

FUSÃO DE SILICETO DE URÂNIO ENRIQUECIDO PARA COMBUSTÍVEL NUCLEAR⁽¹⁾

*Adonis Marcelo SALIBA-SILVA*²
*Ibson Carlos MARTINS*²
*Enéas Tavares de OLIVEIRA*²
*José Vicente PEREIRA*²
*Michelangelo DURAZZO*³

Resumo

O siliceto de urânio (U_3Si_2) é um intermetálico enriquecido a 20% U^{235} , que é utilizado como combustível nuclear. Esse material é hoje empregado na maioria dos reatores nucleares de pesquisa do mundo. A sua fabricação é uma necessidade brasileira para produção de elementos combustíveis tipo placa, para alimentar o núcleo do reator IEA-R1m do IPEN/CNEN (Cidade Universitária, SP). O U_3Si_2 é um intermetálico de composição estável (92,3% U + 7,7% Si). No IPEN, esse material é fundido a partir de urânio metálico nacional, com pureza nuclear, advindo de uma redução magnesiotérmica. O siliceto é produzido em forno de indução com atmosfera controlada, em cadinho de zircônia, com montagem especial das matérias primas, visando segurança e produtividade. O IPEN produziu os seus primeiros lotes enriquecidos no último trimestre de 2004. É um resultado de 4 anos de pesquisa e representa uma meta atingida de suprimento interno independente de importação, tanto de tecnologia, quanto de combustíveis nucleares, bem como representa possibilidade de exportação desses produtos. A qualidade do produto obtido tem padrões nucleares internacionais e segue todas as políticas de proteção nuclear exigidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e pela Agência Internacional de Energia Atômica. Com essa produção, o Brasil fechou o ciclo de produção interna de combustíveis nucleares à base de siliceto de Urânio para reatores de pesquisa.

Palavras-chave: U_3Si_2 ; combustível nuclear; reator de pesquisa

¹ XXXVI SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS-INTERNACIONAL, 16-18 Maio, 2005, Vitória, ES, Brasil

² Laboratório de Ligas Especiais do CCN (CCN/IPEN-CNEN)

³ Centro de Combustível Nuclear (CCN/IPEN-CNEN)

1 INTRODUÇÃO

As ligas U-Si formam um diagrama de fases bem complexo que foi inicialmente investigado por Kaufmann et al.⁽¹⁾ e por Zachariassen.⁽²⁾ Dentro do conjunto de fases formadas⁽³⁾ nesse diagrama de fase U-Si, conforme apresentado na Figura 1, podem-se verificar os seguintes compostos principais: U_3Si , U_3Si_2 , USi , U_3Si_5 e USi_3 . Com a finalidade de se obter um composto estável sob radiação e que simultaneamente promova uma maior densidade de urânio no núcleo da placa combustível, dois compostos são cogitados como possíveis: o U_3Si (maior densidade de urânio no núcleo da placa combustível, mas com menor estabilidade sob radiação) e o U_3Si_2 (maior estabilidade sob radiação, mas com densidade de urânio relativamente menor).

O programa RERTR^(4,5) do departamento de Energia dos EUA, com apoio da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA/ONU) foi criado em 1978 com o objetivo de diminuir o risco de se produzir materiais nucleares que permitissem a fabricação de bombas atômicas a partir de material enriquecido. Esse comitê americano determinou que o nível de enriquecimento para reatores de pesquisa fosse no máximo 20% em U^{235} . Em função desse fato, materiais cerâmicos mais simples de se produzir, como a dispersão U_3O_8-Al (que produzem baixa densidade de urânio no núcleo de elementos combustíveis) não mais atenderam a produtividade requerida para reatores de pesquisa. A produção de radioisótopos para medicina nuclear, atividade fundamental do IPEN, é crescente e exige combustíveis nucleares com alto desempenho. Nesse contexto, se insere a necessidade de utilização do U_3Si_2 como matéria

prima para elementos combustíveis de alta eficiência. Esse produto tem sido indicado e utilizado mundialmente nesse contexto de reatores de pesquisa.

A partir de 2000, o IPEN, com algumas experiências anteriores,⁽⁶⁾ equipou seu laboratório de ligas especiais com um equipamento de vanguarda para produção de urânio metálico. Utiliza-se redução metalotérmica de tetrafluoreto de urânio por magnésio ($UF_4+2Mg > U^0+2MgF_2$), produzindo-se urânio metálico e MgF_2 . A magnesioterapia é utilizada normalmente para altas produções de urânio (>5kg). Mundialmente, para se produzir urânio enriquecido para combustíveis nucleares, emprega-se a calcioterapia, onde se envolvem menores quantidades, de até 3500g. Essa é a massa

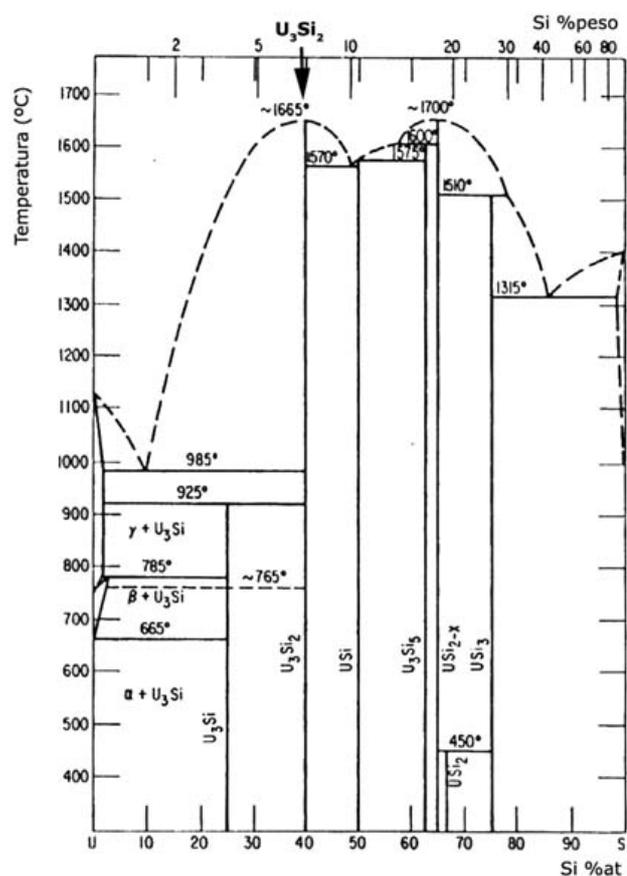


Figura 1. Diagrama U-Si⁽³⁾

segura para urânio metálico enriquecido sólido com 20%U²³⁵ de enriquecimento. Essa medida evita reações nucleares indesejáveis durante o processo químico e metalúrgico do material.

Hoje essa produção magnesiotérmica no IPEN atinge níveis de rendimento altos (cerca de 80-85%). De uma forma geral não há perda de material, pois a sucata gerada é reciclada quimicamente, com rendimento muito alto, acima de 99%.

Ao se desenvolver a tecnologia de produção de urânio em escala reduzida, projetou-se simultaneamente o formato do lingote, de forma a se evitar perdas possíveis como cortes ou usinagem. O lingote de urânio, após decapagem, é introduzido diretamente na carga de fusão do U₃Si₂, apenas ajustado-se a estequiometria com adição de silício. Isso é necessário, pois se trata de um material muito duro para corte, além de problemático do ponto de vista de contaminação nuclear. Caso ocorresse usinagem, ela teria que ser feita em caixa de luvas, de forma a se controlar e contabilizar toda formação de pós radioativos e isso elevaria o custo de produção. Todo esse processo de produção de urânio foi desenvolvido em material natural, antes de se produzir o urânio enriquecido. Essa técnica já foi descrita anteriormente.⁽⁷⁾

No presente trabalho, mostra-se o desenvolvimento do processo piloto e de produção do intermetálico U₃Si₂ que foi pesquisado nos últimos anos no IPEN. A obtenção desse produto e seus resultados aqui apresentados serão comparados com os materiais fornecidos pela empresa francesa CERCA ao IPEN e que hoje já estão em alto nível de queima no reator de pesquisa IEA-R1m do IPEN.

Intermetálico U₃Si₂

A liga intermetálica U₃Si₂ é estequiométrica com 92,3%U e 7,7%Si em peso e seu ponto de fusão é 1665°C. Essa substância não sofre alteração estrutural no estado sólido, mantendo a estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a^0=7,3299 \pm 0,0004\text{Å}$ e $c^0=3,90004\pm 0,0005\text{Å}$ com a relação $c/a=0,532$ e 10 átomos por célula unitária.⁽⁸⁾ Na Figura 2, apresentamos a estrutura cristalina do U₃Si₂ sugerida por Zachariasen e por Kimmel, mais recentemente.⁽⁹⁾ A estrutura é do tipo Cu₃Au com pares de átomos de Si ocupando uma única posição atômica. Exatamente essas ligações Si-Si tornam a liga extremamente frágil. O padrão de raios X mais recente do composto U₃Si₂ é o JPDS-47-1070 (1994), que está representado na parte superior da Figura 6. É relevante se dizer que esse composto é também altamente pirofórico.

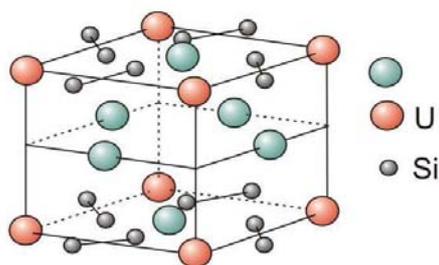


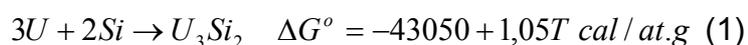
Figura 2. Célula Unitária U₃Si₂

Somente o U₃Si₂, dentre os demais compostos de U-Si tem sido utilizado tecnologicamente em elementos combustíveis devido a sua grande estabilidade cristalina sob irradiação neutrônica.

Normalmente, se produz o intermetálico com composição ligeiramente hiperestequiométrica de forma a se garantir a ausência da fase U₃Si.⁽¹⁰⁾ Essa fase é indesejável, pois se trata de um material estruturalmente instável sob bombardeamento neutrônico e reativo ao substrato de alumínio do elemento combustível. Aceita-se, tecnologicamente, uma pequena quantidade da fase USi no intermetálico U₃Si₂, que

corresponde a uma composição hiperestequiométrica no diagrama em relação ao U_3Si_2 , mas que é mais segura do ponto de vista nuclear e inerte ao alumínio. Tais fatos implicam na formulação hiper-estequiométrica do banho metálico para se produzir o combustível nuclear.

O intermetálico U_3Si_2 exige operações especiais para ser produzido. O diagrama de fase U-Si, indica que durante o processo de fusão de ambos os metais há possibilidade de formação de outras fases intermediárias com altos pontos de fusão. Portanto, o banho líquido deve ir além de $1700^\circ C$ para garantir total liquefação de todos os potenciais compostos. O urânio puro é um metal que funde a $1132^\circ C$ e o silício puro a $1410^\circ C$. O urânio, durante o processo de aquecimento funde primeiro, como é um metal muito mais denso que o silício, o urânio líquido deve permear o silício de forma a se promover uma formação mais rápida de um líquido que vai se enriquecendo em silício. Como o primeiro líquido formando (lado hipoestequiométrico), ele vai se fundindo até atingir a composição da forma intermetálica U_3Si_2 . Caso não haja uma homogeneização relativamente grande da liga em formação, líquidos mais ricos em silício podem se formar favorecendo as fases do lado direito do intermetálico com altos pontos de fusão. Por outro lado, o silício tem alta pressão de vapor. Essa pressão cresce rapidamente com a temperatura a partir do ponto de fusão. Isso facilita a evaporação do silício antes da formação da liga. Por essa razão, deve-se molhar rapidamente os grãos de silício com o urânio metálico, diminuindo assim a perda de silício. A reação de formação do U_3Si_2 é muito favorável termodinamicamente, conforme se mostra abaixo:⁽¹¹⁾



O U_3Si_2 é uma das ligas mais estáveis de urânio e a sua formação é consideravelmente exotérmica, fazendo com que a temperatura do banho metálico suba rapidamente após a fusão do urânio e início da formação do composto, auxiliando na liquefação do silício e na sua incorporação ao banho líquido.

2 METODOLOGIA

Há, comercialmente, duas linhas de abordagem para se fazer essa liga. Fusão a arco é uma rota empregada por companhias como a CERCA (França) e BABCOCK-WILLCOX (EUA) e BATAN (Indonésia – tecnologia NUKEN). A firma NPIC (China) e no CCHEM (Chile) utilizam fornos de indução com atmosfera controlada. O IPEN fez uma opção pela tecnologia de forno de indução.

A linha de produção do U_3Si_2 do IPEN é uma produção integrada nacional para esse tipo de combustível.

Do Centro Tecnológico da Marinha (CTM-SP) se recebe o gás UF_6 enriquecido a 20% U^{235} que é hidrolisado no Laboratório químico do Centro de Combustível Nuclear e, via cloreto estânico, chega-se ao estado sólido de UF_4 , que por magnetotermia é reduzido a urânio metálico. Todo esse processo já foi descrito anteriormente.⁽⁷⁾ O silício foi adquirido comercialmente, com pureza 99,98%.

Experimental

Realizaram-se 12 ensaios programados para produção do U_3Si_2 em forno de indução marca ELATEC-Inductotherm (potência máxima: 20 KW).

1a. Fase: Fusão com urânio natural

Foram 9 ensaios preparatórios com urânio sem enriquecimento, para estabelecimento de uma rotina de produção. Utilizaram-se diversos arranjos de carga, de granulometria de silício e diferentes cadinhos (cadinhos alumina recristalizada e estabilizada e cadinhos de zircônia).

2a. Fase: Fusão com urânio enriquecido

Foram realizados 3 ensaios-piloto para produção de U_3Si_2 enriquecido. Seguindo rigidamente o seguinte esquema operacional para as 3 fusões:

Montagem do cadinho: A figura 3 apresenta o esquema de montagem do cadinho de Zircônia preparado de forma a conter o lingote de urânio sobre uma camada de particulados irregulares ($\varnothing_{med} = 10mm$) de silício. A quantidade de silício foi ligeiramente hiperestequiométrica ($7,5 +0,4/-0,1$) em peso.

Preparação do forno de indução: O forno, já com a carga, sofre uma purga com gás argônio a frio na seguinte seqüência: 3 níveis de lavagem com purgas seguido de vácuos de $7 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ e $4 \cdot 10^{-2}$ torr. Após a terceira purga, introduz-se argônio no sistema até o preenchimento da câmara e passa-se ao aquecimento do forno.

Operação de fusão: Liga-se o sistema e mantém-se potência nula durante 3 minutos. Nos 3 minutos seguintes, o sistema fica em 35% da potencia máxima e a carga ainda permanece escura. Seguem-se mais 4'30" com potência 55% e a carga já se torna avermelhada até laranja brilhante e começa a fusão do urânio. Eleva-se, então, para 75% da potência máxima durante aproximadamente 5'30". Essa última etapa termina realmente após o último particulado de silício (pedaço maior sobre o urânio, na Figura 3) mergulhar no banho e então se aguardam 30 segundos, para homogeneização completa do

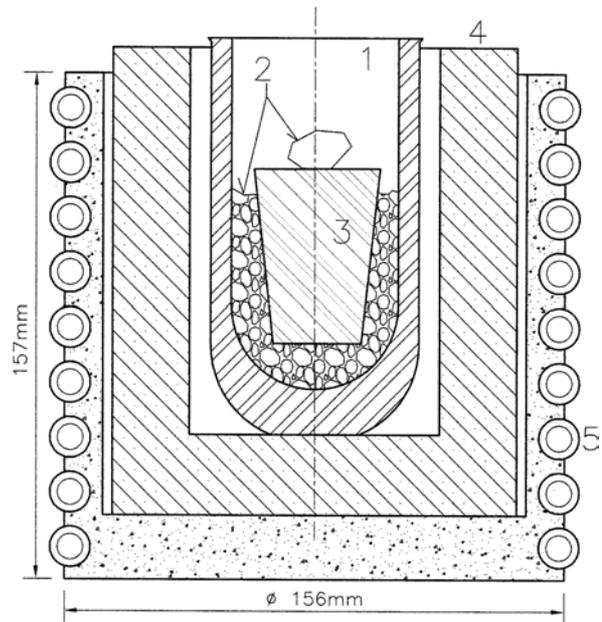


Figura 3. Montagem da carga de fusão da liga U_3Si_2 .

Legenda: (1) Cadinho (2) Silício; (3) Urânio; (4) Camisa refratária (5) Espiras de indução.



Figura 4. Lingote típico de U_3Si_2

banho líquido. A potência é então, totalmente cortada, e o forno passa a fase de resfriamento com injeção de argônio, para manter a atmosfera ligeiramente positiva e garantindo-se a atmosfera neutra do ambiente.

Remoção da peça fundida: O conjunto de fusão é retirado após esfriamento total, pois qualquer remoção da peça ao ar ainda quente, pode promover queima e oxidação do material, uma vez que qualquer liga de urânio é altamente reativa ao oxigênio. A Figura 4 ilustra um lingote típico de U_3Si_2 produzido nos lotes experimentais.

Preparação Final: O lingote é então pesado, decapado e enviado para moagem sob argônio, em caixa de luvas, onde se tiram amostras para análise química e de metalografia. A Figura 5 ilustra um pó típico produzido após moagem.

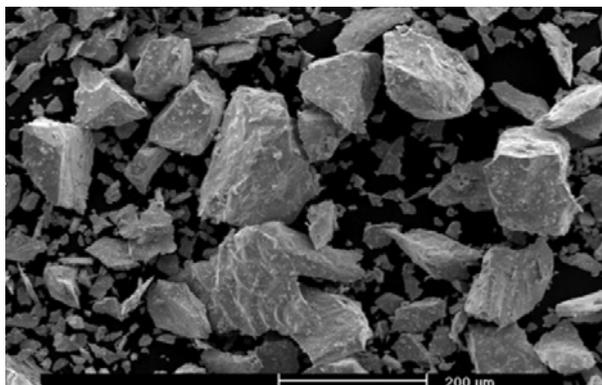


Figura 5. Pó de U_3Si_2 após moagem e peneiramento

Resultados

A análise química e razão isotópica do material produzido nos 3 fusões (2200g no total) de urânio enriquecido estão apresentados em valores médios, na Tabela 1. Nessa tabela, também estão apresentadas a densidade e a área de superfície específica.

Tabela 1. Características do U_3Si_2 produzido no IPEN (média dos lotes de urânio enriquecido)

ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICA (médias de 3 fusões)									
		(ppm)							
U	Si	Al	B	C	Cd	Co	Cu	Fe	Ni
92,07%	7,77%	114,2	0,4	68,3	0,1	<0,4	11,6	98,6	4,1
U^{235}	Dens g/cm ³	H	Li	N	O	Zn	Mg	V	Cr
		9,17	<0,1	10	50	3,0	7,5	<0,1	3,8
19,75%	11,97	Mn	Ba	Pb	Sn	Th			
		49,4	<0,2	<6,0	10,3	<10			

Todos os resultados estão dentro da especificação internacional do RERTR⁽⁴⁾ e das normas IPEN para o Reator IEA-R1m.

Um resultado típico de Raios X dos 3 lotes está apresentado na Figura 6 (IPEN-CCN: SE-006/04) onde também são mostrados, para avaliação comparativa, o padrão JPDS e o resultado do produto comercial CERCA, que já foi utilizado com sucesso no reator do IEA-R1m/IPEN.

O pó de U_3Si_2 apresentado na Figura 5 mostra o padrão granulométrico regular quando comparado com outros pós comerciais. Há uma maior constância granulométrica no material IPEN, com menor geração de finos em relação ao pó comercial CERCA. Essa homogeneidade é desejável e gera poucos rejeitos para um material de alto custo e de fabricação complexa.

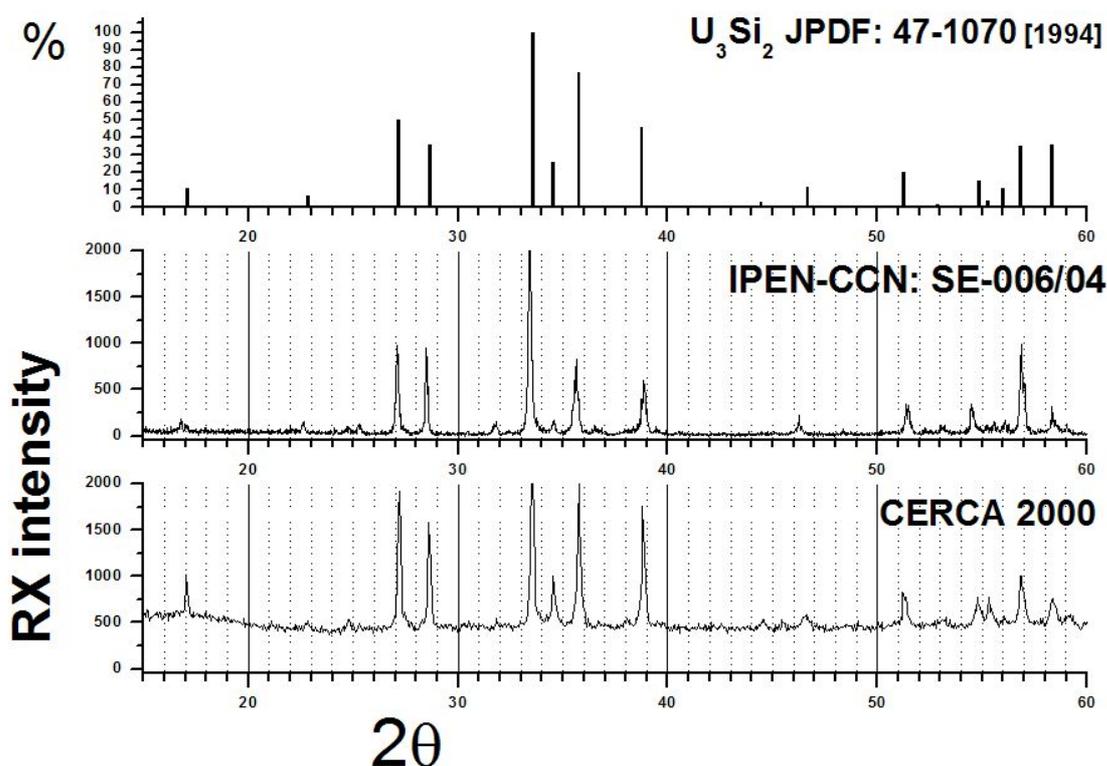


Figura 6. Resultado de espectroscopia de Raios X em amostra representativa do Lote U_3Si_2 enriquecido a 20% U^{235} e comparado com a amostra do lote comercial da CERCA (2000) e com o padrão JPDF 47-1070 para essa substância pura.

3 ANÁLISE E CONCLUSÕES

A fabricação da liga U_3Si_2 não é trivial do ponto de vista metalúrgico, uma vez que a sua fusão só pode ser feita em ambiente isento de oxigênio, devida a alta afinidade do urânio pelo oxigênio. A atmosfera de argônio tem que ser triplamente renovada após seqüências de vácuo, relativamente fortes. Devido às diferenças de temperatura de fusão entre o U e o Si, bem como, de todos os potenciais compostos intermediários que podem ser formados durante a fusão da liga e, também, devido às grandes diferenças de densidade entre os dois materiais, deve-se ter um arranjo especial da carga dentro do cadinho de zircônia. Essa foi uma das fases mais complexas da pesquisa.

A fusão em si é relativamente simples, mas as experimentações desenvolveram um marcador importante para se verificar a completa fusão do banho. O pedaço maior de silício que é colocado no topo da peça de urânio mostrou-se uma marcação simples e interna ao sistema. Tão logo se conclui, visualmente, que a fusão total desse pedaço de silício já ocorreu, aguarda-se um curto período para homogeneizar a liga. O tempo de homogeneização deve ser minimizado, pois se está em uma temperatura acima de 1700°C, nessa fase final da fusão, e o cadinho pode sofrer rompimento e rejeitar todo o material por vazamento.

Uma vez resfriado e solidificado, o material passa à moagem, que é realizada dentro de uma caixa de luvas e preparação das placas combustíveis.

Toda essa seqüência, apesar de ter consumido muito tempo de pesquisa, se tornou factível de ser realizada no laboratório de ligas especiais do CCN-IPEN. O material é plenamente compatível com as necessidades atuais para produção de elementos combustíveis. Certamente, a produção do U_3Si_2 possibilitou a integração de fabricação, que agora é totalmente nacional. A carga de combustíveis nucleares para o reator IEA-R1m agora independe de tecnologia e eventuais compras de elementos combustíveis no exterior. Isso significa segurança uma vez que esse produto é muito sensível à situação da política internacional para área nuclear. Isso possibilitará, por outro lado, uma produção ampliada e estável de radioisótopos destinados à medicina nuclear brasileira, além de abrir espaço para exportação desses produtos para outros reatores de pesquisa no mundo, uma vez que esse mercado é dominado por apenas alguns poucos fabricantes no mundo e que nem sempre estão disponíveis para venda.

Agradecimentos

Agradecemos ao IPEN/CNEN e a Agencia Internacional de Energia Atômica que fomentaram esse estudo e permitiram a compra e fabricação de equipamentos. Neste contexto de agradecimento, estão também cursos, bolsas e visitas técnicas em plantas estrangeiras e de especialistas visitantes no IPEN. Agradecemos à IBAR-INDUSTRIA BRASILEIRA DE ARTIGOS REFRATÁRIOS, pela colaboração e participação nessa pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KAUFMANN, A.R.; CULLITY, B.; BITSIANES, G. **Metallurgical Transactions of AIME**, v. 209, p.23, 1957.
- 2 ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements .8. crystal structure studies of uranium silicides and of $CeSi_2$, $NpSi_2$ and $PuSi_2$. **Acta Crystallographica**, v. 2, n. 2, 94- 99, 1949.
- 3 DWIGHT, A. E. A Study of the uranium-aluminium-silicon system. ANL-82-14, Argonne National Lab. Sept. 1982.
- 4 Reduced Enrichment for Research and Test Reactor (RERTR) Program at <http://www.rertr.anl.gov/>
- 5 SILVA, A.M.S.; LAINETTI, P.E. Produção de urânio metálico para a modernização do reator IEA-R1 do IPEN/CNEN. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51., 1996, Porto Alegre. **Anais...** São Paulo: ABM, 1996. p. 133-146.

- 6 SILVA, A.M.S.; LAINETTI, P.E. Produção de urânio metálico para a modernização do reator IEA-R1 do IPEN/CNEN. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR (CGEN), 6., 1996, Rio de Janeiro. **Anais...**
- 7 SILVA, A. M.S.; OLIVEIRA, F.B.; DURAZZO, M. Atividades na produção de urânio metálico e ligas pela divisão de ligas especiais do IPEN. In: SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 34., 2003, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 2003.
- 8 KIMMEL, G.; TOMER, A.; BAR-OR, A. The kinetics of U_3Si formation in cast U_3Si alloy. **J. Nuclear Materials**, v. 40, p.242-248, 1971.
- 9 KIMMEL, G., SHARON, B., ROSEN, M. Structure and phase-stability of uranium silicon U_3Si at low-temperatures. **Acta Crystallographica**, v. 36, p. 2386-2389, 1980.
- 10 SNELGROVE, J.L. High-density, reduced enrichment fuels for research reactors – 1. **Transactions of American Nuclear Society**, v. 55, p.274-286, Nov.1987.
- 11 ALCOCK, C. B.; GRIEVENSON, P. The thermodynamic study of the compounds of Uranium with silicon, germanium, tin and lead. **Journal of the Institute of Metals**, v. 93, p 304-310, 1961-62.

Abstract

Uranium silicide (U_3Si_2) 20% U^{235} enriched is an intermetallic compound used as nuclear fuel for research reactors. This material is commonly employed in research reactors. Its fabrication is a Brazilian request for plate type fuel elements for IPEN's reactor IEA-R1m (São Paulo, Brazil). The U_3Si_2 is a compound with 92,3%wt U and 7,7%wt Si. This material is made with metallic uranium, produced by magnesiothermic reaction, and high purity silicon. This alloy is made in an induction furnace under argon controlled atmosphere inside a zirconia crucible, with a special raw material accommodation. IPEN produced its first lot of enriched U_3Si_2 in September 2004. This is a result of 4 years research activities and represents the ability of having national own supply of a high cost, and no so available product. This also opens up IPEN possibilities to export this material or its fuel element. The quality of this product meets the high quality standards for this material in the world, meeting all the requests made by CNEN and International Atomic Energy Agency (IAEA/ONU) and RERTR standards. With this production, Brazil closed the whole cycle of internal national production, from U-mineral to fuel element, projected for IPEN IEA-R1m, which needs more fuel for higher productivity in nuclear medicine radioisotopes.

Key-words: U_3Si_2 , Uranium silicide, fuel element, nuclear research reactor.
