

ESTUDO DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES EM LIGAS URÂNIO-MOLIBDÊNIO SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TÉRMICOS

Ana Léa Dotan e Carlos de Moura Neto

Departamento de Tecnologia - ITA/CTA

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo das transformações de fases das ligas urânio-molibdênio, com composições variadas, resultantes de tratamentos térmicos de homogeneização com resfriamento ao forno, têmpera em água e envelhecimento. A homogeneização permite uma decomposição da solução sólida γ através de uma série de transformações de fases difusionais, resultando em uma estrutura estável, composta da fase α do urânio e de uma segunda fase, rica em molibdênio, γ' .

A têmpera evita a decomposição difusional, forçando a transformação martensítica da fase γ em uma das muitas variantes supersaturadas das fases α (α'_a , α'_b , e α'') ou γ (γ' , γ''_a e γ''_b), dependendo da composição da liga.

O envelhecimento subsequente das fases martensíticas supersaturadas, nas ligas com baixo teor de molibdênio, acarreta uma decomposição destas fases metaestáveis, envolvendo a formação de zonas de Guinier -Preston, com precipitação coerente das fases α e γ' , causando um endurecimento substancial nestas ligas.

1. INTRODUÇÃO

O urânio puro, abaixo do ponto de fusão, encontra-se sob três formas alotrópicas distintas, dependendo da temperatura. Abaixo de 668°C, a fase α apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, entre as temperaturas de 668° e 775°C, a fase β , tetragonal e acima de 775°C até a temperatura de fusão, a fase γ , cúbica de corpo centrado.

A fase α do urânio é altamente susceptível à corrosão, é anisotrópica, gerando instabilidade dimensional durante ciclagem térmica e irradiação. A fase β possui uma maior isotropia que a fase α ; porém, a fase γ é isotrópica e estável, dimensionalmente [1].

O urânio puro (não ligado) sofre substancial variação geométrica quando sujeito à irradiação e ciclagem térmica, decorrente de sua estrutura cristalina anisotrópica, o que é indesejável para o elemento combustível, uma vez que isto provocará tensões no encamisamento. O objetivo principal, ao ligar-se urânio a outros elementos, é proporcionar estabilidade dimensional e resistência à corrosão, propriedades que desempenham papel fundamental no seu emprego como combustível em reatores nucleares.

Vários estudos têm sido realizados nas ligas U-Mo, U-Mo-Pu, U-Zr, U-Zr-Pu, U-Ti, U-Ti-Pu, U-Pu, U-Pu-Fs e outras, com a finalidade de classificá-las como prováveis combustíveis para reatores rápidos regeneradores, em

projeto no IEAv (Instituto de Estudos Avançados - CTA) [2].

Um melhor comportamento face à irradiação até 450°C foi obtido com ligas binárias de urânio-molibdênio (1,5%) e urânio-zircônio. Observa-se que, com estes elementos de liga, obtém-se microestruturas de granulação fina, composta de agregados de urânio α e outros constituintes de segunda fase, cuja forma e distribuição dependem da história metalúrgica do material e, em especial, da taxa de resfriamento [3].

A distribuição da segunda fase na microestrutura das ligas é um dos principais fatores que podem contribuir para um melhor comportamento destas ligas face à irradiação e ciclagem térmica.

Estudos realizados em ligas U-2,0%Mo irradiadas a uma queima de 0,5% atômico, aproximadamente, numa faixa de temperaturas de 550° a 750°C mostraram um grande aumento de volume, em torno de 20%, em ligas tratadas termicamente com têmpera a partir de 850°C. As ligas de mesma composição, resfriadas lentamente, no forno, tiveram um aumento de volume de 2%, aproximadamente [4, 5].

Uma estrutura com fase contínua γ , isotrópica, como a encontrada nas ligas resfriadas no forno, confere estabilidade dimensional à liga, ao passo que uma estrutura com fase contínua α (ortorrômbica, anisotrópica), obtida através de têmpera e recozimento resulta em instabilidade dimensional [5].

Todos os elementos de liga apresentam solubilidade limitada nas fases α e β do urânio. A solubilidade na fase γ é maior. Entretanto, somente alguns elementos são altamente solúveis nesta fase (por exemplo: molibdênio, nióbio, titânio e zircônio) [6].

As ligas urânio-molibdênio são materiais potenciais para uso como combustíveis em reatores nucleares, devido sua boa resistência à oxidação em atmosferas de CO₂ e resistência à corrosão em água a altas temperaturas [7]. Estas ligas têm sido intensamente estudadas para este fim, e provaram poderem ser utilizadas com sucesso como combustível para reatores pulsados, se o nível de impurezas puder ser mantido sob controle. A concentração de molibdênio nestas ligas não deve exceder a 20% atômico, uma vez que existe o problema de economia de nêutrons devido à seção de choque térmica do molibdênio, o que exigiria um aumento no enriquecimento no isótopo físsil, U-235, para voltar-se à reatividade do urânio natural, não ligado [8].

1.1 Revisão do diagrama de fases da liga U-Mo

No sistema U-Mo, existem três soluções sólidas primárias baseadas nas três formas alotrópicas do urânio. Existe também, uma fase intermediária, de estrutura ordenada, baseada na composição U_2Mo (γ'), como pode ser observado na Figura 1.

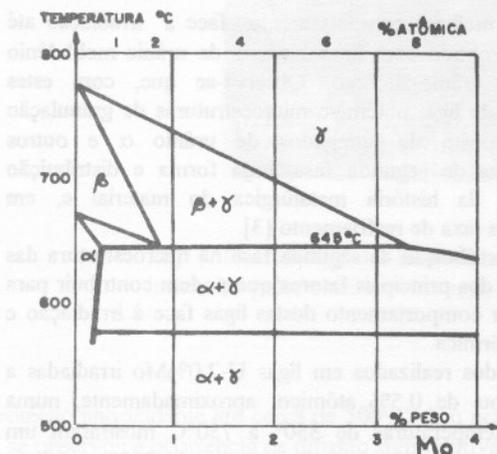


Figura 1: Diagrama de equilíbrio de ligas U-Mo [9].

Muitas ligas de urânio, nas quais existe uma grande solubilidade do soluto na fase γ (por exemplo, U-Nb, U-Mo, U-Ti e U-V) apresentam fases metaestáveis à temperatura ambiente, quando temperadas a partir da fase γ [10]. Estas fases metaestáveis formam-se através de transformações martensíticas, em geral não difusionais, nas quais o rápido crescimento suprime a seqüência normal da transformação difusional, $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ [11].

Ligas de urânio contendo até 4,7% Mo, aproximadamente, quando temperadas a partir da fase γ , são chamadas de ligas de "fase α ", uma vez que as estruturas das fases metaestáveis obtidas são ligeiras variações da rede ortorrômbica do urânio α . Ligas contendo acima de 4,7% Mo são chamadas de ligas da "fase γ ", pois as estruturas das fases metaestáveis formadas após a têmpera, a partir da fase γ são variações da rede cúbica de corpo centrado do urânio γ [12].

A nomenclatura adotada no presente trabalho segue aquela padronizada por Lehmann e Hill, proposta em 1960 [13].

O efeito da introdução de átomos de molibdênio na rede de urânio α foi explicado por Tangri [12]. Adições crescentes de molibdênio endurecem o reticulado do urânio de forma progressiva, tornando-o mais resistente ao cisalhamento. O aumento da taxa de resfriamento causa o mesmo efeito.

2. TRABALHO EXPERIMENTAL

As ligas U-Mo foram obtidas através de fusão em forno por bombardeamento de elétrons, sob vácuo de 10^{-3} Pa. Foram efetuadas seis refusões para homogeneização das ligas. As ligas preparadas tinham composições nominais de 1,5%, 2,4%, 5,0% e 8,0% (em peso) de molibdênio.

Foram realizados tratamentos térmicos de homogeneização, têmpera e envelhecimento, em atmosfera de argônio. O tratamento térmico de homogeneização foi realizado em todas as amostras, consistindo de um aquecimento a 950°C, por 24 horas, seguido de resfriamento ao forno. A têmpera constituiu-se de aquecimento a 850°C por uma hora, seguido de resfriamento rápido, em água. O envelhecimento foi realizado à temperatura de 400°C, em tempos variados de: 1, 4 e 16 horas. Seguiu-se um resfriamento em água.

As amostras foram analisadas por difração de raios-X e microdureza Vickers. Posteriormente foram atacadas, eletrolítica ou quimicamente, para análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

3. RESULTADOS

Os tratamentos térmicos distintos serão discutidos individualmente, uma vez que encerram mecanismos diversos de transformações de fases.

3.1 Ligas brutas de fusão

As ligas com 1,5% e 2,4% de molibdênio apresentaram uma estrutura bruta de fusão característica da fase martensítica α' , ou seja, estrutura acicular, constituída de longas agulhas (Figura 2).

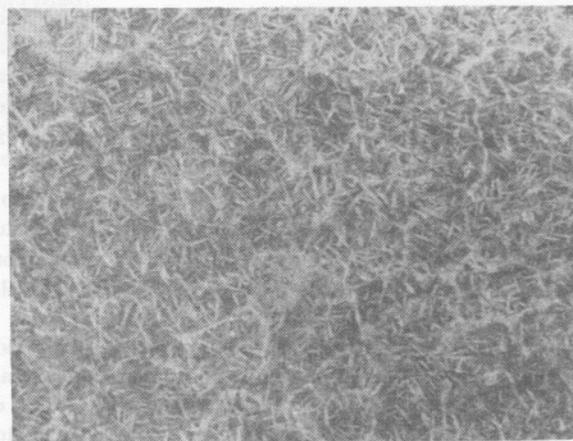


Figura 2: Liga U-1,5%Mo (250X)

Observa-se que nestas ligas a microdureza apresentada após a fusão é superior à microdureza após a homogeneização (Figura 3).

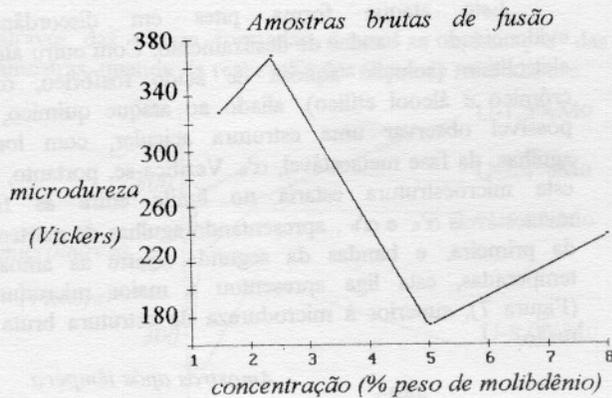


Figura 3: Microdureza vs. concentração

No caso da liga com 2,4%, é superior inclusive à microdureza após a têmpera. Este fenômeno pode ser explicado devido a formação de agulhas de martensita, acarretando uma deformação na matriz.

As ligas com 5,0% e 8,0% de molibdênio apresentaram estruturas monofásicas, resultantes da retenção da fase γ . Estas ligas apresentaram baixos valores de microdureza.

3.2 Homogeneização

As ligas com baixo teor de soluto (1,5% e 2,4%) apresentaram precipitação do tipo Widmanstätten, das fases estáveis, à temperatura ambiente, α e γ' (Figuras 4a e 4b), formadas através de difusão.

A fase γ' é uma fase intermetálica de composição química aproximada entre 13,6% e 15,3% de molibdênio, enquanto que a fase α pode conter, dissolvido na sua estrutura cristalina, um máximo de 0,2% de molibdênio. Estas fases são fruto da decomposição eutetóide do tipo $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$, a uma composição de 11,8% de molibdênio, a 565°C [14, 15, 16]. A precipitação do urânio α em uma estrutura do tipo Widmanstätten compete com a transformação celular. A redução no teor de molibdênio aumenta a extensão da decomposição através do modelo de Widmanstätten, observada nas ligas com 1,5% e 2,4% de molibdênio. Observam-se agrupamentos de lamelas α e γ' , sendo que α precipita sobre a matriz γ , que por sua vez se transforma em γ' , originando os contornos das lamelas α (mais claras). Na liga com 2,4% de molibdênio, observa-se o grão γ original, delineado pela precipitação de α , ao longo do mesmo (Figura 4b). Dentro destes grãos aparece um grande número de lamelas intragranulares, cuja estrutura de Widmanstätten formada é muito fina e cerrada. Paralelamente, observam-se regiões nas quais ocorreu precipitação celular. Na liga com 5,0% de molibdênio (Figura 4c), a amostra homogeneizada apresenta uma microestrutura na qual a precipitação das fases estáveis ocorre por mecanismo de precipitação celular, não formando a estrutura de Windmanstätten. Quanto à microdureza das ligas após a homogeneização, observa-se,

pelo gráfico apresentado na Figura 5, microdureza próxima nas amostras 1,5% Mo, 2,4% Mo e 8,0% Mo, ligeiramente superiores à dureza do urânio puro.

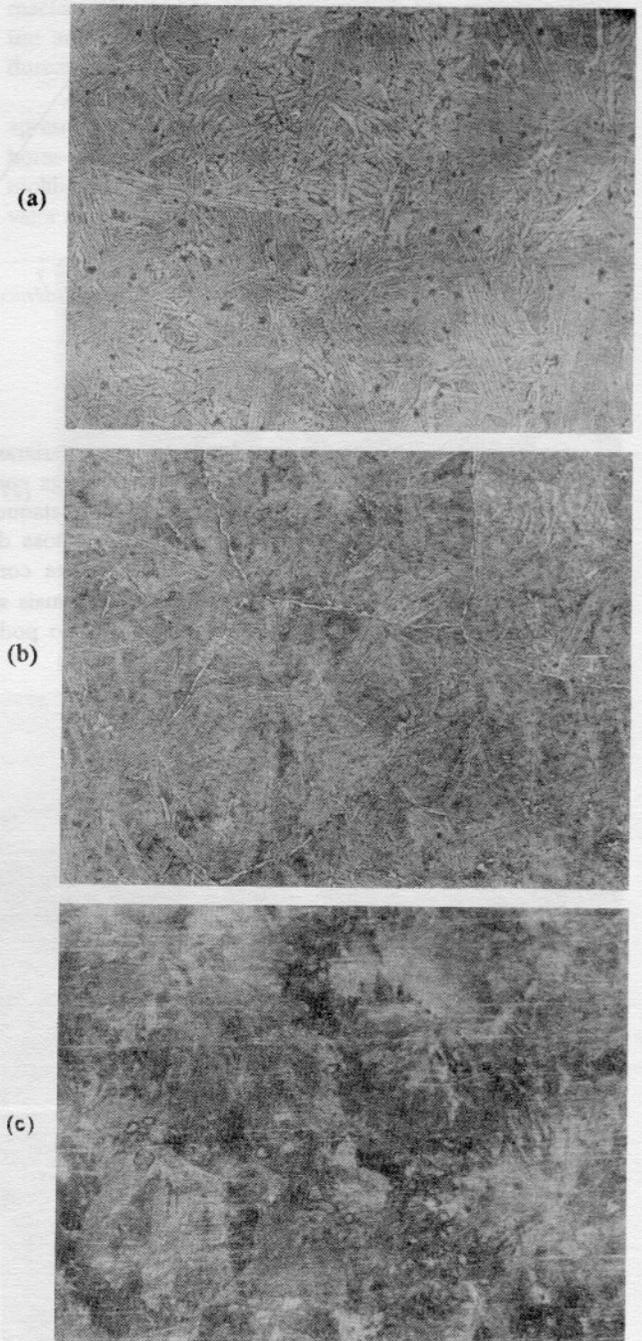


Figura 4: (a) U-1,5%Mo, (b) U-2,4%Mo, (c) U-5,0%Mo (250X)

A liga com 5,0% Mo apresentou microdureza superior às demais, indicando que a decomposição da fase γ nas fases α e γ' por precipitação celular, de forma difusa pode ter uma influência benéfica na microdureza destas ligas.

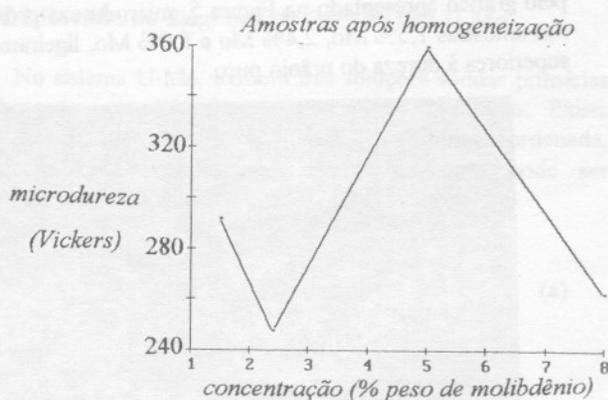


Figura 5: Microdureza vs. concentração

3.3 Têmpera

As microestruturas das ligas, após têmpera, variaram de acordo com a concentração de molibdênio. A liga com 1,5% de molibdênio foi analisada após diferentes ataques superficiais. O ataque eletrolítico, com solução aquosa de ácidos nítrico e cítrico, revelou uma microestrutura com contornos de grãos originais da fase γ dentro dos quais se observou maclação e bandas de deslizamento, como pode ser observado através das Figuras 6a e 6b.

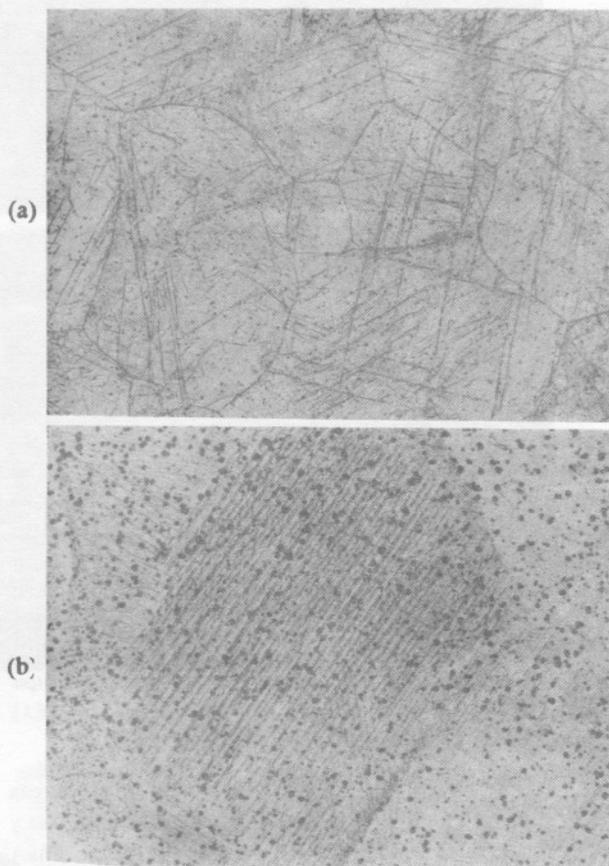


Figura 6: (a) U-1,5%Mo (b) U-2,4%Mo (100X)

Este ataque forma pites em discordâncias, evidenciando as bandas de deslizamento. Com outro ataque eletrolítico (solução aquosa de ácido fosfórico, óxido crômico e álcool etílico), aliado ao ataque químico, foi possível observar uma estrutura acicular, com longas agulhas, da fase metaestável, α'_a . Verifica-se, portanto, que esta microestrutura estaria no limite entre as fases metaestáveis α'_a e α'_b , apresentando agulhas de martensita da primeira, e bandas da segunda. Entre as amostras temperadas, esta liga apresentou a maior microdureza (Figura 7), superior à microdureza da estrutura bruta de fusão.

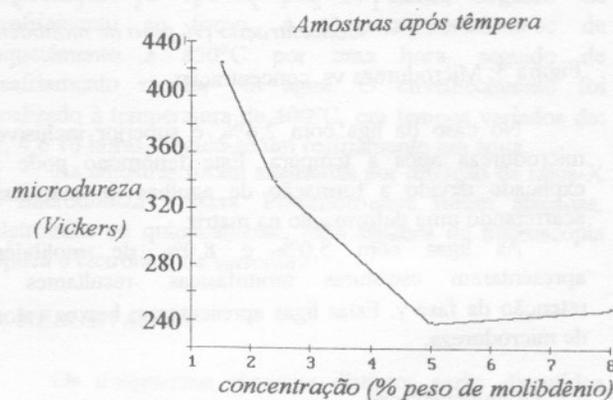


Figura 7: Microdureza vs. concentração

Na liga com 2,4% Mo observou-se a formação de uma microestrutura monofásica com finas bandas paralelas dentro de grãos originais de γ , pouco definidos (Figura 6b). Através da difração de raios-X notou-se um deslocamento da raia de difração do plano (021) α na direção de (002) α , relativo à contração do parâmetro b da rede ortorrômbica α [10]. As bandas que atravessam os grãos, de um contorno a outro, são, na realidade, maclas que se formam durante a têmpera. Estas maclas formam-se devido à anisotropia da expansão térmica do urânio, que gera grandes tensões na microestrutura, que são aliviadas através de maclação e deslizamento. Na liga com 5,0% Mo, a amostra temperada apresentou microestrutura monofásica (Figura 6b), com contornos de grãos e subgrãos muito atacados, intensa maclação na forma de finas bandas paralelas, em regiões próximas dos contornos de grão, indicando a formação da fase metaestável γ^0_a . Esta fase resulta da transformação da estrutura cúbica de corpo centrado (γ) em estrutura tetragonal de base centrada [12].

A liga com 8,0% Mo apresentou-se monofásica, possivelmente a fase γ_s , cúbica centrada ordenada, de acordo com o que foi observado por Tangri, nestas composições [12].

3.4 Envelhecimento

Observou-se um aumento substancial na microdureza das amostras envelhecidas (Figuras 8a e 8b), atingindo um valor máximo após 16 horas de envelhecimento. Com este endurecimento, houve uma fragilização da liga, observada

através das trincas formadas durante a indentação das amostras, quando da realização dos testes de microdureza.

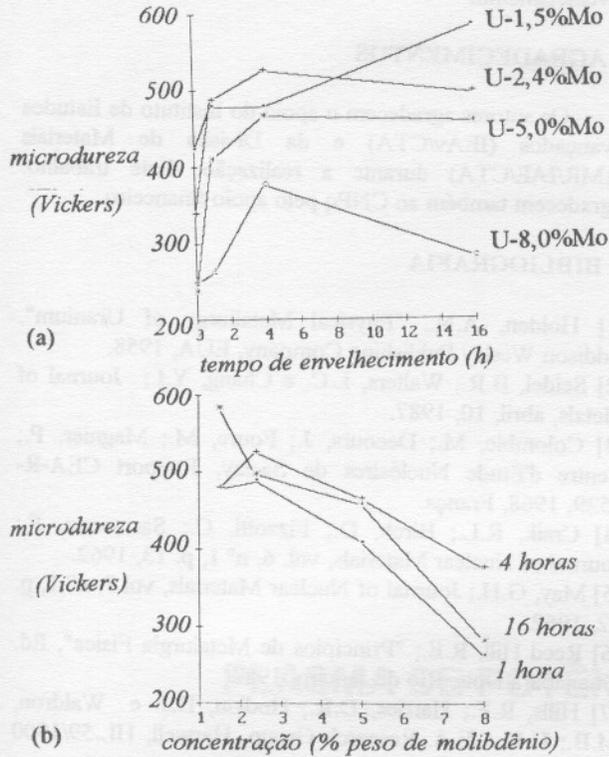


Figura 8: (a) Microdureza vs. tempo de envelhecimento
(b) Microdureza vs. concentração de molibdênio

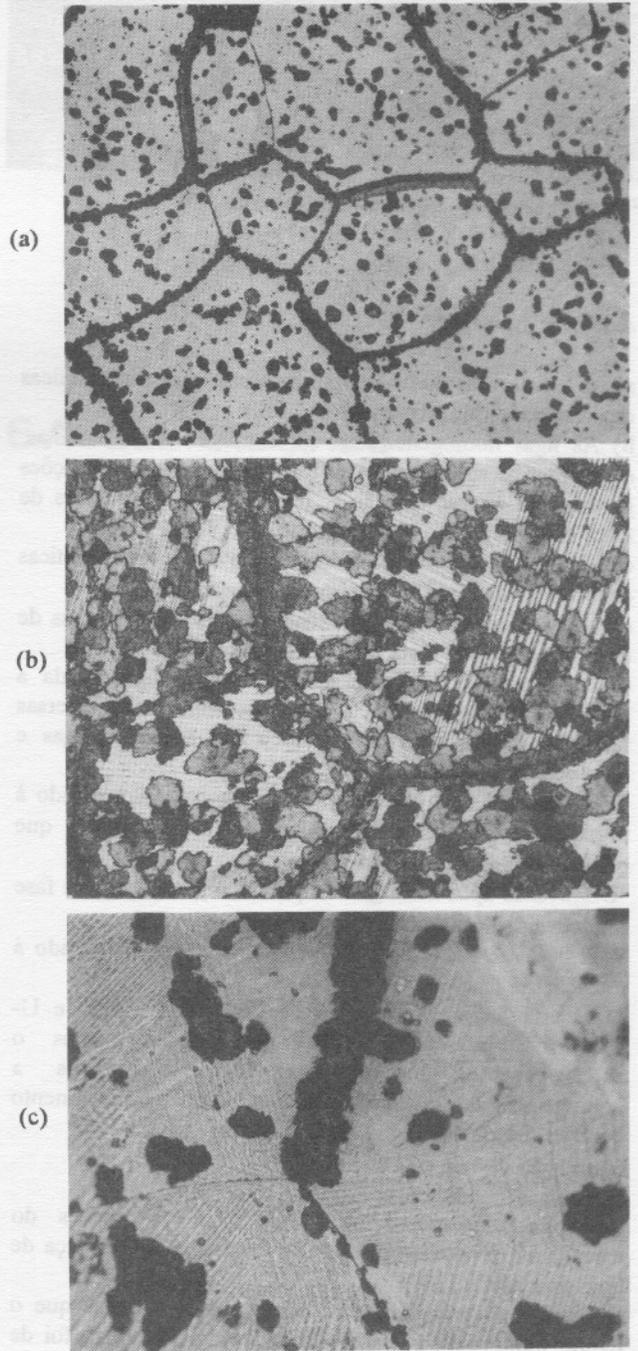
O endurecimento da liga deve-se à fina precipitação das fases α e γ' , em regiões de alta energia, bloqueando o movimento das discordâncias, como as atmosferas de Cottrell.

Nas micrografias da liga com 2,4% Mo (Figuras 9a a 9d) observou-se uma precipitação celular de duas fases distintas, α e γ' , que tem início a partir de contornos de grãos originais de γ , contornos de maclas e bandas de deslizamento.

A precipitação é homogênea por toda a amostra (Figura 9b). A precipitação intensifica-se com o tempo de envelhecimento, ocorrendo também um progressivo escurecimento das bandas da fase matriz, metaestável. Torna-se possível, graças a isto, observar a estrutura interna destas maclas, que contém sub-maclas dentro das mesmas. Observou-se um endurecimento substancial da liga, atingindo um valor máximo após quatro horas de envelhecimento, havendo um decréscimo após 16 horas (Figuras 8a e 8b). Este endurecimento é acompanhado de fragilização da amostra. A razão provável deste endurecimento está na formação de zonas de Guinier-Preston [4,17,18,19]. A interação entre zonas ricas em molibdênio e a matriz empobrecida, coerentes, resulta em um aumento das deformações elástica e plástica e, conseqüentemente, em endurecimento da liga. As zonas ricas em molibdênio perdem a coerência, transformando-se em fase γ (CCC) e, posteriormente, em γ' . A segunda etapa do envelhecimento envolve o crescimento de uma estrutura

semelhante à da troostita, no aço, que consiste de uma mistura de fases α e γ' a partir de contornos de grãos e maclas, e bandas de deslizamento. Este crescimento acarreta um amolecimento da liga. Nesta etapa de decréscimo da dureza ocorre o fenômeno de super-envelhecimento.

As ligas com 2,4%, 5,0% e 8,0% de molibdênio apresentaram um super-envelhecimento a partir de quatro horas de envelhecimento, a 400°C. A liga com 1,5% de molibdênio não apresentou super-envelhecimento, com valor máximo após 16 horas de envelhecimento.



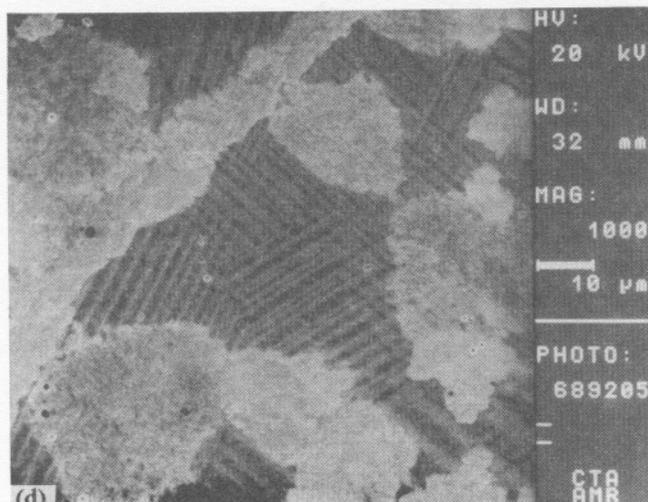


Figura 9: Ligas U-2,4%Mo envelhecidas
(a) 100X, (b) 500X, (c) 200X,
(d) MEV, 1000X

4. CONCLUSÕES

a) As ligas brutas de fusão apresentaram fases martensíticas devido ao rápido resfriamento.

b) As ligas homogeneizadas apresentaram fases distintas, resultantes de resfriamento ao forno, propiciando condições para que ocorresse difusão e, portanto, transformações de fases com nucleação e crescimento.

c) As ligas temperadas apresentaram fases martensíticas decorrentes do rápido resfriamento a partir da fase γ .

d) As ligas envelhecidas apresentaram fases decorrentes de decomposição das fases martensíticas.

e) Uma possível isotropia microestrutural, considerada a partir da matriz sobre a qual se decompõem as diversas fases ou matriz contínua, ocorreu nas seguintes ligas e tratamentos térmicos:

-U-1,5%Mo e U-2,4%Mo após homogeneização, devido à precipitação de α e γ' em matriz isotrópica, γ , que posteriormente transforma-se em γ' ;

-U-5,0%Mo após homogeneização e têmpera, devido à fase martensítica derivada de γ , e

-U-8,0%Mo após todos os tratamentos térmicos, devido à retenção da fase γ .

e) O endurecimento ocorreu nas ligas U-1,5%Mo e U-2,4%Mo brutas de fusão, principalmente após o envelhecimento, e na liga U-5,0%Mo após a homogeneização e envelhecimento. Este endurecimento ocorreu devido aos seguintes fatores:

-formação da fase α_a , acicular;

-precipitação celular das fases α e γ' , e

-precipitação coerente das fases α e γ' (através do mecanismo proposto por Guinier-Preston, à semelhança de ligas tipo Al-Cu [19]).

f) Quanto ao tempo de envelhecimento, conclui-se que o tempo ótimo para o valor máximo de microdureza foi de quatro horas para quase todas as ligas (2,4%, 5,0% e 8,0% de molibdênio), com posterior super-envelhecimento,

exceto para a liga U-1,5%Mo, cujo valor máximo de microdureza foi alcançado após 16 horas de envelhecimento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do Instituto de Estudos Avançados (IEAv/CTA) e da Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA) durante a realização deste trabalho. Agradecem também ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Holden, A.N., "Physical Metallurgy of Uranium", Addison Wesley Publishing Company, EUA, 1958.
- [2] Seidel, B.R.; Walters, L.C. e Chang, Y.I.; Journal of Metals, abril, 10, 1987.
- [3] Colombie, M.; Decours, J.; Foure, M.; Magnier, P.; Centre d'Étude Nucléaires de Saclay, Rapport CEA-R-3529, 1968, França.
- [4] Craik, R.L.; Birch, D.; Fizzotti, C.; Sarraceno, F.; Journal of Nuclear Materials, vol. 6, n° 1, p. 13, 1962.
- [5] May, G.H.; Journal of Nuclear Materials, vol.7, n° 1, p. 72, 1962.
- [6] Reed Hill, R.E.; "Princípios de Metalurgia Física", Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.
- [7] Hills, R.F.; Harries, D.R.; Hodkin, D.J. e Waldron, M.B.; U.K.A.E.A. Research Group, Harwell, HL.59/1900 (SC 10), 1959.
- [8] Cabane, G. e Donzé, G.; Journal of Nuclear Materials, vol. 1, p. 364, 1959.
- [9] Correa, A.J.; West, D.R.F. e Ball, J.G.; Journal of Nuclear Energy, vol. 7, p. 189, 1958.
- [10] Hills, R.F.; Butcher, R.R. e Heywood, J.A.; Journal of the Less Common Metals, vol. 3, p. 155, 1961.
- [11] Dotan, A.L. e Moura Neto, C.; IEAv/RI 009/92.
- [12] Tangri, K. e Williams, G.I.; Journal of Nuclear Materials, vol. 4, n° 2, p. 226, 1961.
- [13] Lehmann, M. e Hill, R.F.; Journal of Nuclear Materials, vol. 2, n° 3, p. 261, 1960.
- [14] Saller, H.A.; Rough, F.A.; Vaughan, D.A.; Batelle Memorial Institute, W-7405, Ohio, eua, 1951.
- [15] Bowman, F.E.; Advances in Nuclear Engineering, vol. 2, parte 2, p. 194, Pergamon Press, 1957.
- [16] Cahn, R.W.; Acta Metallurgica, vol. 6, p. 49, 1953.
- [17] Eckelmeyer, K.H.; Physical Metallurgy of Uranium, J. Burke et alli, Brook Hill Publishing Company, p. 463, EUA, 1976.
- [18] Drolet, J.P.; Erickson, W.H. e Tardiff, H.P.; Physical Metallurgy of Uranium, J. Burke et alli, Brook Hill Publishing Company, p. 189, EUA, 1976.
- [19] Dupont, G. e Dubé, A.; Centre de Recherches pour la Defence, Canadá, DREV-Report-621/70, 1970.