

ANA L. E. GODOY

C. T. DE FREITAS

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049 - Cidade Universitária

RESUMO

Apresentam-se resultados experimentais referentes às cinéticas de retração dimensional e de crescimento de grão para microesferas obtidas através de géis. As retrações podem ser descritas com precisão da ordem de 8% por meio de equações de Gompertz modificadas. Demonstra-se por meio de análise de diferenças finitas que tais equações correspondem a desvios ( 3% em média ) relativos aos valores experimentais menores que os obtidos usando modelos exponenciais simples. Aspectos microestruturais relevantes são evidenciados por ceramografia ótica e eletrônica. Densidades de 98% do valor teórico são atingidas em tempos e temperaturas substancialmente inferiores aqueles correspondentes à cerâmicas compactadas a partir de pós.

ABSTRACT

Shrinkage and grain growth kinetics data are presented for microspheres produced from gels. The diametral variations may be described with an accuracy of the order of 8% by means of modified Gompertz equations. Using finite differences analysis it was shown that those equations correspond to deviations (average 3%) relative to the experimental values smaller than those obtained using simple exponential models. Relevant microstructural aspects are attested by optical and electron ceramography. Densities of the order of 98% of the theoretical value are reached in times and temperatures substantially smaller than those corresponding to ceramics formed from powder.

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis nucleares podem ser classificados, segundo seu estado de agregação, em líquidos e sólidos.

Os combustíveis líquidos, geralmente empregados em reatores homogêneos, podem se apresentar sob a forma de soluções aquosas de sais de urânio, metais líquidos, misturas de sais fundidos ou ainda suspensões de partículas finas em água (1).

Os combustíveis sólidos, geralmente empregados em reatores heterogêneos, são utilizados na forma de metais e ligas, na forma cerâmica ou ainda como cermet. Os combustíveis compostos de metais puros e ligas são utilizados em alguns reatores de pesquisas, em reatores de potência refrigerados a gás e em reatores rápidos regeneradores. Os combustíveis tipo cermet são utilizados em reatores MTR (Materials Testing Reactor) e em reatores de alto fluxo. Os combustíveis cerâmicos se apresentam geralmente como óxidos e carbonetos e são utilizados, na forma de pastilhas sinterizadas, em reatores refrigerados a água leve (PWR e BWR), em reatores refrigerados a água pesada (CANDU) e em reatores rápidos regeneradores. Uma outra variante de combustíveis cerâmicos é utilizada na forma de microesferas em reatores de altas temperaturas (1).

As microesferas de óxidos nucleares tem tido uso na tecnologia de combustíveis nucleares. A sua aplicação principal é como microesferas revestidas, as quais constituem o combustível dos reatores HTGR (High Temperature Gas-Cooled Reactor), ou seja, reatores de alta temperatura refrigerados a gás.

As microesferas revestidas são pequenas esferas com diâmetro na faixa de 100 a 1000  $\mu\text{m}$  (2). O cerne combustível é normalmente constituído de um carboneto ou óxido de urânio, tório ou plutônio, com vários graus de enriquecimento (3). Como revestimento destas microesferas usa-se geralmente carbono pirolítico e carboneto de silício. O revestimento protege o cerne contra os efeitos da ação do refrigerante gasoso, tais como reações químicas, além de diminuir as possibilidades de fuga de produtos de fissão para o fluido refrigerante.

A fabricação das microesferas revestidas envolve duas fases distintas (4): a produção do cerne e a disposição das camadas de carbono pirolítico e de carboneto de silício. A produção do cerne combustível pode se dar por meio de vários processos, obtendo-se a densidade desejada. Basicamente os cernes podem ser produzidos por técnicas de metalurgia do pó ou por processos químicos por

via úmida. Os processos químicos por via úmida (5), normalmente os mais utilizados, podem ser subdivididos em: processo sol-gel, processo de precipitação do gel, processo WAR-Weak Acid Resin e processo hidrolítico. As principais etapas de produção de microesferas de  $UO_2$  e de  $U_3O_8$  são sumarizadas no fluxograma da figura 1.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a cinética de sinterização das microesferas. A cinética de sinterização é determinada por meio de medidas de retração diametral in situ utilizando-se um estágio quente acoplado a um microscópio ótico. Além da retração, estudou-se também a densificação e o crescimento de grão do material em função do tempo e da temperatura. A utilização do estágio quente permitiu ainda acompanhar as mudanças do aspecto visual (cor e ocorrência de trincas) durante os tratamentos térmicos. Deve-se ainda mencionar que a sinterização de microesferas de  $U_3O_8$  é pouco estudada.

Várias técnicas complementares foram utilizadas: difração de raios-X, termogravimetria, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Material

Como o material de partida foram utilizadas microesferas de diuranato de amônio (DUA) produzidas pelo processo hidrolítico no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP. Foram determinados os teores de cerca de 20 impurezas, cuja soma total é menor que 500 ppm.

### 2.2. Métodos

#### Difração de raios-X

A identificação das fases presentes após cada tratamento térmico foi feita com auxílio de difração de raios-X utilizando-se o método do pó. Quando havia quantidade maior de amostra disponível utilizou-se um difratômetro Rigaku Denki modelo SG-7. Quando se dispunha de pequena quantidade de amostra utilizou-se uma câmara de Debye-Scherrer. Nos dois casos as microesferas foram trituradas em almofariz antes da análise.

#### Termogravimetria

As microesferas de DUA foram submetidas à análise termogravimétrica simples e à análise termogravimétrica derivada até  $850^{\circ}C$ , com uma velocidade de  $5^{\circ}C/min$ .

## Microscopia ótica in situ (estágio quente)

A calcinação e a sinterização das microesferas foram acompanhadas até  $1200^{\circ}\text{C}$  com um estágio quente acoplado a um microscópio ótico Leitz, conforme ilustra a figura 2. A velocidade de aquecimento foi  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e a de resfriamento foi  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A evolução da retração diametral das microesferas durante os processos de calcinação e de sinterização foi acompanhada com auxílio de uma ocular Leitz com retículo controlado por micrômetro. A partir das medidas de retração foram determinadas as densidades. Foi feita uma curva de calibração de temperaturas utilizando-se o ponto de fusão das seguintes substâncias puras: In ( $156,6^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{LiNO}_3$  ( $250^{\circ}\text{C}$ ), Cd ( $321,1^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $398^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $594,8^{\circ}\text{C}$ ), KCl ( $770^{\circ}\text{C}$ ), Ag ( $961,9^{\circ}\text{C}$ ), Au ( $1064,4^{\circ}\text{C}$ ).

## Microscopia eletrônica de varredura

Para determinação do tamanho de grão das amostras após sinterização foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização do material

Inicialmente as microesferas utilizadas como material de partida foram analisadas por difração de raios-X, confirmando-se tratar de DUA, conforme mostra a tabela I.

Os resultados de termogravimetria são apresentados na figura 3. Para a termogravimetria as microesferas não foram submetidas previamente ao processo de secagem, podendo-se observar inclusive, um pico relativamente grande entre  $20^{\circ}\text{C}$  e  $95^{\circ}\text{C}$ , indicando que houve liberação da água livre absorvida pelo material. A microesfera muda, neste caso, da cor amarelo vivo para amarelo escuro. Entre  $95^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$  nota-se a ocorrência de um pico menor, que corresponde à liberação de água de cristalização. Devido a esta transformação a microesfera muda da cor amarelo escuro para a coloração alaranjada. Na faixa de  $200^{\circ}\text{C}$  a  $310^{\circ}\text{C}$  ocorre a decomposição do nitrato de amônio ocluído, com a liberação de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ . A cerca de  $300^{\circ}\text{C}$ , ao ar, o diuranato de amônio decompõe-se em  $\text{UO}_3$  e a microesfera torna-se marrom clara. Entre  $310^{\circ}\text{C}$  e  $420^{\circ}\text{C}$  ocorre uma pequena perda de massa devido à liberação de resíduos de amônia retidos no  $\text{UO}_3$ . Entre  $420^{\circ}\text{C}$  e  $520^{\circ}\text{C}$  não foi observada variação de massa, indicando a presença de fase estável, que corresponde ao  $\text{UO}_3$  ou a uma mistura de óxidos. A microesfera apresenta colo

ração marrom escura nesta etapa. Observou-se entre 520°C e 600°C, um pico relativamente grande que está associado com a decomposição do  $UO_3$  a  $U_3O_8$  com liberação de oxigênio. A partir de 600°C a microesfera é preta e é constituída de  $U_3O_8$ , conforme mostram os resultados de difração de raios-X na tabela II.

### 3.2. Cinética de Sinterização de Microesferas de $U_3O_8$

Antes das medidas de retração as microesferas de DUA foram secas em um forno resistivo tubular a temperatura de 130°C por 3 horas sob vácuo fino de  $10^{-1}$  Torr. Esta secagem prévia foi necessária para minimizar a ruptura<sup>(6)</sup> das microesferas durante o estágio de calcinação.

A figura 4 apresenta curvas típicas da evolução da retração diametral em função do tempo, durante o processo de calcinação do DUA e sinterização do  $U_3O_8$  para as temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. Sinterização isotérmica desenvolvida em 3 horas. Essas curvas foram ajustadas para os pontos experimentais plotados com o auxílio do SAS ("Statistical Analysis Systems").

Pode-se observar nas curvas da figura 4 que a inclinação no início é bem acentuada pois a retração é devida à calcinação e posteriormente apresenta um comportamento assintótico, tendendo para um valor máximo inferior aquele correspondente à densidade teórica do  $U_3O_8$  (D.T. = 8,39 g/cm<sup>3</sup>). Nota-se também que quanto maior a temperatura maior a retração observada, ou seja, para 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C observa-se respectivamente retrações máximas de aproximadamente 20%, 23%, 31% e 35%.

A figura 5 apresenta as curvas de sinterização das microesferas de  $U_3O_8$  para um tempo igual a 3 horas, podendo-se observar que para as temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C as retrações máximas são de aproximadamente 4%, 5,5%, 6,5% e 7,5%.

Com o objetivo de referir os valores de densidades a um único valor de densidade inicial no tempo inicial  $t = 0$ , foi feita uma correção  $\Delta t$  para a origem das curvas, que podem ser observadas na figura 6. O tempo para o qual as densidades seriam iguais foi calculado pela expressão:

$$\Delta t = \frac{\log \left\{ 1 - \frac{\log \left[ 1 - \frac{100}{R_L} \left( 1 - \frac{1,2407 \times 10^4}{D_{IT}} \left( \frac{m_T}{\rho_{IREF}} \right)^{1/3} \right) \right]}{\log (k_3)_T} \right\}}{\log (k_4)_T} \quad (A)$$

sendo  $m_T$  a massa (grama) final da amostra na temperatura  $T$ ,  $\rho_{IREF}$  a densidade de referência correspondente a origem dos tempos para a menor temperatura  $T$ ,  $D_{IT}$  o diâmetro da amostra ao se atingir a temperatura  $T$ ,  $R_L$  a retração limite e as constantes  $k_3$  e  $k_4$  provenientes das equações utilizadas para o ajuste das curvas de retração. Observa-se nessa figura que as densidades finais ultrapassam 90% D.T. somente para a temperatura de 1200°C e tempos superiores a 80 minutos. A observação dessas curvas demonstra que há superposição das mesmas para os estágios iniciais de sinterização. Mediante o uso de algoritmo apresentado por Davis<sup>(7)</sup> derivou-se parâmetros baseando-se na equação de Gompertz modificada:

$$\rho = \rho_0 + k_1 (k_2)^{k_3 t} \quad (B)$$

sendo  $\rho$  em % D.T.,  $\rho_0 = 55,20\%$  D.T. para  $t_{m\acute{a}x} = 3$  horas.

A tabela III apresenta os valores das constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  para as equações de Gompertz. Calculou-se os valores de  $\Delta t$  que eliminassem a incongruência mencionada utilizando-se a expressão:

$$\Delta t = \frac{\log \left( \frac{\rho_L - \rho_R}{\rho_L - \rho_0} \right) \sum t}{n \log (\rho_L - \rho_0) - \sum \log (\rho_L - \rho)} \quad (C)$$

sendo  $\rho_0$  a densidade inicial,  $\rho_L$  a densidade limite de  $\rho_R$  a densidade comum de referência. Observa-se na figura 7 as curvas corrigidas, envolvendo uma translação das curvas que constam da figura 7 na direção do eixo das ordenadas. Pode-se atingir densidades de aproximadamente 95% D.T. por sinterização isotérmica a 1200°C para tempos da ordem de 90 minutos. Este resultado tem importância tecnológica para a produção de partículas de  $U_3O_8$  com alta densidade (~95% D.T.) necessárias, por exemplo, na produção de dispersões  $U_3O_8 + Al$  utilizados na compactação de núcleos destinados a combustíveis tipo placa.

### 3.3. Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 8 e 9 pode-se observar algumas micrografias obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, utilizadas nas medidas de tamanho médio de grão. Os diâmetros médios encontrados para as microesferas sinterizadas, determinados pelo método de Heyn<sup>(8)</sup>, foram respectivamente  $0,2 \pm 0,1 \mu m$ ,  $0,4 \pm 0,3 \mu m$ ,  $1,7 \pm 0,1 \mu m$  e  $2,3 \pm 0,3 \mu m$ , para 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. Estes resultados estão apresentados na figura 10.

As micrografias eletrônicas correspondentes a 900°C e 1000°C mostram considerável porosidade intergranular. As microestruturas correspondentes a 1100°C e 1200°C (figuras 8 e 9) são homogêneas, não tendo sido observadas porosidades intergranulares apreciáveis.

A evolução do tamanho de grão G com a temperatura apresentada na figura 10, pode ser descrita por uma equação da forma  $G = A e^{Q/RT}$  onde Q é a energia de ativação aparente em k cal/mol. A equação, uma vez determinados os coeficientes pelo método dos mínimos quadrados é a seguinte:

$$\log G = - (6000 \pm 1000) \frac{1}{T} + (4,8 \pm 0,8)$$

#### 4. CONCLUSÕES

1. As medidas de retração em estágio quente acoplado a microscópio ótico permitiram a observação constante do aspecto visual das amostras, podendo-se constatar, por exemplo, o aparecimento de trincas e mudanças de cor durante o processo de calcinação.
2. Termogravimetria das microesferas utilizadas como material de partida demonstrou que há perda considerável de água até 200°C, liberação acentuada de oxigênio a 570°C, estando o material reduzido a  $U_3O_8$  a 600°C.
3. A técnica utilizada no estudo da cinética de sinterização de microesferas de  $U_3O_8$  mostrou-se satisfatória para a determinação de fórmulas semi-empíricas descritivas da densificação em função do tempo, com desvios em relação aos dados experimentais de 1 a 2%.
4. Para o intervalo de temperaturas 900°C-1200°C e tempos de até 3 horas, os valores das constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  para a equação de Gompertz modificada são os seguintes:

T °C	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	Validade
900	7,64	0,1410	0,9258	t ≥ 0 min
1000	11,87	0,08529	0,9416	t ≥ 2 min
1100	22,94	0,2288	0,9718	t ≥ 17 min
1200	40,38	0,2906	0,9701	t ≥ 23 min

5. Densidades de aproximadamente 95% D.T: foram alcançadas a 1200°C para tempos da ordem de 90 minutos.

6. A evolução do tamanho de grão com a temperatura satisfaz a relação:

$$\log G = - (6000 \pm 1000) \frac{1}{T} + (4,8 \pm 0,8)$$

#### REFERÊNCIAS

- (1) Kummer, K. - "Werkstoffe der Kerntechnik", p.32, Editora G. Braun, Karlsruhe, 1967.
- (2) Förthman, R. - The KFA hydrolysis process: lecture held at IPEN, SP, 30 Oct - 9 Nov., 1979 (separata)
- (3) Gulden, T.D. e Nickel, H. - Preface - coated particle fuels - Nucl. Technol. 35, 206, (1977).
- (4) Nickel, H. e Gulden T.D. - Concluding remarks: coated particle fuels - Nucl. Technol. 35, 567, (1977).
- (5) Santos, W.R. - "Preparação de microesferas de alumina por processo hidrolítico. Aplicação como trocador inorgânico em cromatografia de coluna", SP, (1981). Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- (6) Freitas, C.T. - "Uranium dioxide sintering kinetics and mechanisms under controlled oxygen potentials", (1977). (Thesis, Univ. Illinois). (IEA-DT-141).

(7) Davis, D.S. - "Empirical equations and nomography", 57, McGraw-Hill, New York, 1943.

(8) American Society For Testing and Materials. Standard methods for estimating the average grain size of metals. (ANSI/ASTM E 112-77). In: 1979 Annual book of ASTM standards. Part II: Metallography: upon destructive testing, p.205.

TABELA I - Dados utilizados na identificação do DUA.

DUA		Parâmetros de rede			
		Calculados		JCPDS nº 181433	
		$a = 14,07 \text{ \AA}$ $c = 14,60 \text{ \AA}$		$a = 14,087 \text{ \AA}$ $c = 14,494 \text{ \AA}$	
2	$d_{\text{exp}}$	$d_{\text{ajust}}$	$d_{\text{JCPDS}}$	$hkl_{\text{JCPDS}}$	$I_{\text{JCPDS}}$
12	7,37	7,30	7,24	002	100
25,33	3,51	3,52	3,52	220	60
28	3,18	3,17	3,17	222	70
35,33	2,54	2,53	2,525	224	20
39	2,21	2,30	2,31	420	4
41	2,20	2,20	2,20	351,422	4
44,66	2,03	2,03	2,031	600	10
46,33	1,96	1,96	1,96	602	10
51,66	1,77	1,77	1,77	604	6
53,66	1,71	1,71	1,71	442	4
55,66	1,65	1,65	1,65	622	4

$d_{\text{exp}}$  - esp. int. calculados a partir do difratograma

$d_{\text{ajust}}$  - esp. int. ajustados por programa

$d_{\text{JCPDS}}$  - esp. int. extraídos do cartão JCPDS 18.1433

TABELA II - Dados utilizados na identificação do  $U_3O_8$ .

		Parâmetros de rede			
$U_3O_8$		Calculados		JCPDS 241172	
		a = 6,70	Å	a = 6,72	Å
		b = 11,91	Å	b = 11,91	Å
		c = 4,14	Å	c = 4,14	Å
2	$d_{exp}$	$d_{ajust}$	$d_{JCPDS}$	$hkl_{JCPDS}$	$I_{JCPDS}$
21,63	4,11	4,14	4,15	001	95
26,26	3,39	3,43	3,43	130	100
34,08	2,63	2,64	2,64	131	75
43,60	2,07	2,07	2,07	002	20
45,94	1,97	1,97	1,95	300	20
51,60	1,77	1,77	1,77	331	50
53,53	1,71	1,71	1,71	260	14
58,13	1,59	1,58	1,58	261	18

$d_{exp}$  - esp. int. calculado a partir do filme  
 $d_{ajust}$  - esp. int. ajustados por programa  
 $d_{JCPDS}$  - esp. int. extraídos do cartão 24-1172

TABELA III - Valores das constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  para as equações de Gompertz.

T (°C)	$k_1$	$k_2$	$k_3$	Validade
900	7,64	0,1410	0,9258	$t \geq 0$ min
1000	11,87	0,08529	0,9416	$t \geq 2$ min
1100	22,94	0,2288	0,9718	$t \geq 17$ min
1200	40,38	0,2906	0,9701	$t \geq 23$ min

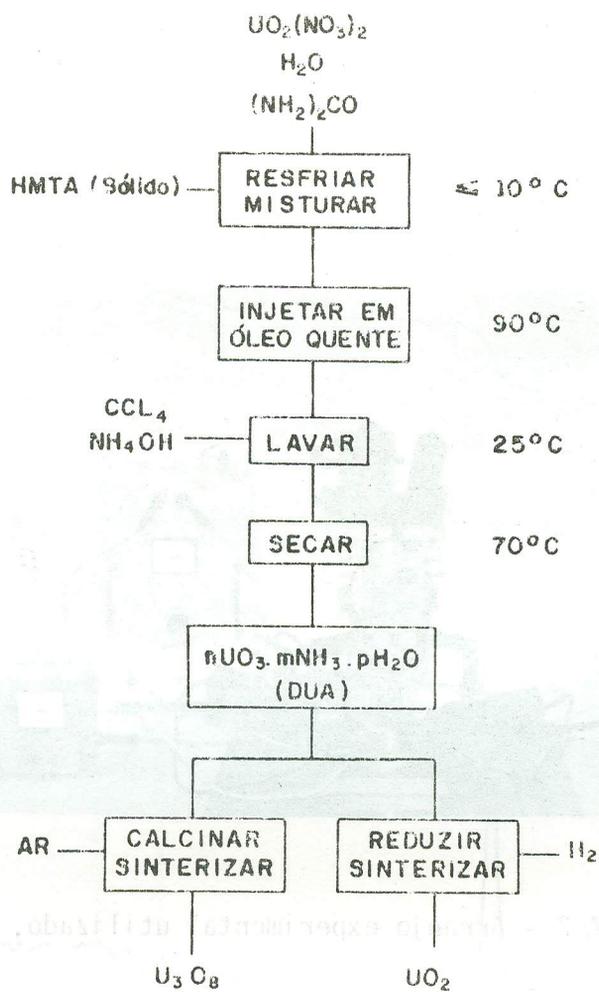


Figura 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO-H PARA FABRICAÇÃO DE MICROESFERAS DE  $UO_2$  e  $U_3O_8$

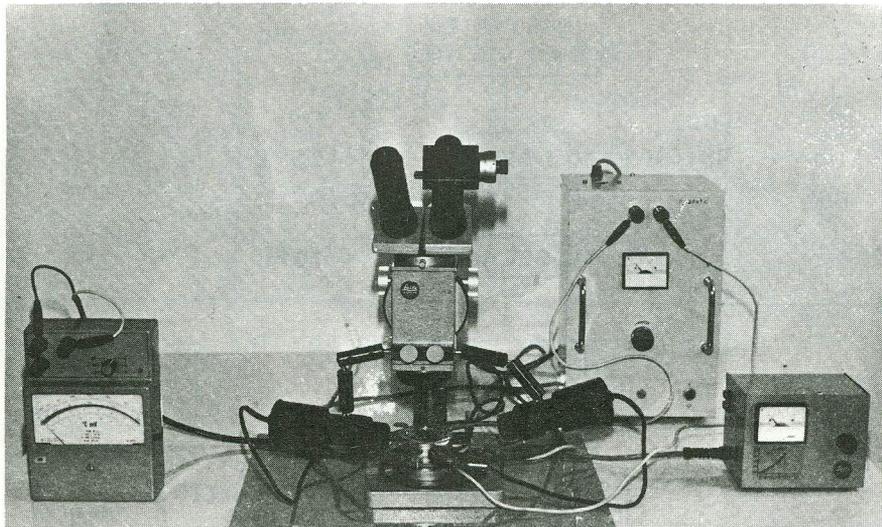


FIGURA 2 - Arreglo experimental utilizado.

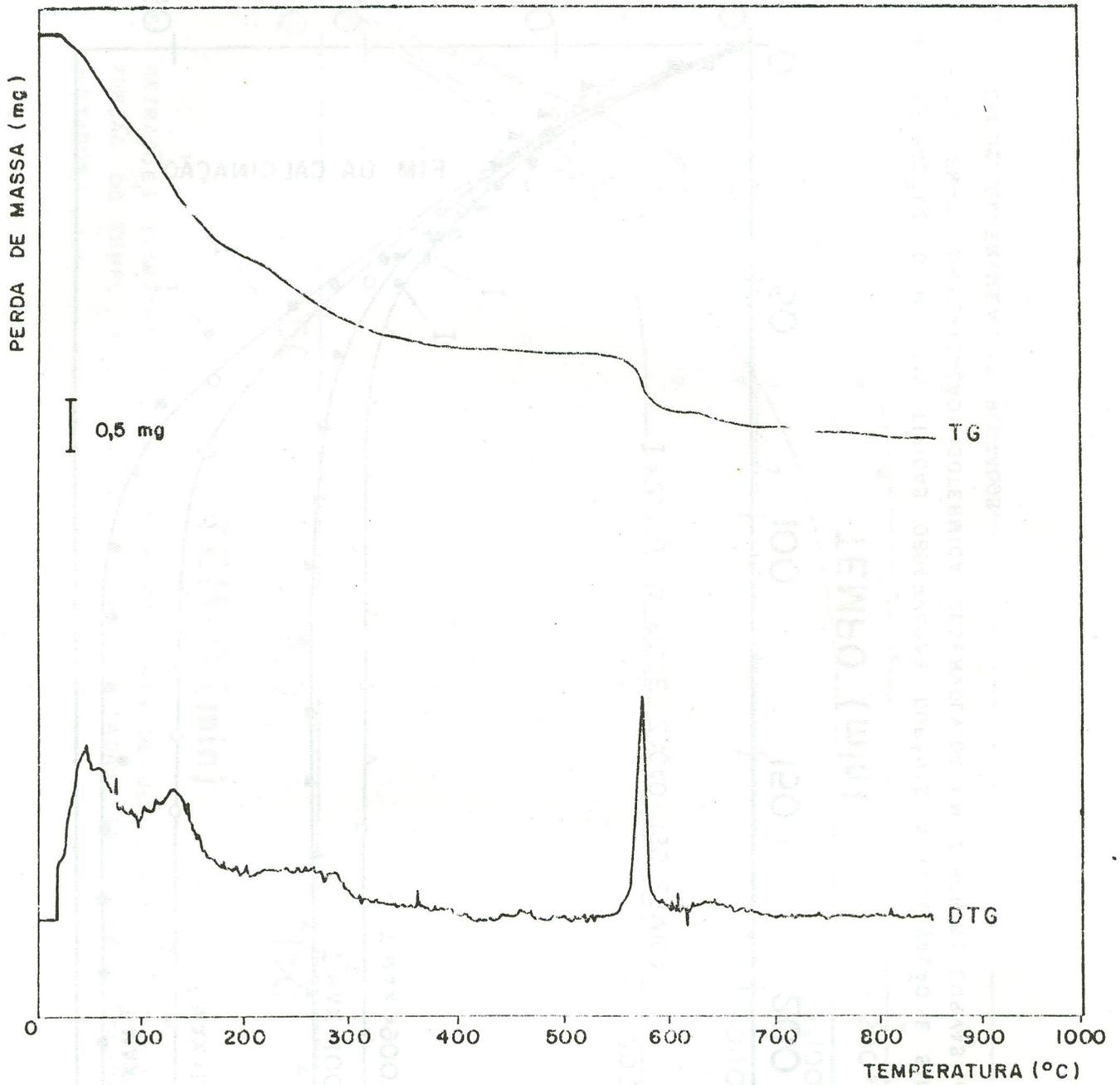


Figura 3 - CURVAS TG e DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO DIURANATO DE AMÔNIA.

# RETRAÇÃO DIAMETRAL (%)

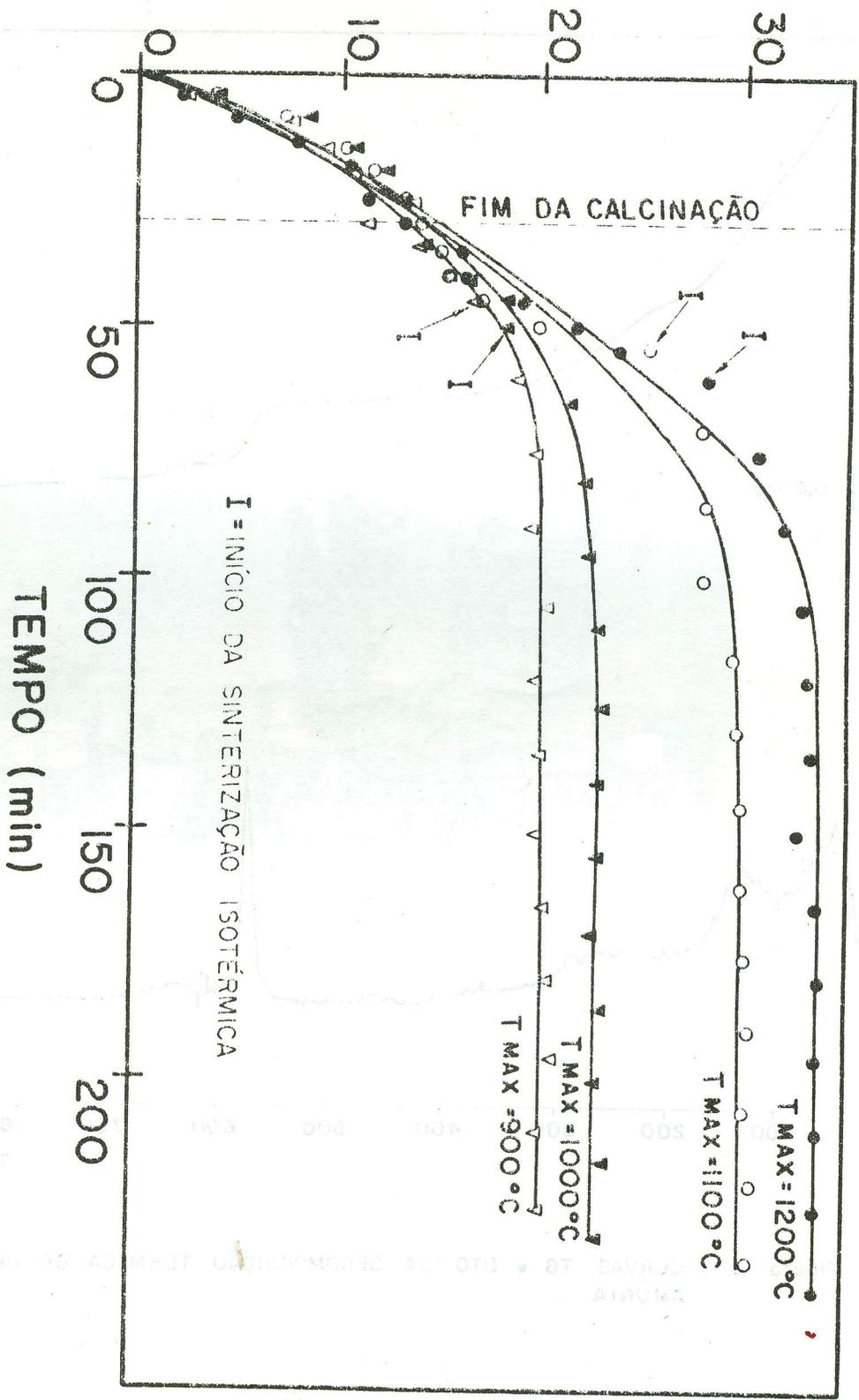


Figura 4 - RETRAÇÕES DIAMETRAIS TÍPICAS OBSERVADAS DURANTE A CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO. SINTERIZAÇÃO ISOTÉRMICA DESENVOLVIDA EM 3 HORAS; CURVAS AJUSTADAS PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS PLOTADOS.

# RETRAÇÃO DIAMETRAL (%)

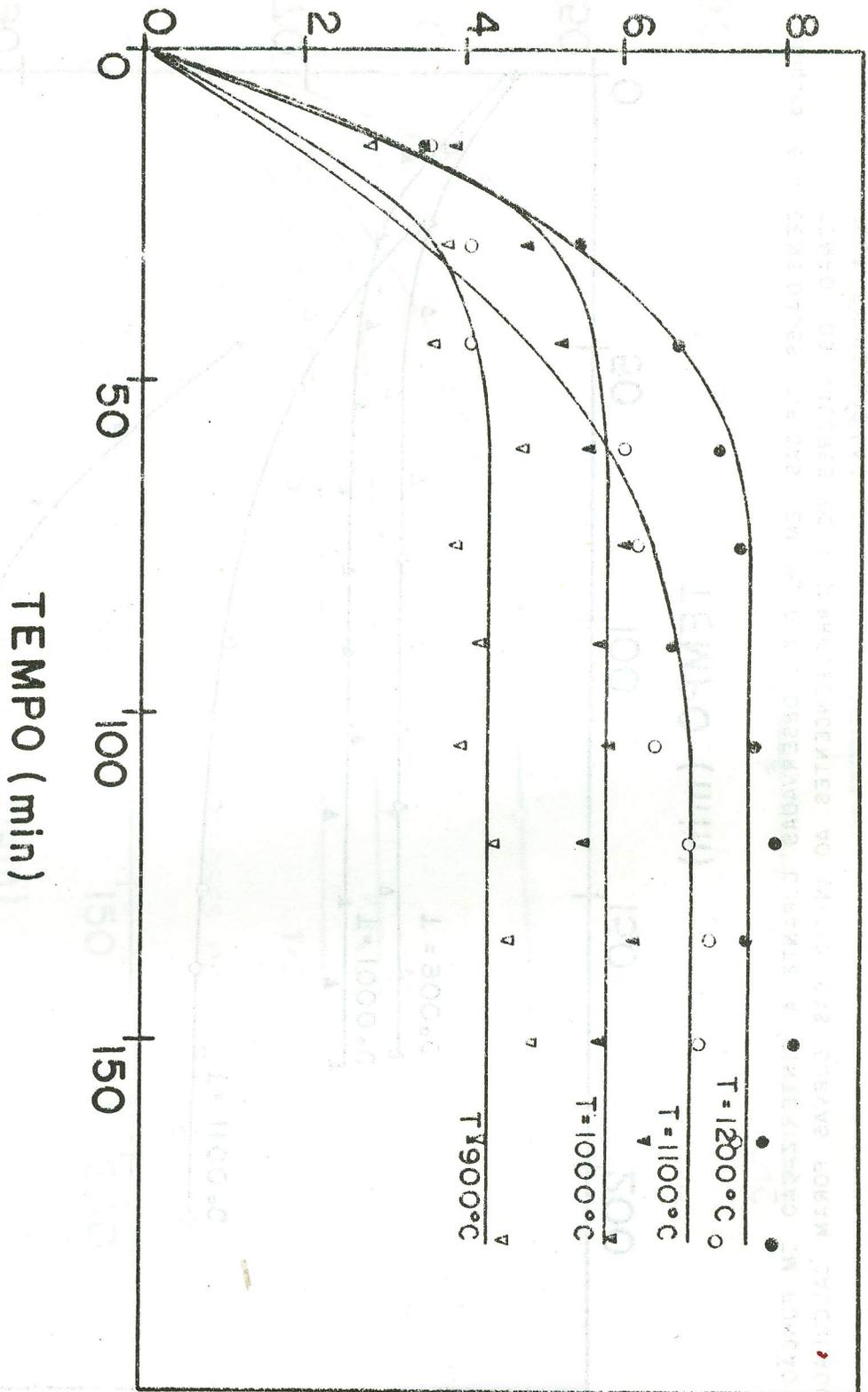


FIGURA 5 - RETRAÇÕES DIAMETRAIS TÍPICAS DE MICROESFERAS DE  $U_3O_8$  DURANTE SINTERIZAÇÃO ISOTÉRMICA, EM FUNÇÃO DO TEMPO, ATÉ 3 HORAS; CURVAS AJUSTADAS (SAS) PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS PLOTADOS.

% DENSIDADE TEÓRICA

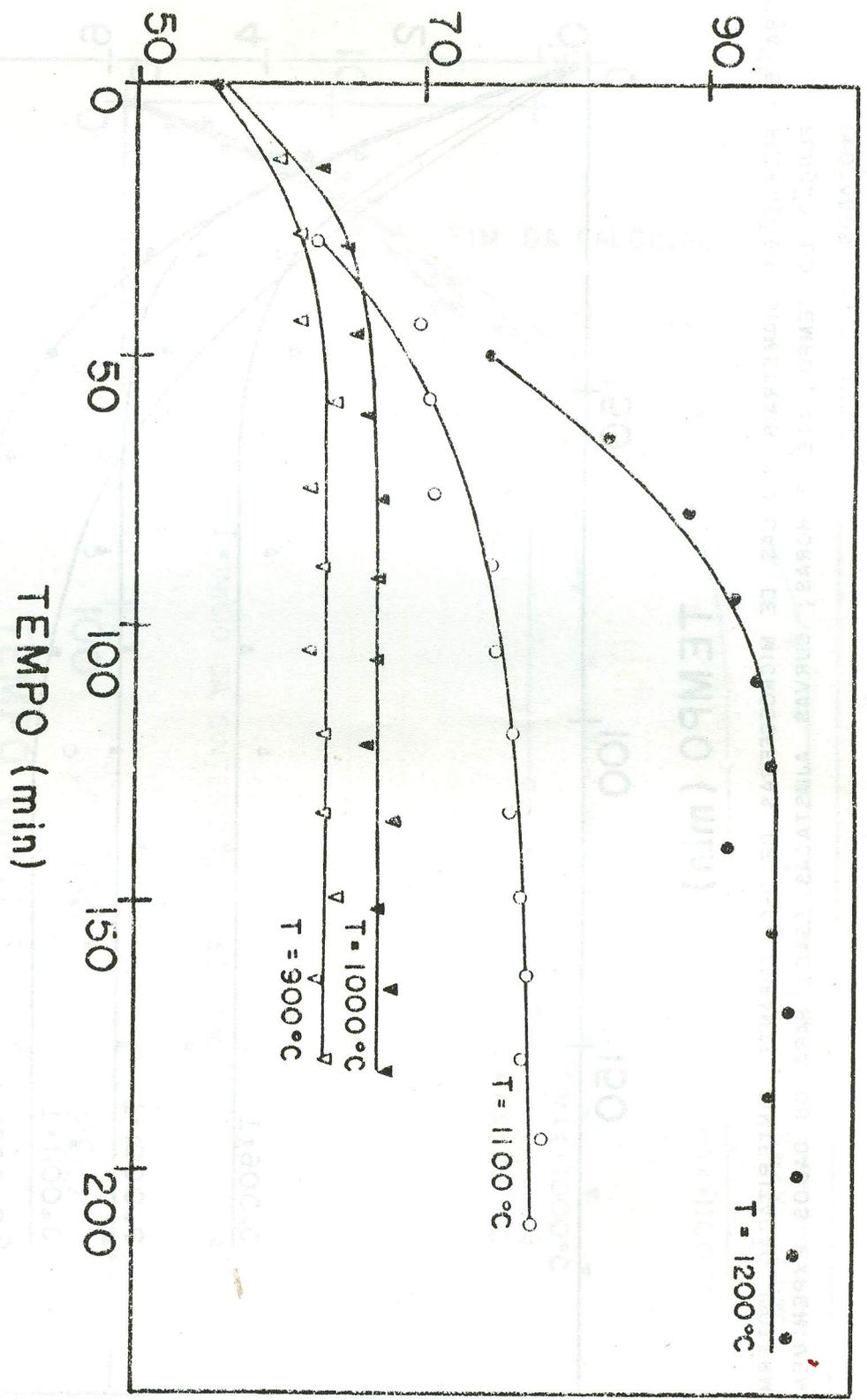


Figura 6 - DENSIDADES TÍPICAS, EM % D.T., OBSERVADAS DURANTE A SINTERIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO. OS VALORES DE T CORRESPONDENTES AO INÍCIO DAS CURVAS FORAM CALCULADOS PELA EXPRESSÃO (A).

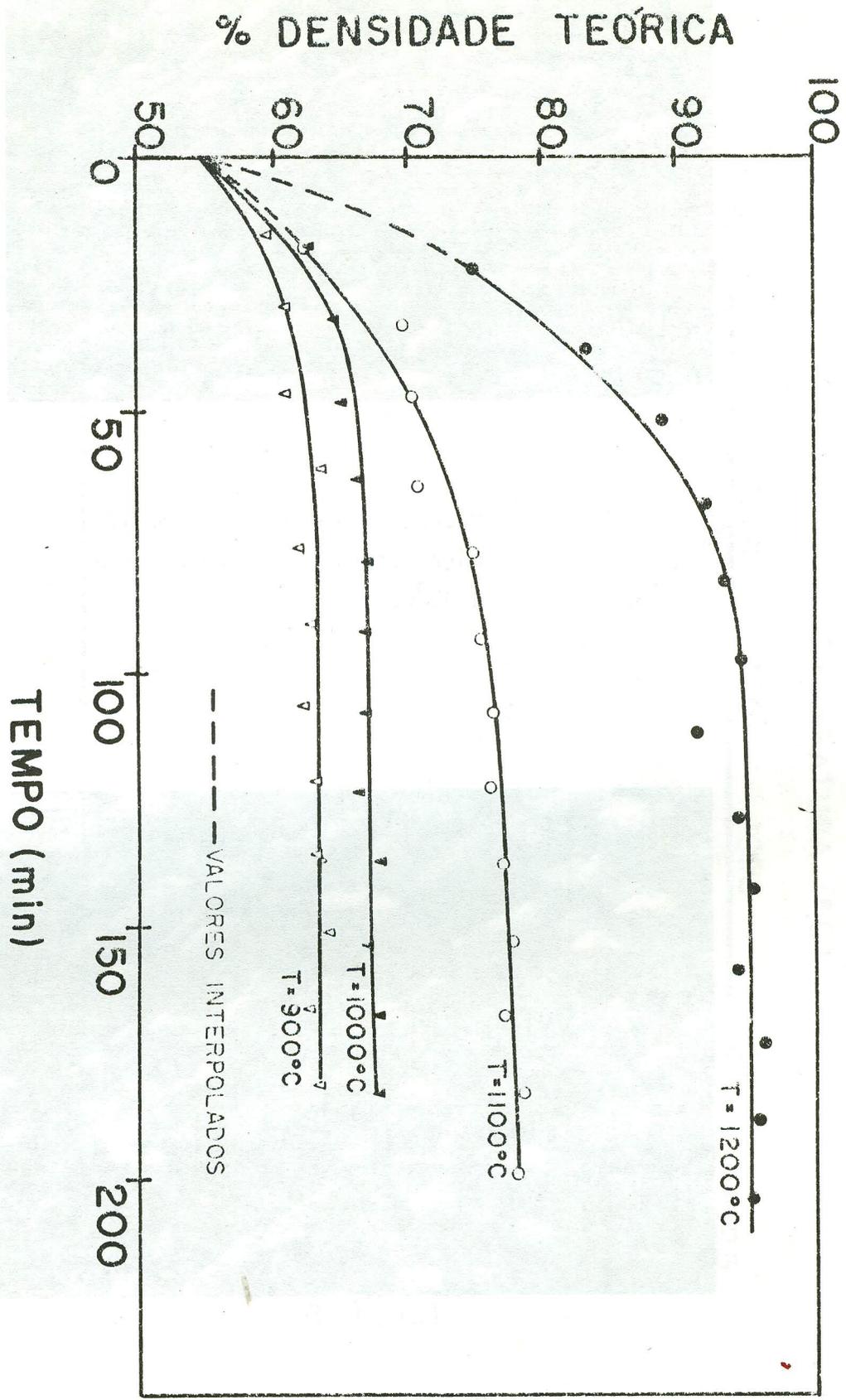


Figura 7 - DENSIDADES TÍPICAS, EM % D.T., OBSERVADAS DURANTE A SINTERIZAÇÃO, EM FUNÇÃO DO TEMPO. OS VALORES DE  $\uparrow$  CORRESPONDENTES AO INÍCIO DAS CURVAS (APÓS OS VALORES INTERPOLADOS NA FIGURA), FORAM OBTIDOS APLICANDO A EXPRESSÃO (C).

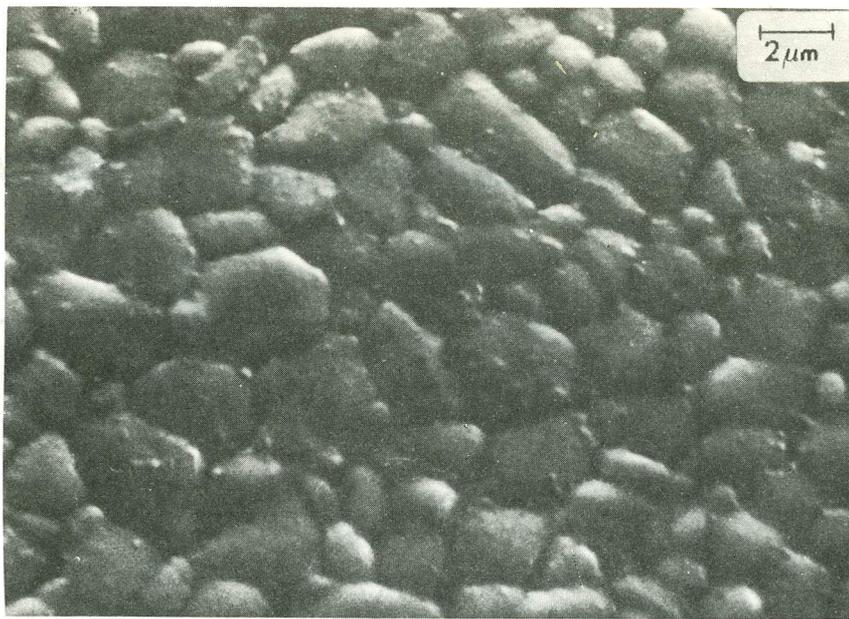


FIGURA 8 - Micrografia eletrônica de uma microesfera sinterizada a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

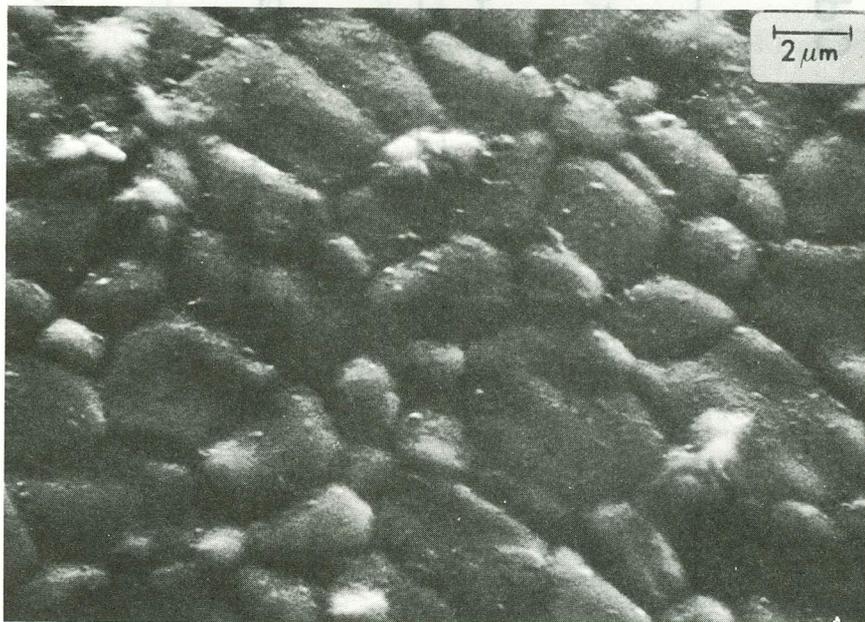


FIGURA 9 - Micrografia eletrônica de uma microesfera sinterizada a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

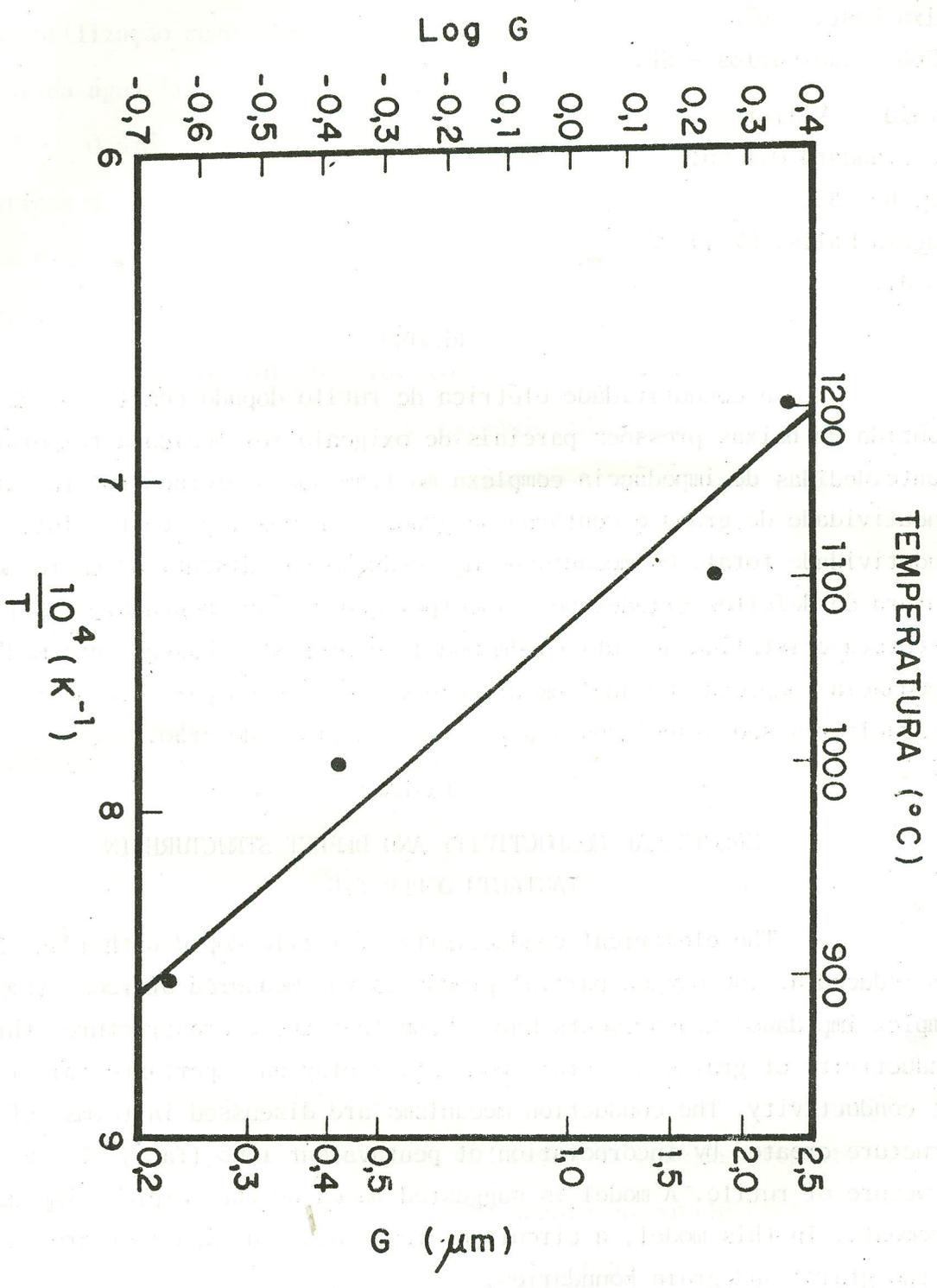


Figura 10 - DIÂMETROS MÉDIOS DOS GRÃOS DE MICROESFERAS SINTERIZADAS A 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C.