução sólida substitucional dos elementos Nb e Zr juntamente com deslocamentos de alguns átomos de U das posições de equilíbrio, sendo este fato outra evidência desta fase como estrutura modificada. No que se refere à transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$, observada para a liga U-2,5Nb-2,5Zr por meio da difração de raios X, notou-se um deslocamento do pico de difração do plano (021) α na direção do pico (002) α , relativo à contração do parâmetro b da rede ortorrômbica α , evidenciando a ocorrência desta como estrutura modificada α' .⁽¹¹⁾ A ocorrência desta fase revela que a quantidade de soluto não foi suficiente para suprimir a transformação martensítica $\gamma \rightarrow \alpha'$. De acordo com os resultados é possível verificar que a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) formadora da fase α' diminui com a adição dos elementos de liga.

A liga U-2,5Nb-2,5Zr apresentou dureza superior às demais e este fato pode ser atribuído à formação de estrutura acicular para fase α' , já relatada para esta martensita,⁽²⁾ que acarreta uma deformação na matriz, assim como o endurecimento por solução sólida, causado pela adição crescente de átomos na rede ortorrômbica, tornando-o mais resistente ao cisalhamento.⁽¹²⁾ As demais ligas que apresentaram uma estrutura de fase contínua γ modificada, resultante da retenção de uma variante supersaturada de γ , apresentaram uma progressiva diminuição nos valores de dureza com a adição dos elementos de liga, atingindo valores relativamente baixos de dureza, o que é promissor para a conformação mecânica a frio.

5 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas no presente trabalho:

- as ligas brutas de fusão apresentaram estruturas dendríticas e as regiões interdendríticas apresentaram baixa concentração dos elementos de liga, tornando necessária a realização de tratamentos térmicos de homogeneização;
- a combinação dos elementos nióbio e zircônio mostrou-se promissora, permitindo a retenção de estrutura γ modificada com uma adição mínima de elementos de liga, o que pode resultar em um combustível de elevada queima;
- as ligas temperadas apresentaram fases martensíticas decorrentes do rápido resfriamento a partir da fase γ ;
- as ligas ternárias U-5Nb-5Zr, U-7,5Nb-7,5Zr e U-10Nb-10Zr apresentaram uma microestrutura monofásica, cuja fase é uma variante da estrutura gama de equilíbrio. Esta fase modificada apresentou estrutura muito próxima de cúbica, com todos os índices hkl obedecendo à relação $h+k+l=2n$, sendo essa estrutura de corpo centrado;
- para composições com teores menores que 2,5% em peso de cada elemento de liga, é esperada, além da retenção de uma estrutura modificada de gama, a retenção da fase metaestável α' proveniente de uma transformação martensítica do tipo $\gamma \rightarrow \alpha'$;
- o máximo no valor de dureza Vickers ocorreu na liga U-2,5Nb-2,5Zr, após a realização de tratamento térmico seguido de têmpera. Este endurecimento pode ser atribuído à formação da fase martensítica α' ; e
- as ligas com retenção total da fase metaestável γ^s apresentaram valores relativamente baixos de dureza e mostram-se promissoras para conformação mecânica a frio, o que tem significativo interesse tecnológico.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro e técnico do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP).

REFERÊNCIAS

- 1 HOFMAN G. L., **A short note on high density fuels**, ANL Bulletin, Argonne, Illinois, 1996.
- 2 WILKINSON, W. D., **Uranium metallurgy Vol. II**. Interscience Publishers, 1st edition, New York, USA, p. 867-1261, 1962.
- 3 WILKINSON, W. D., **Uranium metallurgy Vol. I**. Interscience Publishers, 1st edition, New York, USA, p. 02-217, 1962.
- 4 STORHOK V. W., BAUER A. A., DICKERSON R. F., Battelle Memorial Institute (USA) Report; **BMI-1278**, 1958.
- 5 IPPOLITO, T. D JR., **Effects of variation of uranium enrichment on nuclear submarine reactor design**. Master Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 1990.
- 6 TANGRI K., Les phases gamme métastables dans les alliages d'uranium contenant du molybdene. **Mem. Sci. Rev. Met.**, v. 58, p. 469-478, 1961.
- 7 YAKEL, H. L., Cristal structure of transition phases formed in U/16 at% Nb/5.64 at% Zr alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 33, p. 286-295, 1969.



- 8 LEHMANN, W., HILLS, R. F., Proposed nomenclature for phase in uranium alloys. **Journal of Nuclear Material**, v. 2, p. 261-268, 1960.
- 9 ASM Handbook Volume 3: **Alloy Phase Diagrams**. Seção 2, p. 307, 308 e 381, Ohio, USA, 1992.
- 10 DWIGHT, A. E., MUELLER, M. H., **Constitution of the uranium-rich U-Nb and U-Nb-Zr systems**. ANL-5581. Illinois. 1956.
- 11 HILLS,R.F., BUTCHER, R.R., HEYWOOD, J.A., **Journal of the Less Common Metals**, v. 3, p. 155-169, 1961.
- 12 TANGRI, K., WILLIAMS, G. I., Metastable phase in the uranium - molybdenum system and their origin. **Journal of Nuclear Materials**, v.2, p. 226-233, 1961.