

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E FORMAÇÃO  
DE SOLUÇÃO SÓLIDA (Th, U) O<sub>2</sub>**

**ROBERTO TOMASI**

**Dissertação apresentada ao Instituto de  
Energia Atômica como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
"Mestre - Área Reactores Nucleares de  
Potência e Tecnologia do Combustível  
Nuclear".**

**Orientador: Clauer Trench de Freitas**

**São Paulo  
1979**

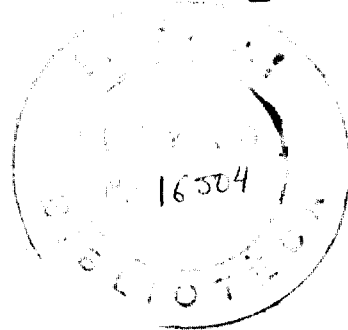
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE  
SOLUÇÃO SÓLIDA (Th, U) O<sub>2</sub>.

ROBERTO TOMASI

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Energia Atômica  
como parte dos requisitos  
para obtenção do grau  
de "Mestre - Área Reatores  
Nucleares de Potência e Tecnologia  
do Combustível Nuclear".

ORIENTADOR: DR. CLAUER TRENCH DE FREITAS



São Paulo

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
I. P. 1979

621.162.5

T 655 e

A G R A D E C I M E N T O S

Agradecemos:

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas pela orientação e incentivo no desenvolvimento dos trabalhos.

Ao Dr. Kengo Imakuma pela possibilidade de utilização do equipamento de difratometria de raio-X e pela orientação e ajuda no decorrer dos trabalhos experimentais.

A todos os colegas do Centro de Metalurgia Nuclear que, direta ou indiretamente colaboraram na execução do presente trabalho.

Ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Nuclear pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, pelas facilidades/oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

## R E S U M O

Estuda-se o efeito de algumas variáveis no processo de sinterização e formação de solução sólida de  $(Th, U)O_2$ .

Foram preparados pós de  $ThO_2$ ,  $U_3O_8$  e  $UO_2$ . Os pós de  $ThO_2$  a partir de calcinação de oxalato de tório a 500 e 750°C, os de  $U_3O_8$  da calcinação do DUA a 660 e 750°C e os de  $UO_2$  foram preparados a partir do DUA e de ATCU. As diferentes características desses pós foram determinadas / pelas medidas de suas áreas específicas, por observação em microscopia eletrônica de varredura, ensaios de compactabilidade, difratometria de raio-X e medidas da relação O/U.

As misturas dos óxidos foram calculadas para produzir uma composição final com 10% em peso de  $UO_2$ . Também foi feita uma mistura de oxalato de tório e DUA, calcinada ao ar a 700°C, para produzir uma certa quantidade de solução sólida antes da sinterização. As sinterizações foram desenvolvidas em atmosfera de argônio com temperaturas entre / 1400°C e 1700°C, por tempos variando de 1 a 4 horas. O efeito das características das misturas sobre os processos de sinterização e formação de solução sólida foram estudados por meio dos resultados de densificação, desenvolvimento de microestrutura e dilatometria de raio-X.



As características dos pós de  $\text{ThO}_2$  apresentam um efeito predominante na compactabilidade e sinterabilidade das misturas, sendo que a maior temperatura de calcinação aumenta a densidade a verde, mas diminui a densidade final das pastilhas sinterizadas. Na sinterização de misturas contendo  $\text{U}_3\text{O}_8$ , este é reduzido para  $\text{UO}_2$  e pode-se obter pastilhas com densidades e microestruturas similares / àquelas produzidas de misturas contendo  $\text{UO}_2$ , mas se oxigênio em excesso está presente durante a sinterização, o processo / é afetado, ocorrendo um crescimento de grão exagerado.

Os resultados de densificação foram relacionados com a equação cinética de Coble para o segundo estágio de sinterização, com difusão pelo reticulado e contornos de grãos como absorvedores de vacâncias. A energia de ativação para a sinterização se apresenta independente das / características iniciais dos pós, sendo em torno de 62 Kcal/mol. Encontrou-se que o processo de formação de solução sólida é fortemente dependente das características dos pós, principalmente da área específica. Na produção de solução / sólida durante a calcinação, também ocorre a diminuição da atividade dos pós, diminuindo a sinterabilidade das mesmas.

## A B S T R A C T

The effect of some variables in the (Th, U) O<sub>2</sub> sintering process and solid solution formation was studied.

ThO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and UO<sub>2</sub> powder were prepared. The ThO<sub>2</sub> powders were obtained by calcination of thorium at 500 and 750°C; the U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powders were derived from the calcination of ADU at 660 and 750°C; the UO<sub>2</sub> powder were prepared from ADU and from ATCU. The different characteristics of these materials were determined by measurements of surface area, by scanning electron microscopy, tap density tests; X-ray diffractometry and by measurements of the O/U ratios.

The oxide mixtures were chosen in order to produce a final composition with 10 w/o of UO<sub>2</sub>. A mixture of thorium oxalate and ADU was also prepared by calcining these salts in air at 700°C, in order to obtain a certain amount of solid solution prior to sintering. The sintering operations were developed in an argon atmosphere at temperatures between 1400 and 1700°C, during intervals varying from 1 to 4 hours. The effect of the mixture characteristics on the sintering process and solid solution formation were studied considering the results of densifica-

tion, microstructure development and X-ray diffractometry . The  $\text{ThO}_2$  powder characteristics have a main effect on the mixtures compactability and sinterability, the higher calcining temperatures increasing the green density, but decreasing the final density of the sintered pellets. In the sintering of mixtures containing  $\text{U}_3\text{O}_8$ , this oxide is reduced to  $\text{UO}_2$  and it is possible to obtain pellets with density and microstructures similar to those produced from mixtures containing  $\text{UO}_2$ . But if oxygen in excess is present during sintering, the process is affected, occurring exaggerated grain growth.

The densification results were related to the Coble's kinetics equation for second stage of sintering, valid for bulk diffusion, grain boundary acting/ as vacancy sinks. The sintering activation energy is independent from the powder starting characteristics, its value being about 62 Kcal/mol. It was found that the solid solution formation process is strongly dependent on the powder characteristics, particularly its surface area. For the production of solid solution during the calcination a powder activity decrease also occurs, diminishing sinterability.

## Í N D I C E

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. - A Utilização do Tório em Reatores de Potência....	1
1.2. - $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ como Material Combustível Nuclear.....	4
1.3. - A Sinterização no processo de Fabricação dos Com bustíveis de (Th, U) $\text{O}_2$ .....	6
1.4. - Objetivos do Trabalho.....	8
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	10
2.1. - Sinterização no Estado Sólido.....	10
2.1.1. - Potencial Termodinâmico para a Sinteriza ção.....	13
2.1.2. - Mecanismos de Sinterização.....	23
2.1.3. - Cinética do Processo de Sinterização....	26
2.1.4. - Estudo da Sinterização em Pós Compacta - dos.....	32
2.1.5. - Fatores que Influem no Processo de Sinte rização.....	42
2.2. - Formação de Solução Sólida durante a Sinterização	48
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	54
3.1. - Preparação dos Pós.....	56
3.1.1. - Moagem dos Sais de Urânio e de Tório....	57
3.1.2. - Calcinação.....	57
3.1.3. - Redução do $\text{U}_3\text{O}_8$ .....	59

3.2. - Caracterização dos Pós.....	59
3.2.1. - Recalcinação dos Pós.....	59
3.2.2. - Densidades Aparentes.....	60
3.2.3. - Determinação da Relação O/U.....	61
3.2.4. - Determinação da Área Específica.....	62
3.2.5. - Difratomia de Raio-X.....	62
3.2.6. - Morfologia das Partículas.....	63
3.3. - Preparação dos Corpos de Prova.....	67
3.3.1. Misturas.....	67
3.3.2. Compactação dos Corpos de Prova.....	69
3.4. - Sinterização.....	72
3.5. - Caracterização das Partículas Sinterizadas.....	76
3.5.1. - Determinação da Densidade Aparente.....	76
3.5.2. - Microscopia.....	78
3.5.3. - Difratomia de Raio-X.....	79
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
4.1. - Características e Sinterabilidade dos Pós.....	90
4.2. - Cinética de Sinterização.....	111
4.3. - Formação de Solução Sólida (Th, U) O <sub>2</sub> .....	124
5 - CONCLUSÕES.....	137
REFERÊNCIAS.....	141

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1. - A UTILIZAÇÃO DO TÓRIO EM REATORES DE POTÊNCIA

No desenvolvimento da tecnologia nuclear para a produção de energia, o urânio foi o combustível original, desde que apenas um isótopo físsil, o U-235, é encontrado na natureza, constituindo aproximadamente 0,7% do urânio natural. Foi reconhecido depois, que isótopos físsis adicionais, Pu-239 e U-233, podem ser produzidos em quantidades aproveitáveis, pela irradiação em um reator, do U-238 e do Th-232, respectivamente. Sem dúvida, nos últimos anos, tem se tornado claro que a exploração do urânio por seu conteúdo físsil é quando muito uma solução temporária para o problema de suprimento de energia nuclear. Mesmo que se considere a utilização da grande quantidade de urânio de alto custo de mineração existente na crosta terrestre, o seu custo de utilização o tornaria proibitivo [1]. Uma solução mais econômica para o problema, a um longo prazo, é a produção de todos os materiais físsis pela irradiação de materiais férteis nos elementos combustíveis de um reator nuclear [2].

A utilização do tório como material fértil apresenta como principal vantagem as altas taxas de conversão que são possíveis em reatores com tório, sendo possível obter superregeneração tanto em reatores térmicos quan

to em rápidos. A possibilidade da produção contínua de mais U-233 do que é consumido, depende principalmente do projeto do caroço do reator [ 2,3,4 ] . A importância do desenvolvimento do tório como material fértil para a expansão dos programas de energia nuclear é evidente, observando-se que vários países estão fazendo trabalhos de pesquisa e desenvolvimento em tório [ 2 ] .

Nos últimos anos, a tecnologia do ciclo do tório tem ficado num plano secundário em relação ao empenho multinacional no desenvolvimento dos Reactores Superregeneradores Rápidos Refrigerados a Metal Líquido (LMFBR) [ 5 ] . Estes utilizam combustível de urânio-plutônico, na forma de óxidos mistos  $(U,Pu)O_2$ , entrando no ciclo de urânio, cuja tecnologia de reatores térmicos (PWR, BNR) e de reprocessamento de combustível está bastante avançada em países como os Estados Unidos e Alemanha. Assim, esses reatores são economicamente mais vantajosos num prazo mais curto, naquelas nações.

Os reatores de alta temperatura refrigerados a gás (HTGR) têm surgido como uma das principais aplicações, em potencial, do tório, na produção de energia . As tendências gerais da economia não favorecem o seu uso em reatores de água leve e seu futuro depende de altas taxas de conversão ou mesmo superregeneração, a um baixo custo total de energia. Existe ainda a possibilidade de aplicação em

reatores de água pesada ou refrigerados a líquidos orgânicos ou ainda a sais fundidos, mas são necessárias muitas experiências de laboratório e de campo, antes que o potencial do tório possa ser avaliada [ 2,4 ] . A economia do ciclo do urânio-plutônio determinará o futuro do tório. A questão é : Quando e como o ciclo do combustível de tório-U-233 poderá ser usada com um menor custo de combustível e energia em competição com o plutônio e com as fontes de energia convencionais ? A resposta requer considerações de muitas variáveis: flutuações no preço do minério de urânio, o tipo de reator , a eficiência no reprocessamento e reciclagem e o mercado projetado para combustíveis similares. Alguns países também / consideram a possibilidade de independência dos serviços de enriquecimento de urânio e de exploração de grandes reservas em minérios de tório disponíveis [ 2,4 ] .

No Brasil, o interesse na utilização / do tório se origina principalmente de suas grandes reservas/ de minérios de tório. Na década de 60, foram desenvolvidos/ extensos estudos do ciclo do tório para uma comparação com o ciclo do plutônio, dirigidos para uma avaliação das necessidades de combustível para o Programa de Energia Nuclear Brasileiro em um período de 60 anos [ 6 ] . Vários conceitos de reatores utilizando tório foram considerados, com particular ênfase em reatores moderados a água pesada [ 6 ] . Atualmente tais estudos estão em parte superados, principalmente pelo próprio desenvolvimento do Programa Nuclear Brasileiro, com



a construção dos reatores PWRs. No entanto, a utilização do ciclo do tório não pode ser desprezada, como não o foi em outros países. Novas possibilidades estão surgindo com o desenvolvimento da tecnologia dos reatores de alta temperatura (HTGRs) e para o futuro, o desenvolvimento da tecnologia de reatores superregeneradores abre a perspectiva de combinação do ciclo do urânio-plutônio com o ciclo do tório (ciclo misto), pela utilização nesses reatores do plutônio reprocessado como material físsil e do tório como material fértil. Esta última possibilidade tem sido objeto de estudo na USSR / [4] . No Brasil, a possibilidade de aplicação do tório em reatores PWR também tem sido considerada [ 7 ] .

#### 1.2. - $\text{ThO}_2$ - $\text{UO}_2$ COMO MATERIAL COMBUSTÍVEL NUCLEAR

A atratividade econômica dos grandes reatores de potência é criticamente dependente do desempenho e da vida do combustível utilizado. Nesse aspecto, os combustíveis cerâmicos têm apresentado os melhores resultados e são utilizados na maioria dos reatores atualmente em uso e em desenvolvimento. O sucesso de um projeto de elemento combustível de alto desempenho e longa vida é dependente de um completo entendimento do comportamento físico e químico do combustível irradiado [ 5 ] .

A transformação de parte dos elementos

actinídeos originais em novas espécies, o efeito dos produtos de fissão, a progressiva alteração da estequiometria dentro do combustível e o efeito do oxigênio sobre o combustível e o revestimento, estão entre os problemas mais importantes e que devem ser estudados para o desenvolvimento de um combustível [ 5 ]. Propriedades tais como: ponto de fusão, condutividade térmica, densificação sob irradiação, retenção de produtos de fissão, inchamento devido a gases de fissão, migração e redistribuição de poros, de produtos de fissão e mesmo dos elementos actinídeos, são de grande importância para o desenvolvimento e o tempo de vida de um combustível. Estudos nesse campo estão bastante avançados, particularmente, em combustíveis de  $UO_2$  e de óxidos mistos de  $(U, Pu)O_2$ . [ 8,9,10,11,12,13,14 ] .

No desenvolvimento de combustíveis de tório, algumas experiências dentro do caroço já foram feitas em reatores PWR, BWR e refrigerados a gás, incluindo alguns reatores de grande porte (Indian Point, Elk River, Peach Botton, Borax - IV, AVR e Dragon). Duas formas principais de combustíveis, óxidos e carbonetos, têm recebido a maior atenção, mas o óxido é a forma mais comum e bem conhecida. Algumas experiências de irradiação mostraram a inerente estabilidade química e dimensional e capacidade térmica dos combustíveis à base de tório, sendo que em alguns casos, eles apresentaram melhor desempenho do que sistemas comparáveis / de urânio [ 2 ]. Em geral, as experiências de irradiação com

$\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  demonstraram um comportamento qualitativamente si milar àquele do  $\text{UO}_2$  puro, mas poucas comparações diretas fo ra m possíveis [ 15 ] . Foram observadas algumas diferenças na estrutura do combustível irradiado, em relação ao de  $\text{UO}_2$  pu ro, decorrentes do maior ponto de fusão e menor pressão de vapor do  $\text{ThO}_2$ ; a condutividade térmica se comporta essencia l mente da mesma maneira que a de  $\text{UO}_2$  puro, decrescendo com o conteúdo de  $\text{UO}_2$ ; boa retenção de gases de fissão e baixo in ch amento; notável estabilidade da estrutura do  $(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2$  / [ 15, 16, 17, 18 ] .

### 1.3. - A SINTERIZAÇÃO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS COMBUS TÍVEIS DE $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ .

Os materiais combustíveis de óxidos / mistos são usualmente preparados a partir dos pós dos dois óxidos puros misturados mecanicamente. Estes são compacta - dos em forma de pastilhas e sinterizados a altas temperatu - ras. Nesse processo a sinterização é uma das fases mais im port antes. É na sinterização que o pó fino compactado se transforma em material policristalino denso e resistente. Du ra nte a sinterização, ocorre a retração do sistema como um todo, com a diminuição da porosidade, acompanhada da mudança de tamanho, forma e distribuição dos poros, podendo ocorrer também crescimento de grão.

O processo de sinterização determina /

grande parte das propriedades e características do produto / final. Assim, na fabricação de materiais combustíveis, a necessidade de alta reprodutividade dimensional e microestrutural, exige que se mantenha sob controle todas as variáveis / mais importantes que afetam esse processo.

Um estudo mais detalhado da sinterização deve incluir não apenas o efeito da temperatura e tempo sobre a retração ou densificação do corpo, mas também caracterizar o efeito de outras possíveis variáveis do processo . Dentre estas, algumas das mais importantes são: características do pó, atmosfera de sinterização e presença de impurezas. Além, disso, a caracterização dos mecanismos de transporte / de matéria que atuam durante a sinterização e da evolução da microestrutura do material, principalmente nos estágios finais de sinterização, é de grande importância para uma previsião do seu comportamento no reator. A densificação do combustível no reator, pode ser considerada como uma continuidade do processo de sinterização, induzida tanto termicamente, quanto atermicamente (por irradiação e/ou fissão) e é diretamente afetada pela microestrutura [9, 10, 11, 12] . A microestrutura também afeta a retenção de produtos de fissão e o inchamento devido à acomodação dos produtos de fissão [13] .

Durante a sinterização de uma mistura de óxidos também ocorre a interdifusão de cátions, através / da mistura, com um aumento no grau de homogeneização do ma

terial e a formação de uma solução sólida. Não se encontrou na literatura indicações do efeito de heterogeneidades no desempenho de combustíveis de mistura de tória-urânia. De qualquer maneira, é provável que tais heterogeneidades sejam eliminadas em pouco tempo de funcionamento do reator, dando lugar aos fortes efeitos do gradiente de temperatura, da irradiação e da acumulação de produtos de fissão. Para os combustíveis de urânia-plutônia, as experiências não indicam um efeito significativo da presença de partículas discretas / de  $\text{PuO}_2$  [19, 20] , mas por outro lado, já foi considerado / que maior homogeneirização do material combustível, poderia eliminar algumas incertezas quanto ao comportamento no transiente e quanto ao inchamento [21] .

#### 1.4. - OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar o efeito de algumas variáveis no processo de sinterização de pastilhas de  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ . Assim, foram realizadas experiências no sentido de obter informações so bre a cinética de sinterização, particularmente durante os últimos estágios desse processo, determinando-se a variação/ da densidade com o tempo e temperatura de sinterização, sob uma atmosfera de argônio mantida constante. Foram considerada s misturas de pós de  $\text{ThO}_2$  com  $\text{UO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$ , tendo ainda co mo variáveis as características de cada um dos pós. Para uma caracterização mais detalhada do efeito dessas variã

veis, foi feito também um estudo da evolução da microestrutura durante a sinterização. O processo de homogeneização com formação de solução sólida foi acompanhado pela utilização / da técnica de difratometria de raio-X, procurando-se determinar o efeito da temperatura, do tempo e das características/ dos pós, sobre esse processo.

## 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. - SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

A sinterização é o processo em que a glomerados de pós são em geral transformados em corpos den sos e/ou resistentes. É o método mais frequentemente usado para a obtenção de um material cerâmico policristalino, em que pós compostos de finas partículas cristalinas, são com pactados e aquecidos a uma temperatura elevada. Sob essas condições, ocorre a sinterização [22]. De acordo com uma definição mais geral, proposta por Thümmeler e Thomma [23], a sinterização é "o tratamento térmico de um sistema de partículas individuais ou de um corpo poroso, com ou sem a aplicação de pressão externa, em que algumas ou todas as propriedades do sistema são mudadas com a redução da entalpia livre / na direção daquela do sistema livre de porosidade. Em relação a isso, pelo menos uma quantidade suficiente de fase só lida permanece para assegurar estabilidade de forma".

A sinterização de aglomerados de pós, sem aplicação de tensões externas, pode ser promovida pela atuação de uma grande variedade de fenômenos, tais como: difusão por fase sólida, evaporação e condensação de material, reação entre componentes do aglomerado ou com a atmosfera, formação de fase líquida, transformações de fase e outros. O envolvimento de um ou mais desses fenômenos depende princ.

palmente das propriedades físicas e químicas do material ou dos materiais presentes, da temperatura, das características das partículas, da atmosfera e da presença de impurezas. A seguir, vamos considerar apenas um sistema de partículas compactadas, de um único componente puro, em que não ocorre formação de fase líquida, sem aplicação de tensões externas. / Sistemas como esse são encontrados na sinterização de óxidos puros em que os fenômenos que mais frequentemente aparecem como atuantes na sinterização, são as difusões por fase sólida e a evaporação e condensação (ou difusão por fase gasosa). Nesses casos, a sinterização é geralmente acompanhada pela eliminação dos vazios intergranulares (poros) e pela retração de todo o sistema. Após um tratamento prolongado, especialmente a temperaturas mais elevadas, ocorre também o crescimento dos grãos, ou seja, parte dos grãos maiores (originados das partículas iniciais), crescem às custas dos menores. Esse fenômeno ocorre em paralelo com a densificação, mas ele sozinho é incapaz de produzir um processo de sinterização e não é indispensável para a formação de um corpo livre de poros. O crescimento de grão pode ser considerado independentemente da sinterização, no entanto, quando ele ocorre, a sinterização é afetada e normalmente a completa eliminação dos poros é impedida.

No estudo do processo de sinterização, este é convencionalmente dividido em três estágios sequenciais [ 23 ] , de acordo com as estruturas geométricas envolvi-



das durante a densificação do aglomerado de partículas, como mostra a figura 2.1. [24, 25] . O estágio inicial (estágio-1) é caracterizado pelo aumento da área de contacto entre as partículas originais, também chamado de crescimento de pescoço. O crescimento de pescoço ocorre a partir do contacto inicial entre as partículas (figura 2.1.a) até que este atinja cerca de 20% da área da secção transversal da partícula . Nesse estágio, as partículas de pó individuais são ainda distinguíveis e para as partículas de pó reais (não esféricas ) ocorre também a diminuição da rugosidade superficial. Não ocorre a migração dos contornos de grão formados entre as partículas, pois isso implicaria num aumento significativo / de sua área, e conseqüentemente, da energia de superfície do sistema. O centro das partículas sofrem uma pequena aproximação, correspondendo a uma retração linear do corpo de até cerca de 5%.

Quando a área do pescoço atinge um certo valor, as partículas originais começam a perder sua individualidade. Aparece uma extensa rede de poros interligados, formando canais (figura 2.1.c). Isso caracteriza o estágio/intermediário de sinterização (estágio-2), em que os contornos de grão normalmente se estendem de um poro a outro, mas a inibição de seu movimento não é tão grande quanto no primeiro estágio. Assim, o crescimento de grão pode começar a ocorrer a partir do início deste estágio. É nele que ocorre a maior parte da retração do sistema, o que é devido uni-

camente à retração dos poros.

O estágio final (estágio-3) começa / quando os canais se tornam descontínuos, levando à formação de uma es trutura de poros fechados nos contornos dos grãos (figura / 2.1.d). Nesse caso, o estágio final pode continuar até a completa remoção dos poros. Quando ocorre crescimento do grão, esses poros podem ser isolados dos contornos de grão, ficando no interior dos grãos, tornando a densificação extre mamente lenta.

Ashby [ 26 ] inclui um outro estágio (es tágio-0), que descreve a formação instantânea de pescoço / quando as partículas são colocadas em contacto. É o estágio de adesão das partículas, que pode ser causado simplesmente, pela tensão superficial, no sentido de diminuir a energia de superfície ou por forças interatômicas que podem ser atribuí das a valências livres ou a forças de van de Waals.

#### 2.1.1. - POTENCIAL TERMODINÂMICO PARA A SINTERIZAÇÃO

Durante a sinterização, como para ou tros processos espontâneos, a energia livre total do sistema decresce devido ao decrescimento na área das interfaces com a transformação do aglomerado de pó num policristal. Entre - tanto, o decrêscimo em energia devido a isso é pequeno, ou seja, a proporção relativa de energia superficial das partí-

culas de pó para a energia livre do corpo policristalino é da ordem de poucas calorias por mol e, assim, é muito menor/ que a mudança em energia livre em outros processos espontâneos típicos. Por outro lado, o excesso de energia livre no pó compactado não é devido unicamente à energia superficial/ ou tensão superficial ( $\gamma$ ). Existe também um excesso de energia livre no reticulado cristalino das partículas [ 23 ] , devido a uma concentração de defeitos (vacâncias) maior que aquela de um cristal com seus defeitos em equilíbrio para / uma determinada temperatura, que está associada às tensões / internas produzida pela tensão superficial. Esse excesso de energia na rede pode atingir várias kcal/mol. Pode-se visualizar um "espaço superficial" para o pó, em que essa energia é armazenada. Este pode conter a totalidade das partículas/ nos casos de pó finos, e disso origina a alta atividade e sinterabilidade dos pó finos [ 27 ] .

O potencial termodinâmico para o processo de transporte de massa pode, então, ser procurado na distribuição de tensões, devido às diferenças de curvaturas/ entre as superfícies [ 22 ] . Isso é válido principalmente / quando o transporte de massa é por difusão. Num aglomerado de pó, considerando-se as regiões dos contactos entre as partículas, temos que as diferenças de tensões nessas regiões são bastante acentuadas, devido às diferenças de curvatura, o que deve produzir um gradiente de defeitos capaz de conduzir a um processo de transporte de massa localizado, a temperatu -

ras elevadas.

Considerando um elemento de área ABCD sobre a superfície curvada do pescoço, como mostra a figura 2.2.a, descrito pelo raio do disco de contacto entre duas partículas (x) e pelo raio de curvatura da superfície do pescoço ( $\rho$ ). As forças atuando no elemento ABCD,  $\vec{F}_x$  e  $\vec{F}_\rho$ , isto é, as forças devido às tensões superficiais, podem ser calculadas da definição de tensão superficial:

$$\vec{F}_x = \gamma \overline{AD} = \gamma \overline{BC} \quad (2.1.a)$$

$$\vec{F}_\rho = \gamma \overline{AB} = \gamma \overline{DC} \quad (2.1.b)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial,  $\overline{AD} = \rho \sin \theta$  e  $\overline{AB} = x \sin \theta$ . Desde que  $\theta$  é pequeno,  $\sin \theta \approx \theta$ , então:

$$\vec{F}_x = \gamma \rho \theta \quad (2.2.a)$$

$$\vec{F}_\rho = -\gamma x \theta \quad (2.2.b)$$

Obs: o sinal menos indica a direção oposta dos raios de curvatura.

A força resultante,  $\vec{F}$ , atuando perpendicularmente sobre o elemento ABCD, é dada por:

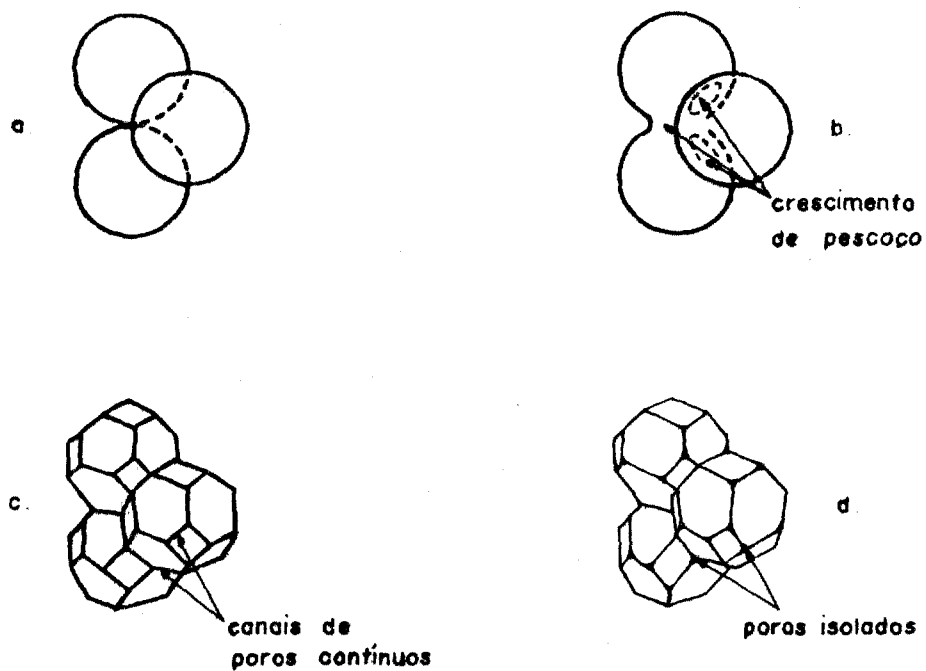


FIGURA 2.1. - Estágios durante o processo de sinterização [24, 25] .

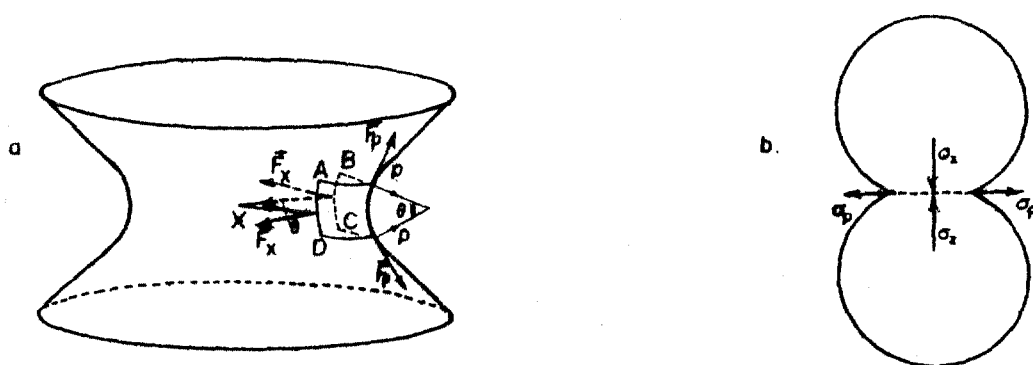


FIGURA 2.2. (a) superfície curvada do pescoço; (b) representação das tensões no pescoço [22] .

$$\vec{F} = \gamma \vec{e}_r \left( \rho - x \right) \quad (2.3)$$

e a tensão ( $\sigma$ ) atuando no elemento de área  $ABCD = x \rho \theta^2 \vec{e}_r$ , então:

$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (2.4)$$

Se  $x$  é muito maior que  $\rho$ , pode-se escrever:

$$\sigma \approx - \frac{\gamma}{\rho} \quad (2.5)$$

Num sistema de duas partículas esféricas em contacto, com equilíbrio entre elas, a distribuição de tensões pode ser derivada, aproximadamente, por analogia com o contacto entre duas esferas elásticas. Assim pode-se esperar que as tensões no pescoço,  $\sigma_p$ , estejam balanceadas por tensões compressivas de mesma magnitude,  $\sigma_z$ , sobre o disco de contacto entre as duas partículas. Isso é representado na figura 2.2.b, onde por simplicidade,  $\sigma_z$  é representado apenas pela resultante na posição de máximo, ou seja, no centro do contacto. As tensões que ocorrem nos aglomerados de pós reais podem ser estimadas estendendo a discussão para cobrir um sistema de muitos grãos com os contactos distribuídos estatisticamente. Deve ser lembrado ainda, que em sistemas reais a distribuição e magnitude das tensões varia de ponto a ponto, devido às diferenças de tamanho e posição dos pescoços.

A total eliminação dos poros de um sistema de um componente, onde não ocorre a formação de fase líquida, só é possível se ocorrer a aproximação dos centros das partículas. Do ponto de vista macroscópico, isso é possível com o transporte de massa irreversível do ponto de contacto entre os grãos para os poros. Em cristais iônicos isso pode ocorrer pelo movimento de discordâncias ou pelo movimento de átomos ou íons por difusão. O primeiro caso só é possível se a tensão  $\sigma$  exceder o limite de escoamento do material, o que os dados experimentais têm demonstrado ser pouco provável, se nenhuma força externa estiver atuando durante a sinterização. A difusão tem aparecido como a principal responsável pela aproximação dos centros das partículas.

Se a difusão é importante, deve existir um gradiente de concentração de defeitos pontuais nas partículas ou na vizinhança dos poros. Vamos considerar a difusão de vacâncias. É importante notar que por causa da ocorrência de tensões no pescoço, a concentração de vacâncias nessa região deve diferir da concentração de vacâncias no centro das partículas. Ou seja, as tensões mudam o trabalho necessário para a formação de uma vacância.

Da equação 2.5 temos que o trabalho para a formação de uma vacância de volume  $\Omega$  é dado por

$$W = \sigma \Omega = - \frac{\gamma \Omega}{\rho} \quad (2.6)$$

Se tomarmos a concentração de vacância no centro da partícula como sendo dada por:

$$[V]_o = A \exp (-\Delta H / KT) \quad (2.7)$$

temos que a concentração de vacâncias próximo ao centro do contacto entre as partículas, onde ocorrem tensões de compressão, é dado por:

$$[V]_c = A \exp \left( - \frac{\Delta H + \sigma \Omega}{K T} \right) \quad (2.8)$$

e a concentração de vacâncias próximo à superfície do pescoço, onde ocorrem tensões de tração, é dado por:

$$[V]_p = A \exp \left( - \frac{\Delta H - \sigma \Omega}{K T} \right) \quad (2.9)$$

Das equações 2.8 e 2.9 podemos obter uma expressão para a diferença de concentração máxima entre as vizinhanças da superfície do pescoço e as vizinhanças do centro de contacto / entre as partículas, como segue:

$$\begin{aligned} \Delta [V]_{c-p} &= [V]_p - [V]_c = A \exp \left( - \frac{\Delta H - \sigma \Omega}{K T} \right) - \\ &- A \exp \left( - \frac{\Delta H + \sigma \Omega}{K T} \right) = \\ &= [V]_o \left[ \exp \left( - \frac{\sigma \Omega}{KT} \right) - \exp \left( - \frac{\sigma \Omega}{KT} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.10.a)$$



Se  $\frac{\sigma \lambda}{KT} \ll 1$ , podemos escrever:

$$\exp\left(-\frac{\sigma \lambda}{KT}\right) \approx 1 - \frac{\sigma \lambda}{KT}$$

$$\text{e } \exp\left(+\frac{\sigma \lambda}{KT}\right) \approx 1 + \frac{\sigma \lambda}{KT}$$

assim a equação 2.10.a pode ser dada por:

$$\Delta[V]_{c-p} \approx \frac{2[V]_o \sigma \lambda}{KT} \quad (2.10.b)$$

Do mesmo modo, a diferença de concentração máxima entre as vizinhanças da superfície do pescoço e o centro da partícula é:

$$\Delta[V]_{o-p} = [V]_p - [V]_o \approx \frac{[V]_o \sigma \lambda}{KT} \quad (2.10.c)$$

Os valores de  $\Delta[V]$  entre as várias regiões do sistema é de essencial importância para a direção do fluxo de material durante a difusão que ocorre principalmente da região de menor concentração de vacâncias para a região de maior concentração.

O fluxo de vacâncias da superfície do pescoço para a superfície de contacto entre as partículas / (onde inicialmente esta localizado um contorno do grão) é

particularmente importante pois é acompanhado da aproximação dos centros das partículas, causando a densificação do sistema. O fluxo da superfície do pescoço para as regiões do interior das partículas também pode causar a aproximação dos centros das partículas, mas é de importância secundária não apenas pelo menor gradiente de vacâncias, mas também porque a aniquilação das vacâncias que atingem essa região é mais difícil que nos contornos de grão, o que leva a um decréscimo do gradiente, ao longo desse caminho, após certo tempo. Essa dificuldade é diminuída com a presença de discordâncias no interior da partícula, que pela ascensão ("climb"), podem atuar como absorvedoras de vacâncias. No entanto, Ashby [26] que deduziu uma expressão para a contribuição das discordâncias no crescimento do pescoço, concluiu que esta é desprezível.

Além dos gradientes considerados acima, também existe uma diferença de concentração entre a superfície do pescoço e a superfície das partículas e o fluxo de vacâncias entre essas regiões contribui para o crescimento do pescoço, mas não causa a aproximação dos centros das partículas, provocando apenas a mudança na forma dos poros. A diferença entre as tensões atuando sobre essas duas superfícies, da mesma maneira que causa a diferença de concentração de vacâncias, causa também uma diferença na pressão de vapor sobre essas superfícies. A diferença entre a pressão de vapor sobre uma superfície curvada e uma superfície plana é dada

pela equação de Gibbs-Kelvin :

$$\Delta_p = \frac{\gamma \Omega}{K T} \frac{1}{\rho} p_o \quad (2.11)$$

onde  $p_o$  é a pressão de vapor sobre a superfície plana,  $\Omega$  é o volume atômico e  $\rho$  é o raio de curvatura ( $\rho > 0$  para superfícies convexas e  $\rho < 0$  para superfícies côncavas). Assim, a diferença de pressão de vapor entre a superfície do / pescoço (côncava) e a superfície da partícula (convexa) poderá conduzir a um transporte de massa através da fase gasosa. Este também não causa a aproximação dos centros das partículas mas contribui para o crescimento do pescoço e, desse modo, muda a forma dos poros. Em consequência, a coesão das partículas aumenta, mas ao mesmo tempo o potencial termodinâmico para o transporte de massa diminui.

As diferenças de curvatura diminuem / com o crescimento do pescoço, diminuindo o potencial termodinâmico com o tempo. Note-se que no segundo e terceiro estágio de sinterização, quando os poros assumem a forma cilíndrica ou esférica, deixa de existir diferenças de curvatura/ ao longo da superfície dos poros, mas as diferenças de tensões não se anulam. Isso pode ser visto, tomando por exemplo um poro esférico de raio  $\rho$ . Sua superfície tende a contrair para a menor área possível, devido à tensão superficial, com uma força de  $2 \pi \rho \gamma$  ao longo de sua circunferência, que é balanceada por uma força de  $\pi \rho^2 \sigma$ , onde  $\sigma$  é a

tensão atuando sobre a região do material vizinha à superfície do poro. Igualando as duas forças, temos:

$$\sigma = \frac{2 \Pi \rho \gamma}{\Pi \rho} = \frac{2 \gamma}{\rho} \quad (2.12)$$

Essa tensão produz um gradiente de vacâncias entre a região/próxima à superfície do poro e as regiões menos tensionadas/no interior do sólido.

Resumindo, temos que para a sinterização em um sistema de um componente, em que o transporte de material é devido a difusão por fase sólida e difusão por fase gasosa, o potencial termodinâmico é produzido principalmente pelas diferenças de curvatura entre as fontes e os absorvedores de matéria, ou melhor, pela distribuição de tensões através do sistema. Mais especificamente, a difusão por fase sólida é conduzida pelos gradientes de concentração de vacâncias e a difusão por fase gasosa pelas diferenças de pressão de vapor ao longo das superfícies. Note-se que entre uma fonte e um absorvedor, a difusão pode se dar por mais de um caminho e que o potencial termodinâmico para a sinterização deve ser diferente para diferentes caminhos de difusão.

### 2.1.2. MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

Os mecanismos de sinterização podem ser caracte-

rizados pelas fontes, pelos absorvedores e pelo caminho de transporte de material que estão atuando no processo Ashby [26] classificou seis mecanismos de sinterização para sistemas de um componente, de compostos estequiométricos puros/ e na ausência de tensão aplicada. Todos eles tendo em comum o potencial termodinâmico devido à redução de área superficial. Os seis mecanismos são ilustrados na figura 2.3 e na tabela 2.1., onde são mostrados os possíveis caminhos de transporte de matéria.

TABELA 2.1

Mecanismos Nº	Caminho de Transporte de Matéria	Fontes de Matéria	Absorvedor de Matéria
1	Difusão Superficial	Superfície	Pescoço
2	Dif.pelo reticulado	Superfície	Pescoço
3	Dif.por fase gasosa	Superfície	Pescoço
4	Dif.por contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Dif.pelo reticulado	Contorno de grão	Pescoço
6	Dif.pelo reticulado	Discordância	Pescoço

### 2.1.3. - CINÉTICA DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

Como vimos anteriormente, o processo de sinterização normalmente ocorre com o crescimento do pescoço, com ou sem aproximação dos centros das partículas, ou com a retração dos poros. Ou seja, ocorre uma mudança na geometria/do sistema com o estabelecimento de um fluxo de matéria para a região do pescoço, de acordo com os mecanismos citados acima. Desde que os mecanismos são independentes entre si, a velocidade é determinada pelo fluxo total de matéria que a flui para aquela região, como uma somatória da contribuição/de cada um dos mecanismos atuantes [ 26 ]. A contribuição / de um determinado mecanismo depende principalmente da configuração geométrica que estabelece a diferença de potencial / termodinâmico entre a fonte e o absorvedor, o comprimento do caminho de difusão e a configuração do gradiente de potencial termodinâmico ao longo desse caminho.

A cinética do processo de sinterização tem sido tratada por vários autores [24, 28, 29, 30, 31, 32, 33], que procuram estabelecer as equações para a contribuição de cada um dos mecanismos, na variação dos parâmetros geométricos / (largura do pescoço ( $x$ ), retração linear ( $\Delta l/l_0$ ) ou volumétrica ( $\Delta V/V_0$ ) e fração volumétrica de poros ( $P$ ) com o tempo. As soluções propostas para esse problema, geralmente tem por hipótese o estado de quase-equilíbrio, ou seja, os gradientes de concentração alcançam valores estacionários num tem -

po menor do que aquele exigido para a mudança de geometria . As concentrações nas fontes e absorvedores são as de equilíbrio e são admitidas também algumas hipóteses simplificadas para a geometria de difusão e os valores dos gradientes/ de potencial termodinâmico.

Para os mecanismos controlados por difusão de vacâncias, a taxa de variação de um dos parâmetros/ geométricos é proporcional à taxa de variação da concentração de vacâncias. Por exemplo, a taxa de retração linear ( $d(\Delta l/l_0)/dt = \dot{Y}$ ) é igual à taxa de aproximação dos centros das partículas na direção normal aos contornos nos contactos entre elas, assim é também igual à taxa com que as vacâncias atingem os contornos,  $\delta [V(t)] / \delta t$ , onde  $[V(t)]$  é a concentração de vacâncias dependente do tempo. Disso pode-se deduzir que

$$\frac{1}{2} \dot{Y} = \frac{\delta [V(t)]}{\delta t} = - \frac{\delta J_v}{\delta d} \quad (2.13)$$

onde  $J_v$  é o fluxo de vacância e  $d$  é o comprimento do caminho de difusão. A menos de alguma constante dependente de geometria,  $\dot{Y}$  pode ser generalizado para a taxa de variação/ de qualquer um dos parâmetros geométricos, e a equação 2.13 é geral para o problema de cinética de sinterização e deve ser resolvida para um dado mecanismo, a partir de hipóteses/ como as citadas acima. Por exemplo, assumindo que a concentração de vacâncias ao longo do caminho de difusão é propor-

cional a  $d$ , então podemos escrever:

$$\frac{\delta[V]}{\delta x} = \frac{\Delta[V]}{d} \quad (2.14)$$

onde  $\Delta[V]$  é a diferença de concentração entre a fonte e o absorvedor. Então de acordo com a lei de Fick, temos que:

$$J_v = D_v \left( \frac{\Delta[V]}{d} \right) \quad (2.15)$$

onde  $D_v$  é o coeficiente de alto difusão de vacâncias. Substituindo  $J_v$  na equação 2.13 pela equação 2.15 e  $\Delta[V]$  pela equação 2.10.b, obtemos que:

$$\gamma = \frac{4 D_v [V_o] \sigma \Omega}{k T d^2} = \frac{4 D \sigma \Omega}{k T d^2} \quad (2.16)$$

onde  $D = D_v [V_o]$  é o coeficiente de alto difusão dos átomos (íons).

O processo de difusão discutido acima, não requer que sejam aplicadas tensões externas para causar/ uma mudança de geometria (ou deformação) do sistema de partículas. Deve ser lembrado que efeitos macroscópicos idênticos são definidos como fluxo viscoso, em que a deformação é devida à difusão orientada de vacâncias, de acordo com o mecanismo de Nabarro-Henring para fluência por difusão [22].



Desde que a definição fenomenológica do fluxo viscoso, dado por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.17)$$

onde  $\dot{\epsilon}$  é o fluxo viscoso e  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade, não leva em conta sua natureza em escala atômica, então tomando  $\dot{Y} = \dot{\epsilon}$  e comparando as equações 2.16 e 2.17, podemos determinar um coeficiente de viscosidade efetivo ( $\eta_{ef}$ ) para o processo de sinterização, dado por:

$$\eta_{ef} = \frac{K T d^2}{4 D \Omega} \quad (2.18)$$

Alguns autores [22, 34, 35] interpretam/ o processo de sinterização por difusão pelo mecanismo de Nabarro-Herring. Isso não contradiz a teoria "clássica" de sinterização por difusão de nenhum modo, quando a lei  $\dot{\epsilon} \propto \sigma^1$  indica a predominância de difusão orientada sob pequenas tensões. A única diferença é que as tensões gerando o gradiente de vacâncias, não precisam ser devidas unicamente ao pesoço, mas também podem ser aplicadas externamente. Fenomologicamente, a retração do aglomerado de pós pode ser vista como uma deformação lenta, e assim igualada ao processo de fluência [23].

Ashby [26] apresenta equações para a

taxa de crescimento de pescoço ( $\dot{x}$ ), derivadas a partir de hipóteses simplificadoras, como as mencionadas anteriormente, atribuindo o potencial termodinâmico às diferenças de curvaturas. As diferenças de curvatura foram calculadas de geometrias simples, como mostra a figura 2.4. Para o primeiro estágio de sinterização, as equações cinéticas foram resolvidas com a equação 2.13 tomando a forma

$$\dot{V} = 2 \pi x \rho_1 \dot{x} \quad (2.19)$$

onde  $\dot{V}$  é o volume fluindo por unidade de tempo para a região do pescoço e  $\rho_1$  é o raio de curvatura da superfície do pescoço, referente à figura 2.4.a. As equações cinéticas são apresentadas nas tabelas 2.2 e 2.3. Nessas equações  $F = \gamma \Omega / KT$  e  $k$  é a diferença de curvatura e assume os seguintes valores, de acordo com a figura 2.4:

- No primeiro estágio, para os mecanismos 1, 2 e 3,  $k$  é a diferença de curvatura entre os pontos A e B, sendo:

$$k = k_1 = \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \right) \left( 1 - \frac{x}{x_f - (f/3)^{1/3} a} \right) \quad (2.20)$$

onde  $f$  é a fração volumétrica inicial de poros e  $\rho_1 = x^2 / 2(a - x)$ .

TABELA 2.2. - Equações Cinéticas para o primeiro estágio de sinterização 26 .

Mecanismo Nº	Taxa de crescimento do pescoço	Referências
1	$x_1 = 2 D_s \delta_s F k^3$	Kuczynski 29 Wilson e Shewmon 31
2	$x_2 = 2 D_v F k^2$	Kuczynski 29 Wilson e Shewmon 31
3	$x_3 = P_v F (\Omega / 2 \Pi d_t K T)^{1/2} k$	Kingery e Bery 30
4	$x_4 = (4 D_B \delta_B F k^2) / x$	Wilson e Shewmon 31 Johnson 32
5	$x_5 = 4 D_v F k^2$	Wilson e Shewmon 31
6	$x_6 = \frac{4}{6} k N x^2 D_v F (k - \frac{3 \mu x}{2 \gamma a})$	Ashby 26

TABELA 2.3. - Equações cinéticas para o segundo estágio de Sinterização 26 .

Mecanismo Nº	Taxa de crescimento do pescoço	Referências
4	$x_7 = \frac{1}{16} D_B \delta_B F k^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{x+k}{2}\right) - 3/4}$	Ashby 26
5	$x_8 = \frac{1}{16} x D_V F k^3 \frac{1}{\ln\left(\frac{x+k}{2}\right) - 3/4}$	Ashby 26

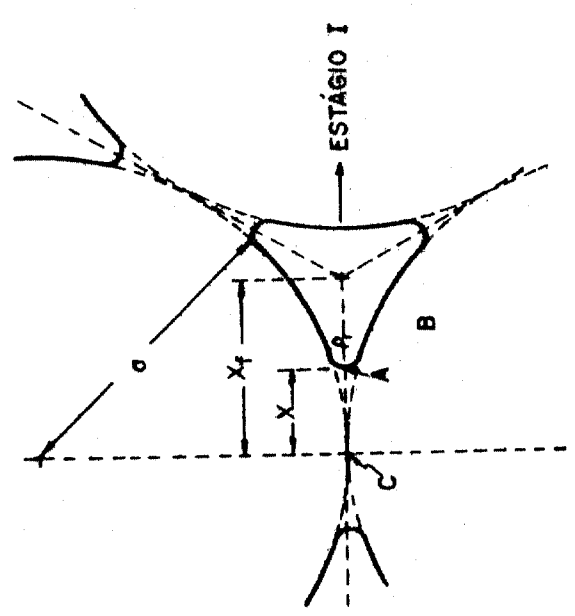
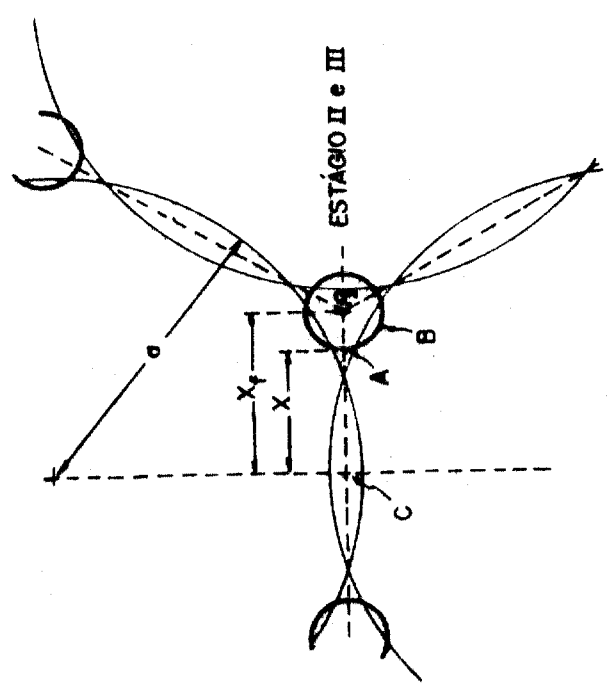


FIGURA 2.4.

- No primeiro estágio, para os mecanismos 4, 5 e 6,  $k$  é a diferença de curvatura entre os pontos A e C, sendo:

$$k = \kappa_2 = \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} \right) \quad (2.21)$$

- No segundo estágio, apenas os mecanismos 4 e 5 são importantes e

$$k = \kappa_3 = \frac{2}{\rho_2} \quad (2.22)$$

onde  $\rho_2 = x_f - x$

Podemos comparar as equações 2.21 e 2.22 com as equações 2.4 e 2.12, observando a equivalência / dos resultados em relação ao potencial termodinâmico para a sinterização.

#### 2.1.4 - ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO EM PÓS COMPACTADOS

O desenvolvimento da teoria e das equações cinéticas apresentadas na secção anterior, é baseado em modelos experimentais, que consideram partículas ou secções/transversais circulares, como o modelo esfera - esfera, onde o pescoço formado pode ser medido diretamente. Embora esses

modelos experimentais possam ser usados no estudo dos mecanismos de sinterização, seus resultados, geralmente, não são totalmente aplicáveis à sinterização de pós reais [23].

Para o estudo da cinética de sinterização de pós compactados, particularmente para o primeiro estágio, o ponto de partida foi resolver as equações cinéticas / para a aproximação dos centros das partículas e assim, para / a retração linear do pó compactado. Os resultados obtidos / pelos vários autores [24, 29, 30, 31], a menos de algumas / diferenças decorrentes de diferentes hipóteses com relação / à geometria e às fontes e absorvedores de vacâncias, geral - mente assumem a forma:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = K^n t^n \quad (2.23)$$

onde  $\Delta l/l_0$  é a retração linear e  $K$  é uma constante a uma certa temperatura e envolve fatores como aqueles da equação/ 2.16, ou seja, coeficientes de difusão, tensão superficial, volume atômico ou parâmetro de rede e comprimento do caminho de difusão. A constante  $n$  dá a dependência da retração / com o tempo e depende do mecanismo. No entanto, essas equações são derivadas para sinterizações isotérmicas em condições ideais, ou seja, as amostras são consideradas como sendo formadas por partículas esféricas de tamanho uniforme e que a temperatura de sinterização é atingida instantaneamente.

te no tempo zero. Nos pós reais, as partículas apresentam / formas geométricas complexas, com uma distribuição do tama - nho sobre uma larga faixa. Além disso, os pós reais apresen - tam uma maior atividade em relação às partículas esféricas / dos modelos experimentais, devido não só à forma irregular / (rugosidade superficial) como também a distorções no reticu - lado resultantes do menor tamanho e das condições de prepara - ção desses pós. Todos esses fatores podem influenciar o pro - cesso de sinterização de maneira quantitativamente desconhe - cida e muitas vezes impede uma previsão teórica para a retra - ção de pós compactados [23, 36, 37] .

O ajuste dos resultados de retração / isotérmica de pós compactados em gráficos log - log, segundo a relação:

$$\log \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right) = n \log t + n \log t_0 \quad (2.24)$$

muitas vezes tem dado linhas retas com inclinações entre 0,4 e 0,5, o que é considerado como indicação da predominância / de difusão pela rede, ou seja,  $n \approx 2/5$  como predizem as equações cinéticas para esse mecanismo. Inclinações próxi - mas a 0,3 podem ser interpretadas como difusão superficial ( $n \approx 2/7$ ) ou difusão por contorno ( $n \approx 1/3$ ). As energias de ativação / (Q) podem ser calculadas dessas equações, escrevendo:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \left[ A \exp (-Q/RT) t \right]^n \quad (2.25)$$



desde que a difusão é um processo termicamente ativado. Muitas vezes os valores obtidos ficam entre valores conhecidos/para a difusão por contorno de grão e pelo reticulado e normalmente não permitem uma identificação clara de um mecanismo de transporte predominante. Também são obtidos valores para a inclinação que são dependentes da temperatura.

A validade dessas equações é limitada ao início da sinterização, onde ocorre o crescimento dos poros, isoladamente e sem nenhum crescimento de grão. Qualquer conformidade com essas leis, obtidas para grande quantidade de retração, o que é muitas vezes encontrado, deve ser considerado casual [23].

Na aplicação dessas equações para a retração de pós compactados, além das dificuldades decorrentes da utilização de pós não ideais, outras dificuldades experimentais aparecem. Embora se possa "colocar" uma amostra / compactada diretamente na temperatura de sinterização desejada, alguns limites são impostos a esse procedimento de modo a evitar choque térmico, por limites do equipamento ou, de qualquer modo, a capacidade de calor do corpo requer algum tempo antes de atingir a temperatura experimental desejada. Durante esse tempo de aquecimento, pode ocorrer alguma retração devido a sinterização ou outras modificações causadas pela maior atividade dos pós reais.

Johson e Cutler [36], considerando as dificuldades de interpretar os resultados de retração através de leis exponenciais simples, propuseram algumas modificações a partir da suposição de que uma sinterização inicialmente "não-ideal" se transforma, após uma quantidade específica de retração, em uma sinterização "ideal". Isso implica em que ocorra no início da sinterização, um arredondamento / das partículas, o que pode ocorrer principalmente por difusão superficial. Com essa suposição e a de que apenas um mecanismo de sinterização atua para produzir a retração, a sinterização ideal pode ser definida como dada por:

$$\ell = \ell_0 \left( 1 - \frac{K \gamma \Omega D}{R T a^p} \right)^m t^m \quad (2.26)$$

onde K, p e m são constantes que assumem valores diferentes/ se a difusão é pelo reticulado ou por contorno de grão. Na sinterização "não-ideal", um erro em  $\ell$  afeta a intersecção e a inclinação da curva de retração, mas não sua forma e um erro em t causa um desvio inicial da linha reta. Graficamente, pode ser encontrada uma constante de correção para o tempo,  $\delta t$ , que aplicada a cada ponto, os coloca sobre a linha / reta. O comprimento extrapolado para  $t - \delta t = 0$ ,  $\ell_e$ , é tal que  $\ell_e = \ell_0 - \delta \ell$ . Assim, a equação 2.26 pode ser escrita na forma:

$$\ell = (\ell_0 - \delta \ell) \left[ 1 - K \frac{\gamma \Omega D}{R T a^p} \right]^m (t - \delta t)^m \quad (2.27)$$

que corrige o desvio da linha reta causada pelo aquecimento. A esse respeito, Daniels [37] propôs uma outra expressão correspondente à retração isotérmica após um tempo selecionado/ e dentro de um intervalo em que a retração pode ser considerada essencialmente ideal, ao invés de ajustar todos os pontos com as correções no tempo e no comprimento.

Por outro lado, deve-se considerar que mais de um mecanismo de transporte pode contribuir simultaneamente para o processo. Disso resultam curvas de retração dando linhas retas ou não em um gráfico log - log, tornando a identificação desses mecanismos bastante difícil. Esse problema foi discutido por vários autores [23, 38, 33, 31, 32] .

A maior parte da densificação de um corpo de pó compactado ocorre no segundo estágio de sinterização, onde a porosidade diminui de mais de 30% para 5 a 10% em volume de poros. Como citado na secção 2.1., nesse estágio os contornos de grão entre as partículas atingem um tamanho apreciável em relação ao diâmetro das partículas e começa o crescimento de grão. Os poros assumem a forma de canais interconectados, sendo interceptados por contornos de grão. Durante esse estágio, ocorre a retração dos poros. Somente os mecanismos de difusão pelo reticulado e difusão pelos contornos de grão, com os poros como fontes de vacâncias e os contornos como absorvedores, podem contribuir para a

retração dos poros. A difusão superficial e a difusão por fase gasosa ainda podem atuar, mas apenas no sentido de arredondar as superfícies dos poros.

A cinética de sinterização para o segundo estágio, foi primeiro calculada por Coble [24]. Ele construiu um modelo constituído de grãos considerados uniformes em forma e tamanho, com os poros situados ao longo de suas arestas. Para o cálculo da equação cinética, os poros foram considerados cilíndricos e os grãos com a forma de um poliédro (tetradecaedro) formado por um octaedro com seus seis vértices truncados, como mostra a figura 2.1.c. O volume da porosidade foi calculado do comprimento das arestas dos grãos e do raio do cilindro. A solução para o decréscimo de porosidade, considerando os contornos de grãos como absorvedores de vacâncias e difusão pelo reticulado, é dado por:

$$\frac{dP}{dt} = N \frac{D \gamma \Omega}{d^3 K T} \quad (2.27)$$

onde N é uma constante que depende da geometria do sistema e d é o tamanho de grão, proporcional ao comprimento das arestas do poliedro. É importante notar que a equação 2.27 envolve dois parâmetros, P e d, que são facilmente mensuráveis num ensaio de sinterização de pós compactados reais. A geometria adotada no modelo foi obtida a partir de simplifi-

cações daquelas normalmente observadas na realidade, de modo que grande parte das causas para a sinterização "não ideal" do primeiro estágio, não têm uma influência apreciável na cinética deste segundo estágio. Além disso, o efeito do crescimento de grão, sobre a velocidade de retração dos poros, pode ser incluído na equação através do parâmetro  $\underline{d}$ .

A validade da equação 2.27 pode se estender desde o início do segundo estágio até que a porosidade se torne zero, antes que se forme uma grande proporção de poros fechados ou ocorra um crescimento de grão descontínuo/ (ou secundário).

As curvas de densidade com o tempo devem ser determinadas em uma faixa de condições, em que as características do crescimento de grãos também possam ser simultaneamente medidas, de maneira a permitir a avaliação do modelo de sinterização por difusão. Para a lei de crescimento de grão, durante a sinterização isotérmica (na presença / de poros),

$$\underline{d}^3 - d_0^3 = A(T) t \quad (2.28)$$

tem sido encontrada em vários trabalhos e foi explicada teoricamente por Kingery e François [39]. Essa expressão, desde que seja válida, pode ser incorporada à equação 2.27, que para  $\underline{d} \gg d_0$ , resulta:

$$P = P_0 - N \frac{D_v \gamma \Omega}{A R T} \ln (t/t_0) \quad (2.29)$$

Aplicando a equação 2.29 no estudo da sinterização de  $Al_2O_3$ , Coble [24] pode determinar um coeficiente de difusão aparente com 1 a 5 ordens de magnitude de discrepância com os valores de difusão obtidos do estágio inicial de sinterização e com medidas obtidas por outros métodos. Essa discrepância foi, posteriormente, diminuída por correções nos fatores numéricos, N [23]. Foi mostrado que esses fatores dependem pouco da forma do grão. A energia de ativação para o crescimento de grão em aglomerados sinterizados deve ser considerada como aquela para a densificação, mas não tem necessariamente uma conexão com a energia de ativação para o material livre de porosidade [39]. Apenas quando  $dp/dt$  é determinado para uma densidade constante ou um tamanho de grão constante, ela pode ser usada para calcular uma energia de ativação para a densificação [23].

Beere [28] reconsiderou os cálculos para a cinética de sinterização no segundo estágio, propondo um novo modelo, com uma aproximação mais rigorosa para a geometria dos poros. Ele assumiu uma curvatura complexa para a superfície dos poros, de modo que estes encontram os contornos de grão sob um ângulo diédrico constante, satisfazendo o balanço de tensões superficiais. As formas encontradas foram calculadas para a minimização da energia livre pela mu

dança da forma do poro a um volume constante. Uma vez encontrada a forma de equilíbrio, a curvatura superficial, a área superficial dos poros e a área dos contornos de grãos puderam ser calculadas para um dado volume de poros e um ângulo/diédrico. Disso decorre que para um dado ângulo diédrico, existe uma faixa de volume fracional de poros para a qual a estrutura de canais interconectados é estável. Por exemplo, para um ângulo diédrico de  $75^{\circ}$ , a faixa se estende de ~ 55% a 6% de porosidade. Nesse caso, para frações menores que 6%, a estrutura de canais é instável e se formam os poros fechados, enquanto que se o pó é compactado com 50% de porosidade, então a geometria dos poros deve entrar no segundo estágio / imediatamente após a formação do pescoço e o arredondamento / das superfícies.

Como a velocidade de sinterização não depende apenas da curvatura, mas também da concentração de vacâncias no contorno de grão, Beere [28] mostrou que o potencial termodinâmico para a sinterização passa por um mínimo a valores intermediários de porosidade. Isso ocorre porque a concentração de vacâncias na vizinhança do contorno de grão aumenta com o aumento da área desse contorno e, consequentemente, o potencial termodinâmico diminui. Mas, simultaneamente, a curvatura da superfície dos poros aumenta com a diminuição do volume dos poros, o que contribui para o aumento do potencial termodinâmico. Como resultado desses / dois efeitos, o potencial para a sinterização passa por um

mínimo a porosidades intermediárias.

A equação cinética obtida por Beere / [ 28 ] é essencialmente similar à equação de Cobbe [ 24 ] e os resultados se aproximam para baixas frações volumétricas de poros, mas a diferença aumenta para maiores porosidades. Isso porque Coble considerou apenas a mudança de curvatura da superfície dos poros, enquanto Beere inclui o efeito da mudança de concentração de vacâncias no contorno, que aumenta com o aumento da porosidade.

#### 2.1.5. - FATORES QUE INFLUEM NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

Os principais fatores que afetam a sinterização foram caracterizados nas secções anteriores, onde se considerou a termodinâmica, os mecanismos e a cinética do processo. Além da temperatura e tempo de sinterização, esses incluem todos os que são efetivos sob as condições dos modelos experimentais e devem ser considerados em qualquer processo de sinterização. Além desses, foram mencionados outros que podem atuar ou não, dependendo das propriedades dos pós reais e das condições experimentais de sinterização. Desde que esses fatores não podem ser separados rigorosamente, Thümmeler e Thomma [23] os classificam em três grupos principais, como segue: A - Propriedades do material dependentes / da temperatura (incluindo estrutura e estado de ligação) ;



B - Propriedades do pó, pré-tratamento e condições de sinterização; C - Constituintes estranhos (incluindo aqueles introduzidos pelas condições de sinterização).

Para a sinterização dos óxidos na fase sólida e na ausência de tensões externas, os principais fatores incluídos no grupo A são: estrutura cristalina, coeficientes de difusão (pelo reticulado, por contornos de grão e superficial); pressão de vapor e taxa de vaporização, relacionados ao mecanismo de difusão por fase gasosa. São propriedades intrínsecas do material que dependem da temperatura, afetam essencialmente, os mecanismos de transporte e estão incluídas nas equações cinéticas.

No grupo B, são consideradas: a área / de contacto efetiva entre as partículas, a atividade superficial, a atividade do reticulado e a orientação recíproca / das faces de contacto. Esses fatores envolvem também o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas e as condi-ções de prensagem.

Desde que a sinterização é promovida / pelo excesso de energia livre existente nos pó sobre aquela do material na forma policristalina densa, sabemos que a velocidade de sinterização aumenta com a diminuição do tamanho de partículas. A compactabilidade de um pó pode ser bastante afetada pela distribuição de tamanho, sendo que uma dis-

tribuição favorável pode melhorar a densidade a verde e após sinterização. Entretanto, normalmente os pós finos a apresentam menores densidade aparentes e a verde, devido ã forma e distribuição de tamanhos que são obtidas na preparação desses pós. Estes, especialmente quando prensados, tem maior área integral de contacto por unidade de volume, desde que não sejam muito fissurados.

Os pós de óxidos com uma certa pureza, são muitas vezes produzidos da calcinação de sais do metal . Os sais se apresentam na forma de finos cristais obtidos no processo químico. Na calcinação desses sais, ocorrem uma série de reações de decomposição, tal que as partículas de óxidos derivadas deles se apresentam normalmente na forma de agregados em que as partículas individuais podem ter uma orientação preferencial determinada pela estrutura dos cristalitos dos sais de origem. Nesses agregados, o tamanho de cristais (como determinado por métodos de difração de raio-X) e a compactação desses, depende fortemente da temperatura e do tempo de calcinação. Assim, as partículas de agregados podem / ser policristalinas densas ou altamente porosas. Desse modo são obtidas partículas menores que  $0,1 \mu\text{m}$  e com áreas específicas maiores que  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  . Vários trabalhos foram feitos na determinação das características dos pós e suas influên - cias na sinterabilidade [41, 42, 43, 44, 45, 46] .

A atividade do pó é de grande importânu

cia para a sinterização e é devida tanto à atividade de superfície quanto à do reticulado. As altas atividades superficiais podem estar relacionadas com a forma das partículas e é particularmente caracterizada por acentuadas irregularidades superficiais (rugosidade) e por altas áreas específicas. As curvaturas fortemente convexas fazem com que o início da sinterização ocorra a temperaturas mais baixas, principalmente pela atuação da difusão superficial. A atividade superficial parece ser um fator decisivo no início da sinterização [23]. A atividade do reticulado também é afetada pela ação de vários fatores relativos ao processo de preparação do pó. Defeitos no reticulado podem ser provocados por deformação a frio, durante a moagem ou mesmo durante a prensagem. O efeito da deformação é significativo principalmente quando a recuperação ocorre a temperaturas maiores que aquelas da sinterização. Maior atividade do reticulado é muitas vezes devida aos menores tamanhos dos cristalinos. O tamanho de cristalitos deve ter uma influência considerável na efetividade dos contornos de grão, como absorvedores de vacâncias.

Como a sinterização é um processo dependente da difusão, um outro fator que pode afetar a atividade do reticulado aparece quando o material está sujeito a desvios da estequiometria. Isso é comumente encontrado em óxidos. Por exemplo, o dióxido de urânio pode apresentar um excesso de oxigênio ( $UO_{2+x}$ ) na forma de átomos intersticiais que induzem a formação de aglomerados ("clusters") de

defeitos no reticulado, diminuindo a energia de ativação para auto difusão. A quantidade de oxigênio intersticial (normalmente caracterizada pela relação O/U) é determinada pelo equilíbrio com o oxigênio presente na atmosfera de sinterização a uma determinada temperatura, assim essa influência pode ser rapidamente eliminada numa atmosfera redutora de hidrogênio, mas pode atuar durante todo o processo se uma certa pressão parcial de oxigênio for mantida na atmosfera, promovendo a rápida densificação e o crescimento de grão. A difusão também pode ser aumentada pelo efeito de irradiação / corpuscular sobre o material. Os danos causados pela irradiação sobre o reticulado cristalino são caracterizados por defeitos pontuais com o deslocamento dos átomos de suas posições regulares para posições intersticiais e a formação de vacâncias.

Os fatores incluídos no grupo C, referentes à presença de constituintes estranhos no material sendo sinterizado, podem ser divididos de acordo com o tipo de impureza em: solúveis (presentes homogeneamente ou heterogeneamente); insolúveis; camadas superficiais e gases (adsorvidos, oclusos e dissolvidos).

As impurezas solúveis podem influenciar a sinterização de várias maneiras. Átomos estranhos em posições intersticiais ou substitucionais podem atuar da mesma maneira que o oxigênio no  $UO_2$ , mencionado acima, na produção

de defeitos, mudando o parâmetro de rede ou provocando tensões adicionais no reticulado. Isso é comumente observado / para o efeito da presença de cátions substitucionais com valências diferentes daquela do constituinte principal. Por exemplo, adições de  $Y_2O_3$  em  $ThO_2$ . Outro efeito de impurezas solúveis é a mudança da energia de contorno de grão. Nesse caso, por exemplo, se uma impureza é capaz de diminuir a / energia do contorno de grão, durante a sinterização ela tenderá a segregar para essa região, de modo a diminuir a energia total do sistema e conseqüentemente diminuir o potencial / termodinâmico para o crescimento de grão. Como o crescimento de grão muitas vezes é prejudicial para os últimos estágios de sinterização, impedindo a obtenção de corpos livres de porosidade, pequenas adições de impurezas desse tipo são utilizadas para inibir o crescimento de grão.

Devido a alta atividade superficial dos pós fino, adsorção química de gases e vapores em suas superfícies deve certamente ocorrer, a menos que precauções sejam tomadas. No caso de pós com áreas específicas maiores que  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ , a formação de monocamadas de gases adsorvidos / pode representar variações na composição do pó maiores que 1% em peso. Esses pós também apresentam alta reatividade / química. Um exemplo importante é o dióxido de urânio que, se mantido a temperatura ambiente e ao ar, tem sua relação O/U diretamente relacionada com a área específica.

Em óxidos, o principal efeito da atmosfera de sinterização é aquele já mencionado, devido a influência da pressão parcial de oxigênio. A sinterização pode ainda ser promovida pela utilização de gases agressivos ou pela utilização de vácuo. Este remove os gases adsorvidos e evita que gases fiquem presos nos poros fechados dificultando a densificação no estágio final. A presença de gases no interior dos poros fechados afeta a densificação final principalmente quando a solubilidade ou o coeficiente de difusão desses gases no reticulado do material sendo sinterizado é pequena.

## 2.2. - FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA DURANTE A SINTERIZAÇÃO

Nesta secção será considerado o caso / particular da mistura dos óxidos de tório e de urânio.

Tanto  $\text{ThO}_2$  quanto o  $\text{UO}_2$  apresentam uma estrutura cúbica de face centrada do tipo da fluorita e são completamente solúveis um no outro. A figura 2.5 mostra a linha líquidus e a variação do parâmetro de rede para o sistema  $(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2$  [3, 48, 49] .

Durante a sinterização da mistura dos dois óxidos, deve ocorrer a formação de solução sólida caracterizada pela interdifusão de cátions de Th para o interior/

do reticulado do óxido de urânio e de cátions de U para o interior do reticulado do óxido de tório.

A formação de solução sólida pode ser tratada como uma reação entre sólidos. O processo normalmente envolve um sistema heterogêneo (mais de uma fase), onde ocorrem mudanças num contorno de fase. Nesse processo devem ocorrer:

1 - transporte de material (reagentes / ou componentes individuais) para o contorno de fase.

2 - reação no contorno (dissolução, ou seja, difusão de um componente para o interior do reticulado cristalino do outro).

No caso da mistura de pós, uma fase é constituída por partículas distintas de um componente, misturadas com uma segunda fase também constituída por partículas distintas. O transporte de material pode, então, ocorrer / por vários caminhos: por difusão através de fase gasosa, difusão superficial, difusão por contornos de grão e através / dos contornos de grão. Os contornos aparecendo no caso de ocorrer sinterização.

A cinética de formação de solução sólida será relativamente simples, se a velocidade máxima com

que ocorre um dos mecanismos do processo, é muito menor que a velocidade dos outros. O mecanismo de menor velocidade será o controlador da cinética do processo.

Dois desses mecanismos normalmente são importantes na formação de solução sólida em mistura de pós: a difusão para o interior do reticulado cristalino e a evaporação. Este último, quando o transporte de material é feito por fase gasosa.

Para a formação de solução sólida durante a sinterização de uma mistura de pós de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{UO}_2$ . o transporte de material por fase gasosa não deve contribuir / significativamente. Isso pode ser esperado, devido às baixas / pressões de vapor desse óxidos nas temperaturas normais de sinterização, sob uma atmosfera redutora 3, 8, 25. Os outros mecanismos de transporte devem predominar sendo que o mecanismo controlador da velocidade deve ser a difusão para o interior do reticulado das partículas.

Para estudar a difusão para o interior / das partículas, vamos considerar primeiro a difusão através / de uma interface plana entre uma região constituída de  $\text{UO}_2$  e outra de  $\text{ThO}_2$ . O efeito total da interdifusão entre as duas regiões é um fluxo de cátions de urânio ( $J_U$ ) na direção da região de  $\text{ThO}_2$  e um fluxo de cátions de tório ( $J_{Th}$ ) na direção contrária. Forma-se uma camada de solução sólida /



(Th, U)  $O_2$  entre as regiões iniciais, com uma diferença de potencial química ( $\mu$ ) através de sua espessura ( $x$ ), como mostra esquematicamente a figura 2.6. Aplicando a lei de Fick e considerando o potencial químico ( $\mu$ ), ao longo da camada, proporcional a sua espessura, temos que a velocidade de formação da camada de solução sólida é dada pela lei parabólica:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{x} = \frac{K'D}{x} \quad (2.30)$$

onde  $K$  é uma constante de velocidade de reação e é proporcional ao coeficiente de difusão ( $D$ ).

No caso de uma mistura de pós, podemos considerar uma partícula esférica de raio  $r$ , constituída de um dos componentes da mistura, para o interior da qual está ocorrendo a difusão de cátions do outro componente. Forma-se, então, uma camada de solução sólida de espessura  $x$  a partir de sua superfície, como mostra esquematicamente a figura 2.7. Esse processo pode ser analisado de maneira simplificada, pelo método derivado por Jander. O volume  $V$  do material não reagido após um tempo  $t$ , será:

$$V = \frac{4}{3} \pi (r - x)^3 = \frac{4}{3} \pi r^3 (1 - \alpha) \quad (2.31)$$

onde  $\alpha$  é a fração volumétrica de solução sólida formada. Da

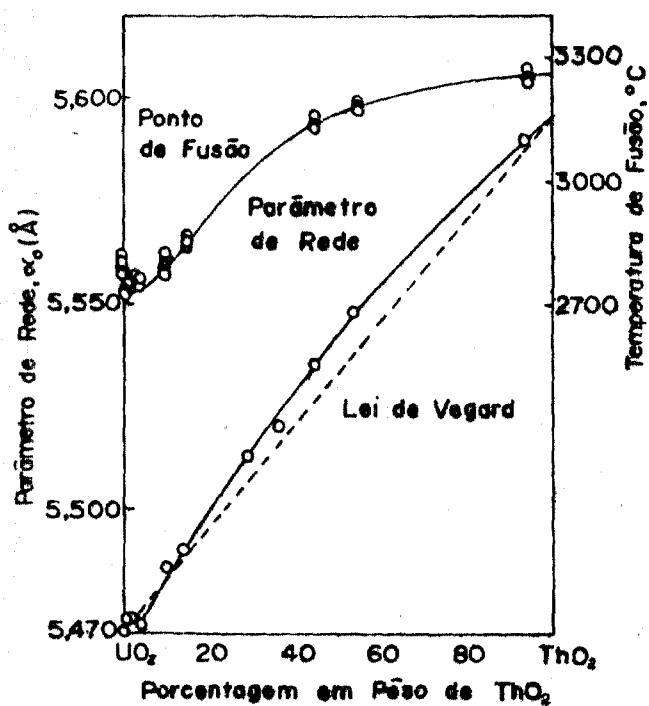


FIGURA 2.5. - PONTO DE FUSÃO e parâmetro de rêde no sistema  $UO_2 - ThO_2$ . De acôrdo com Christensen [48]

FIGURA 2.6.

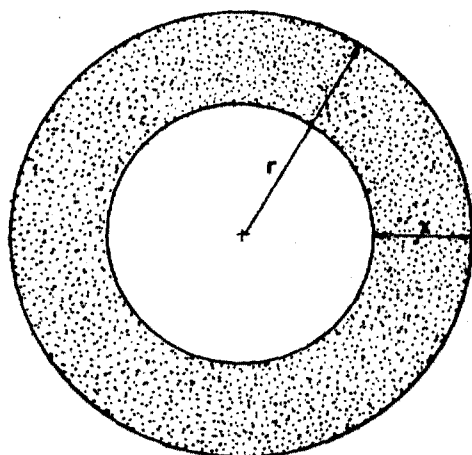
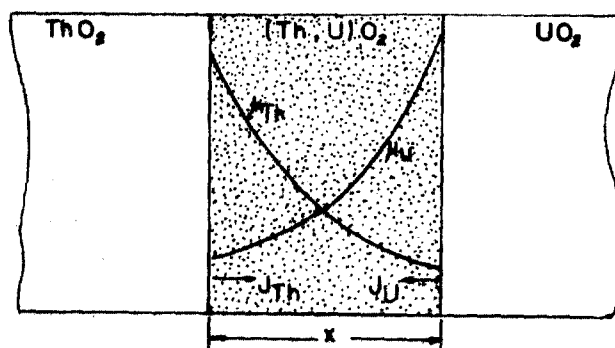


FIGURA 2.7.

igualdade acima, temos que:

$$x = r ( 1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} ) \quad (2.32)$$

Integrando a equação 2.30 e substituindo x pela equação /  
2.32, temos:

$$( 1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} )^2 = \left( \frac{K'D}{r^2} \right) t \quad (2.33)$$

Da equação acima, temos que a formação/  
de solução sólida controlada pela difusão pelo reticulado é  
dependente do tamanho das partículas e do coeficiente de di-  
fusão. Para os pós reais, devem aparecer as influências da  
forma irregular das partículas e da atividade do reticulado.  
Durante a sinterização o comportamento previsto nessa equa-  
ção pode sofrer desvios significativos, devido às mudanças /  
na geometria do sistema.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

O fluxograma mostrado na figura 3.1. / procura dar uma visão geral do trabalho experimental mas não inclui alguns ensaios feitos paralelamente com o objetivo de dar informações necessárias a ensaios específicos ou para verificação de resultados.

As pastilhas de  $(Th, U)O_2$  foram preparados a partir da mistura de pós de  $ThO_2$  com  $UO_2$  e com  $U_3O_8$  . Na primeira etapa do trabalho, constituída da preparação e caracterização desses pós, foram introduzidas duas variáveis a serem consideradas: (a) diferentes temperaturas de calcinação do diuranato de amônia (DUA) e do oxalato de tório, para a obtenção do  $U_3O_8$  e do  $ThO_2$ , respectivamente; (b) dois tipos de  $UO_2$  , um preparado a partir do DUA e outro a partir / do tricarbonato de amônio e uranilo. Essas variáveis têm grande influência nas características e propriedades físicas dos pós, e conseqüentemente, no comportamento durante a sinterização.

As misturas dos pós de óxidos foram feitas de maneira a obter alto grau de homogeneização, mantendo -se constante as condições do equipamento e o tempo de mistura empregados. Também foi considerada a possibilidade de proceder à mistura dos sais de urânio e tório, antes da calcinação, esperando-se atingir um certo grau de formação de

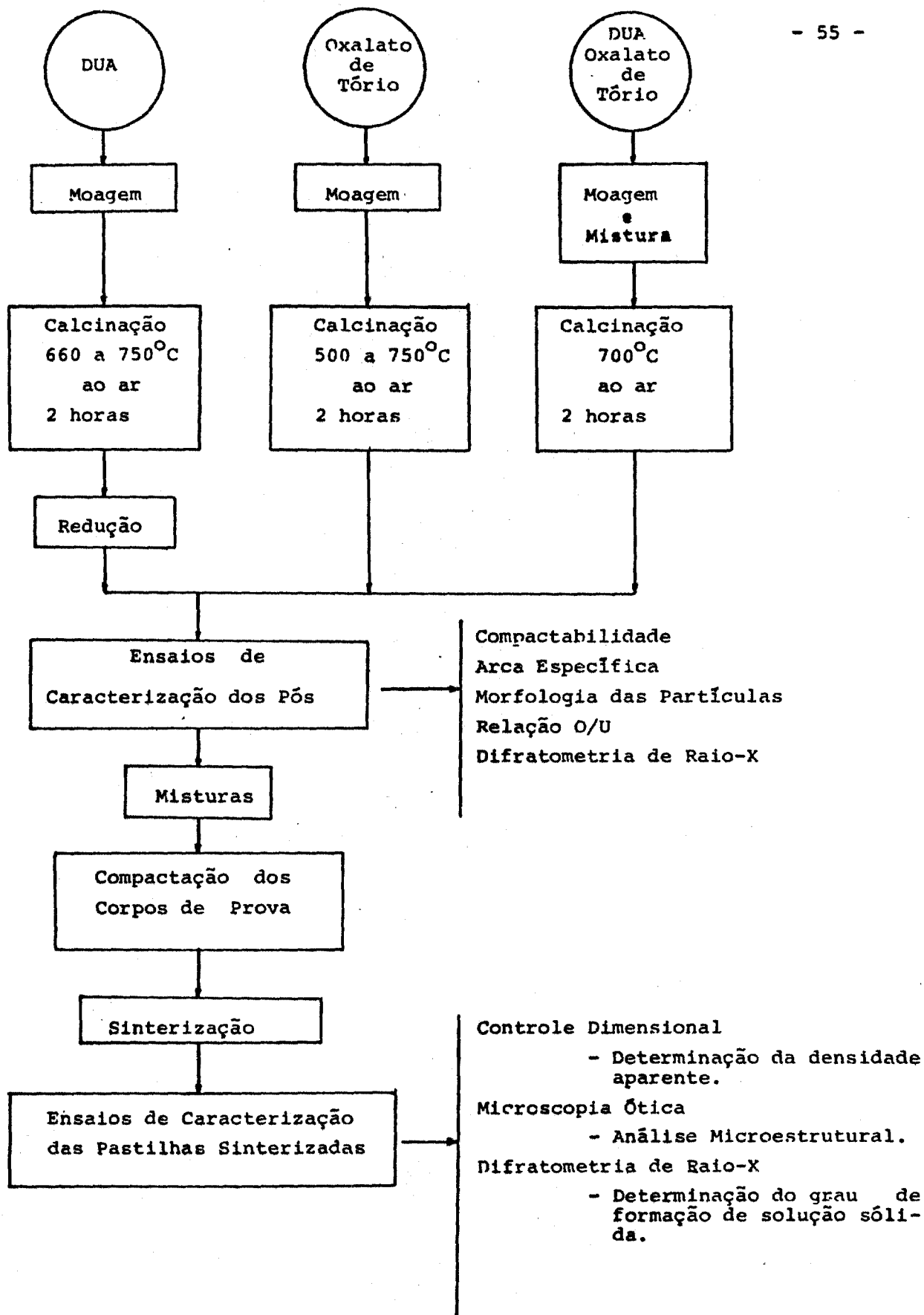


FIGURA 3.1.

solução sólida no pó, antes da compactação e sinterização . Alguns corpos de prova foram preparados a partir de misturas grosseiras, considerando a necessidade de comparação com aqueles melhor homogeneizados.

Depois de feita a compactação dos corpos de prova, na forma de pastilhas, procedeu-se às sinterizações. Estas foram feitas a temperaturas na faixa de 1400 a 1700°C com tempos de sinterização variando de 1 a 4 horas. Procurou-se ter um bom controle da atmosfera de argônio, de modo a manter a pressão parcial de oxigênio baixa e constante durante todas as sinterizações. A velocidade de aquecimento adotada foi a mais alta possível. Isso foi feito para permitir uma comparação dos resultados das medidas de densificação dos corpos de prova com os dados encontrados na literatura e com os modelos teóricos desenvolvidos para sinterização isotérmica.

### 3.1. - PREPARAÇÃO DOS PÓS

Os óxidos de urânio foram preparados a partir de diuranato de amônio e de tricarbonato de amônio e uranilo, procedentes do Centro de Engenharia Química do IEA. O óxido de tório foi obtido do oxalato de tório, de mesma procedência. As análises químicas desses materiais são apresentadas na tabela 3.1.

TABELA 3.1. - Análises químicas dos sais fornecidos pelo Centro de Engenharia Química do IEA.

Elemento	DUA ( $\mu\text{g/g}$ de U)	ATCU ( $\mu\text{g/g}$ de U)	Oxalato de Tório ( $\mu\text{g/g}$ de $\text{ThO}_2$ )
Fe	< < 14	< 14	< 5
Si	~ 10	~ 110	6,4
Mn	< 1	< 1	< 0,5
B	< 0,1	< 0,1	< 1
Mg	< 2	< 2	1,6
Pb	~ 20	< 1	1,4
Ag	< 0,1	~ 1	5,2
Sr	-	-	100
Bo	-	-	3,5
Cd	< 0,3	< 0,6	1,8
Cr	< 3	< 3	1
Na	-	-	14
P	< 55	< 500	

### 3.1.1. - MOAGEM DOS SAIS DE URÂNIO E DE TÓRIO

Os sais, como recebidos, foram colocados em bandejas de aço inoxidável e levados a uma estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  onde foram mantidos por 18 horas para eliminação de umidade. Em seguida foram moídos em moinhos de bolas por 45 minutos. O objetivo desta moagem foi reduzir os agregados / formados no processo de precipitação envolvido na preparação desses sais.

### 3.1.2. - CALCINAÇÃO

Antes de proceder à calcinação do DUA, procurou-se determinar a menor temperatura em que ocorre a total decomposição do mesmo, formando  $\text{U}_3\text{O}_8$ , com o tempo de calcinação fixado em duas horas. Para isso, foram feitas / análises termogravimétricas do pó de DUA, como recebido, num aparelho do tipo "Dupont-990 Thermal Analyzer" e a menor temperatura foi determinada estar entre  $650$  a  $660^{\circ}\text{C}$ , com uma perda de massa total de 15,02%. Numa análise com velocidade de aquecimento constante ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ), observou-se que o início da perda de massa ocorre a aproximadamente  $130^{\circ}\text{C}$ .

O pó de DUA, sêco e moído, foi colocado em bandejas de liga de Fe - Cr e calcinado em forno de resis



tência elétrica, ao ar. Parte do material foi calcinado a  $660^{\circ}\text{C}$  por duas horas, obtendo-se um óxido de urânio que foi denominado  $\text{U}_3\text{O}_8(660)$  e parte do material foi calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$  por duas horas, obtend-se o óxido de urânio denominado  $\text{U}_3\text{O}_8(750)$ . Durante essa calcinação, pode ocorrer alguma contaminação de ferro no material, devido à bandeja. Isso foi verificado, e a análise indicou a presença de  $\sim 400$  ppm de ferro, após a calcinação.

Para a calcinação do oxalato de tório, também foram feitas as análises termogravimétricas, determinando-se que a decomposição completa, por um tempo de duas horas, é conseguida a uma temperatura mínima entre  $480$  e  $500^{\circ}\text{C}$ , com uma perda de massa total de  $48,68\%$ . Na análise com velocidade de aquecimento constante, observou-se que o início da perda de massa ocorre a aproximadamente  $90^{\circ}\text{C}$ .

O oxalato de tório, seco e moido, foi calcinado seguindo o mesmo procedimento empregado para o DUA. Parte do material foi calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$  por duas horas, obtendo-se um óxido de tório que foi denominado  $\text{ThO}_2(500)$  e parte do material foi calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$  por duas horas, obtendo-se o  $\text{ThO}_2(750)$ .

### 3.1.3 - REDUÇÃO DO $U_3O_8$

Para a obtenção dos pós de  $UO_2$ , foram utilizados dois tipos de sais de urânio. O primeiro foi obtido da redução de  $U_3O_8$  (660) num forno de resistência elétrica com mufla tubular, a  $750^\circ C$  em atmosfera de hidrogênio por duas horas. O segundo foi obtido da calcinação do ATCU a  $750^\circ C$  por duas horas, ao ar e redução a  $750^\circ C$  por duas horas em atmosfera de hidrogênio. Os pós de  $UO_2$  obtidos foram denominados  $UO_2$  (DUA) e  $UO_2$  (ATCU), respectivamente.

### 3.2. - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

#### 3.2.1. - RECALCINAÇÃO DOS PÓS

Para verificar o grau de decomposição atingido durante as calcinações, foi feito um ensaio de calcinação dos óxidos.

Foram utilizados cadinhos de sílica previamente lavados com água e álcool e aquecidos a  $450^\circ C$  para eliminação de qualquer material volátil que estivesse aderido aos mesmos. Os cadinhos foram forçados com pedos amostrados e pesados. Os resultados de material perdido dos pedos amostrados foram comparados com os resultados obtidos com pedos amostrados e pesados diretamente nos cadinhos de sílica.

TABELA 3.2

Material	Perda de Massa na Recalci- nação (%)	Densidades Aparentes (g/cm <sup>3</sup> )			Área Especí- ca (m <sup>2</sup> /g)	Relação O/U
		Solta	Batida	Limite		
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (660)	0,67	0,57	0,86	1,14	1,83	-
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (750)	0,31	0,58	0,91	1,23	1,48	-
UO <sub>2</sub> (DUA)	-	-	-	-	1,28	2,15
UO <sub>2</sub> (ATCU)	-	-	-	-	0,32	2,04
ThO <sub>2</sub> (500)	1,34	1,15	1,84	2,19	5,95	-
ThO <sub>2</sub> (750)	0,21	1,34	1,94	2,35	3,74	-

dos em um forno elétrico a  $800^{\circ}\text{C}$  por uma hora, ao ar. Foram feitas medidas do peso dos cadinhos vazios, com material de pois da secagem a  $100^{\circ}\text{C}$  e depois do aquecimento a  $800^{\circ}\text{C}$ , em uma balança analítica. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2.

### 3.2.2. - DENSIDADES APARENTES

As densidades aparentes dos pós foram determinadas segundo três métodos diferentes, obtendo-se a densidade aparente solta, a densidade aparente batida e a densidade aparente limite. Esses parâmetros constituem uma medida da compactabilidade dos pós.

A densidade aparente solta é determinada fazendo-se o material escoar através de um funil padronizado e recebendo-o num recipiente de volume conhecido. Ne nhuma outra forma de adensamento do pó é incluída. Com a massa do material contido no interior do recipiente, obtêm -se sua densidade solta. A densidade aparente batida é de terminada fazendo-se com que cerca de 20g do material escoe para o interior de uma proveta e provocando-se o adensamento parcial do mesmo, por meio de 20 batidas provocadas pela que da a proveta a partir de uma altura constante de 50mm. Com a massa do material e o volume ocupado pelo mesmo na proveta, obtêm-se a densidade aparente batida. A densidade aparente/

limite é determinada com o prosseguimento das batidas até que o volume se torne constante. Os resultados são apresentados na tabela 3.2.

### 3.2.3. - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO O/U

A determinação da relação O/U foi feita para os pós de  $UO_2$ , desde que estes podem sofrer grandes desvios da estequiometria. Foram retiradas amostras de aproximadamente 2,5g de cada um dos materiais. Essas amostras foram colocadas em cadinhos de sílica preparados como para a recalcinação. Não foi feita a secagem dos materiais, pois / mesmo sob um vácuo de  $5 \times 10^{-4}$  torr, com o aquecimento a  $110^\circ C$ , pôde-se detectar um aumento de massa devido provavelmente à oxidação dos mesmos. Os cadinhos com material foram aquecidos a  $650^\circ C$  por uma hora em forno elétrico e ao ar. O resfriamento foi feito retirando os cadinhos do forno ainda quente e colocando-os em um dessecador. Supondo que todo o material tenha se oxidado para  $U_3O_8$ , através das medidas de ganho de massa, pode-se calcular a relação O/U dos pós de  $UO_2$ . Deve-se notar que este método está sujeito a erros / pois o  $U_3O_8$  também não é um composto estequiometricamente estável, porém seus desvios da estequiometria são pequenos à temperatura ambiente, como indica o diagrama de equilíbrio U - O [25]. Os resultados são apresentados na tabela 3.2.

#### 3.2.4. - DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA

A determinação da área específica foi feita pela técnica de adsorção gasosa, pelo método BET modificado [50]. O método se baseia na determinação das isotermas de adsorção de um gás sobre a superfície das partículas do material. Utilizou-se um aparelho constituído de uma unidade de cromatografia gasosa, um forno de resistência elétrica para desgaseificação da amostra e uma unidade registradora e integradora, para registro das curvas de adsorção e de dessorção dos gases. Utiliza-se o hélio como gás de arraste e o nitrogênio como gás de adsorção [50]. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2.

#### 3.2.5. - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X dos pós foi feita num difratômetro modelo SG - 7 (Rigaku - Denki), usando a radiação  $K_{\alpha}$  de cobre, filtro de níquel e 40 kV e 20 mA.

Os difratogramas apresentam os picos / correspondentes aos planos de reflexão característicos das estruturas cristalinas de cada um dos óxidos analisados, não indicando a presença de nenhuma outra fase cristalina. Pode-se observar picos bastantes largos para todos os pós ana-

lisados, exceto para o  $\text{UO}_2$  (ATCU). Comparativamente, os picos mais largos são obtidos para os pós de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (660) e  $\text{ThO}_2$  (500), com um estreitamento relativo para os pós de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (750) e  $\text{ThO}_2$  (750), respectivamente. O aparecimento de picos largos indica um baixo grau de cristalinidade dos pós, que pode ser relacionado com um tamanho de cristalitos, que é inversamente proporcional à largura dos picos [51, 44, 45].

### 3.2.6. - MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para a caracterização da morfologia das partículas ou agregados constituintes dos pós. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan, modelo S-4, de 30 kV. As amostras de pó para observação foram preparadas fazendo-se uma dispersão do material em álcool, com o auxílio de um vibrador ultrassônico, para reduzir os aglomerados. Essa dispersão é depositada através de uma seringa hipodérmica, sobre a superfície polida de um suporte / de alumínio [52]. Após a evaporação do álcool, é feito um recobrimento com uma camada de ouro, por evaporação a vácuo, empregando um aparelho metalizador.

Algumas das micrografias dos pós, obtidas pela técnica descrita acima, são apresentadas nas figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5. Observou-se que tanto o  $\text{U}_3\text{O}_8$  obti-

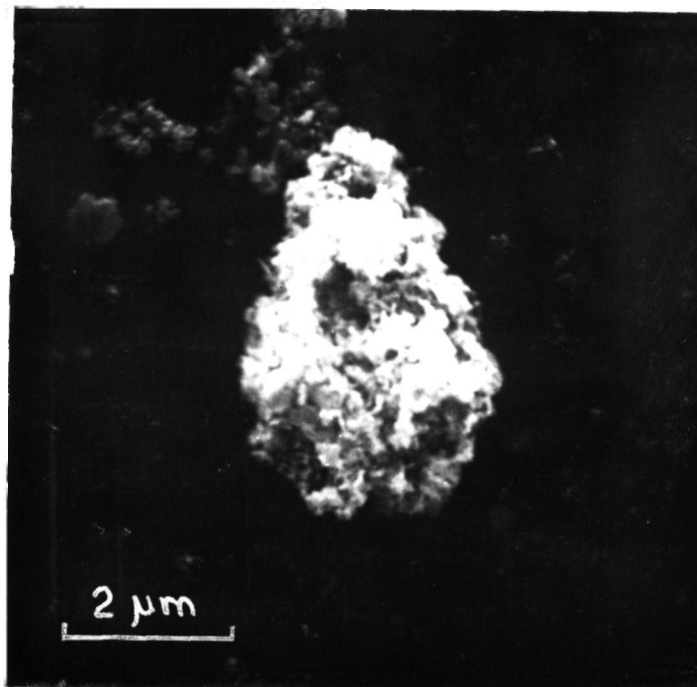


FIGURA 3.2.a. - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)  
do  $U_3O_8$  (660).

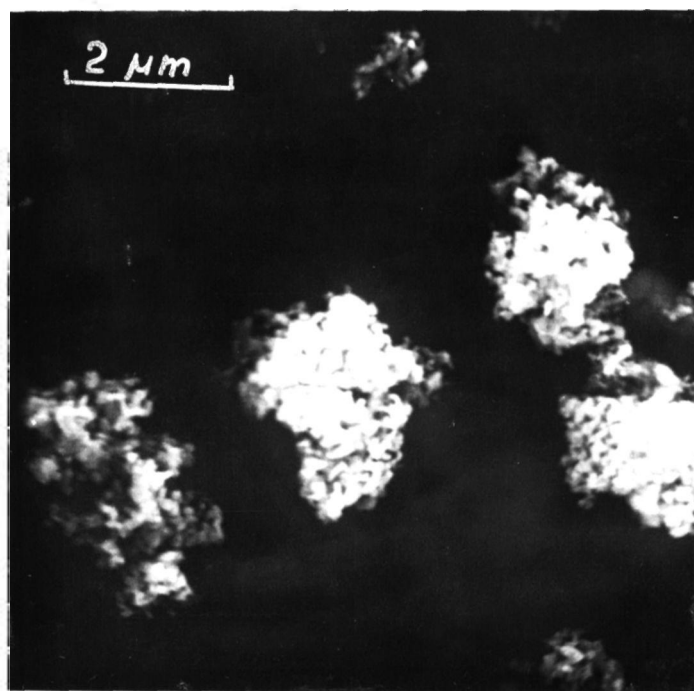


FIGURA 3.2.b. - MEV do  $U_3O_8$  (750).



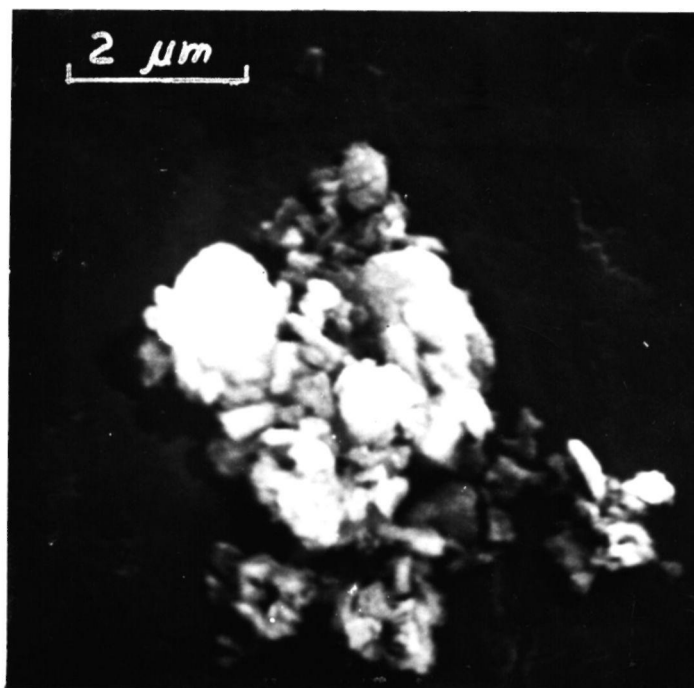


FIGURA 3.3.a. - MEV do  $\text{ThO}_2$  (500)

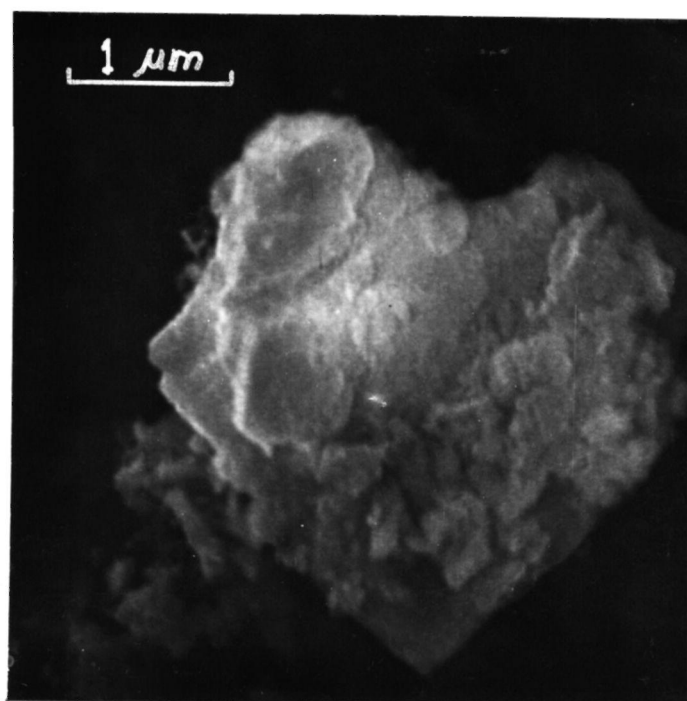


FIGURA 3.3.b. - MEV do  $\text{ThO}_2$  (750).

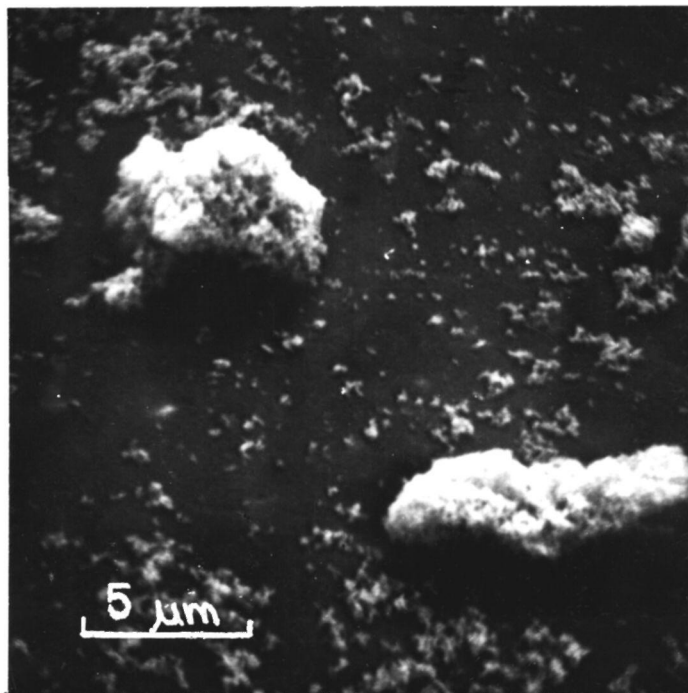


FIGURA 3.4. - MEV do UO<sub>2</sub> (DUA) .

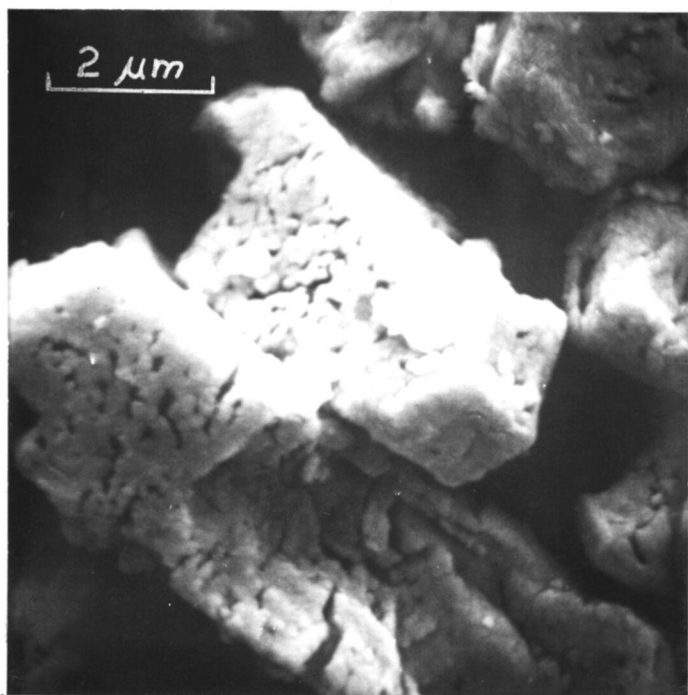


FIGURA 3.5. - MEV do UO<sub>2</sub> (ATCU)

do da calcinação do DUA quanto o  $\text{ThO}_2$  são constituídos de aglomerados de partículas muito pequenas e mesmo com dez mil vezes de aumento, as menores partículas observadas foram / identificadas como sendo aglomerados de partículas ainda me- nores. Para estas, não foi possível obter resolução sufici- ente para caracterizar suas morfologias. Na figura 3.2 po- de-se notar que os aglomerados de  $\text{U}_3\text{O}_8$  apresentam um arredon- damento das bordas mais acentuado para a temperatura de cal- cinação mais alta, indicando um início de sinterização des- ses aglomerados. Para o  $\text{UO}_2$  (DUA), não se observam diferen- ças significativas em relação ao  $\text{U}_3\text{O}_8$  do qual se originou. As partículas de  $\text{UO}_2$  (ATCU) apresentam formas geométricas regu- lares, com algumas trincas e poucos poros, ao contrário dos aglomerados de  $\text{UO}_2$  (DUA), que se mostram bastante porosos.

### 3.3. - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

#### 3.3.1. - MISTURAS

As misturas foram preparadas combinando os vários tipos de pós dos óxidos. As proporções foram cal- culadas para produzir uma composição final, nas pastilhas / sinterizadas, de 10% em peso de  $\text{UO}_2$ . Foram preparadas sete tipos diferentes de misturas, como segue:

- Mistura nº 1 -  $\text{ThO}_2$  (500) +  $\text{U}_3\text{O}_8$  (660)  
Mistura nº 2 -  $\text{ThO}_2$  (500) +  $\text{U}_3\text{O}_8$  (750)  
Mistura nº 3 -  $\text{ThO}_2$  (750) +  $\text{U}_3\text{O}_8$  (660)  
Mistura nº 4 -  $\text{ThO}_2$  (750) +  $\text{U}_3\text{O}_8$  (750)  
Mistura nº 5 -  $\text{ThO}_2$  (500) +  $\text{UO}_2$  (DUA)  
Mistura nº 6 -  $\text{ThO}_2$  (500) +  $\text{UO}_2$  (ATCU)  
Mistura nº 7 - Oxalato de tório + diuranato de amônio.

Os pós de óxidos foram misturados a sêco em um misturador "Mixer - R - Mill" (Spex Industries, / Inc.), que apresenta grande eficiência, com recipiente e bolas de material plástico.

A mistura nº 7 foi feita após a secagem dos dois sais a  $110^\circ\text{C}$  por 18 horas, num moinho de bolas, a sêco, por um tempo de 45 minutos. Em seguida, essa mistura/ foi calcinada a  $700^\circ\text{C}$  por duas horas, seguindo o procedimento descrito para a moagem e calcinação dos óxidos individu - ais. Após a calcinação, foi feita uma homogeneização final no misturador "Mixer - R - Mill". Como foi observado na análise termogravimétrica dos sais, a decomposição dos mesmos se inicia a temperaturas próximas a  $100^\circ\text{C}$ , por isso, para o cálculo da composição dessa mistura, foi necessária a deter - minação da perda de massa ocorrida durante a secagem dos sais a  $110^\circ\text{C}$  por 18 horas.

O procedimento descrito acima teve o objetivo de produzir uma mistura de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  com uma certa quantidade de solução sólida  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ . De fato, a análise por difratometria de raio-X dessa mistura indicou a formação de 43,4% de solução sólida durante a calcinação. A técnica de difratometria de raio-X utilizada está descrito na seção 3.5.3.

Além das misturas preparadas como descrito acima, para as composições nº 1, 5, 6 e 7 foram preparadas misturas com baixo grau de homogeneização. As três primeiras foram obtidas através da agitação manual dos pós no interior de um recipiente fechado, até que, visualmente, se observasse uma homogeneidade na cor. A última foi obtida durante a preparação da mistura nº 7, simplesmente separando uma parte do material após a calcinação, sem fazer a homogeneização final no misturador /Mixer - R - Mill".

### 3.3.2 - COMPACTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova, em forma de pastilhas cilíndricas com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura, foram obtidos pela compactação das misturas de pós em prensa manual, empregando-se matriz de aço para compactação com duplo efeito.

Para determinar a pressão de compactação adequada, foram feitos alguns ensaios, utilizando-se apenas o pó de  $\text{ThO}_2$  (500), desde que este é o principal constituinte das misturas. Com base nesses ensaios, ficou definida a pressão de  $4000 \text{ kgf/cm}^2$ , a ser adotada como constante na compactação das pastilhas. Isso porque com essa pressão pôde-se atingir uma densidade a verde maior que 50% da densidade teórica, enquanto que um aumento na pressão para  $5000 \text{ kgf/cm}^2$  não produz um aumento significativo na densidade a verde das pastilhas enquanto demanda um esforço bastante / grande em relação à capacidade da prensa utilizada.

Na compactação dos corpos de prova, utilizou-se estearato de zinco como lubrificante, aplicado sobre a superfície da matriz e a pressão sendo elevada até  $\sim 800 \text{ Kgf/cm}^2$ , seguida por um descarregamento e novamente elevada até a pressão máxima de  $4000 \text{ Kgf/cm}^2$ . Com esse procedimento, evitou-se o aparecimento de trincas e laminações.

Após a compactação, todos os corpos de prova foram submetidos a um exame visual para a verificação/da existência de defeitos superficiais e em seguida medidas e pesadas para a determinação da densidade a verde. A tabela 3.3. apresenta os valores médios obtidos para a densidade a verde dos corpos de prova constituídos pelas diferentes / misturas.

TABELA 3.3

MISTURA Nº	NÚMERO DE COR POS DE PROVA	DENSIDADE A VERDE (g/cm <sup>2</sup> )	% DENSIDADE TEÓRICO
1	48	5,23 ± 0,04	53,3
2	11	5,20 ± 0,02	53,0
3	13	5,83 ± 0,02	59,4
4	12	5,87 ± 0,01	59,8
5	49	5,39 ± 0,02	53,4
6	49	5,39 ± 0,02	53,4
7	47	5,66 ± 0,01	57,7

### 3.4. - SINTERIZAÇÃO

As pastilhas foram sinterizadas nas temperaturas de 1400, 1500, 1600 e 1700°C por 1, 2, 3 e 4 horas, sob uma atmosfera de argônio. Utilizou-se um forno "Wild Barfield" (NRC) de resistência tubular de tungstênio. A temperatura foi medida com um pirômetro ótico, através de uma janela de vidro e com o auxílio de um espelho e um prisma. A atmosfera de argônio foi mantida com pressão e vazão constantes de aproximadamente 3 psi e 2 l/min, respectivamente.

Durante a sinterização, as pastilhas eram mantidas no interior de um cadinho de grafita em posições predeterminadas, em pilhas de quatro, para levar em conta o gradiente radial de temperatura. Cada uma das pilhas sendo formadas por pastilhas da mesma constituição, com as três inferiores correspondentes à mistura mais homogênea e a superior sendo de mistura heterogênea. Como mostra a figura 3.6., as pastilhas foram recobertas por um pó de  $\text{ThO}_2$  (previamente calcinado a 1600°C), separando-as do cadinho. Sobre a camada de pó foi colocada uma pastilha de  $\text{UO}_2$ , protegida por uma placa de molibdênio, para servir como superfície de leitura da temperatura, por pirômetro ótico.

Para a correção da medida de temperatura, dada pelo pirômetro ótico, considerando-se as condições



de leitura, que envolvem a superfície de emissão da radiação (pastilha de  $UO_2$ ), orifício na tampa do cadinho, espelho, janela de vidro e prisma, foi construída uma curva de correção. Todas as condições de sinterização e de leitura com o pirômetro foram estabelecidas e fixadas. Nessas condições, foi introduzido no cadinho um termopar Pt - Pt 13% Rh previamente calibrado, de modo a medir a temperatura na superfície da pastilha de  $UO_2$ . Em seguida, o forno foi aquecido a várias temperaturas, até  $1500^{\circ}C$  e após a estabilização em cada temperatura, fez-se a leitura simultânea da temperatura / dada pelo termopar e pelo pirômetro ótico. Esse procedimento foi repetido três vezes, a partir da instalação do cadinho. Com os valores obtidos, pôde-se construir uma curva de correção dada por:

$$T_c = a T_p^b$$

onde  $T_c$  = temperatura corrigida  
 $T_p$  = temperatura dada pelo pirômetro ótico  
 $a$  = 0,9769  
 $b$  = 1,0207

O erro padrão na determinação de  $T_c$  foi calculado, obtendo-se um valor de  $16^{\circ}C$ . Isso garante uma reprodutividade satisfatória para uma temperatura de sinterização, mas não corresponde ao valor absoluto real da temperatura nas pastilhas.

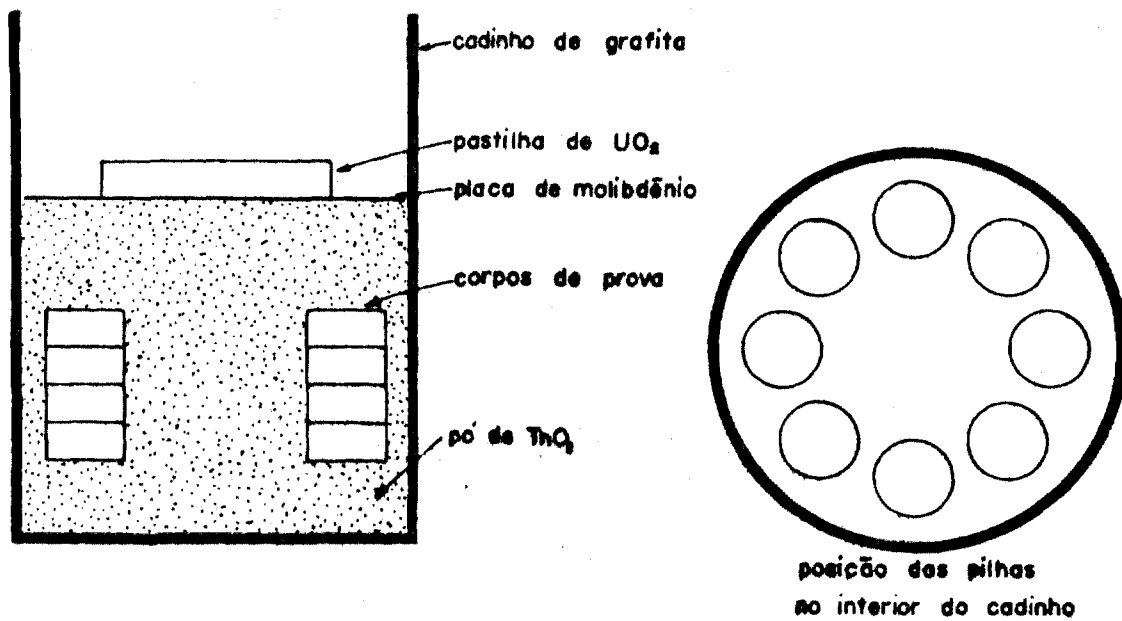


FIGURA 3.6.

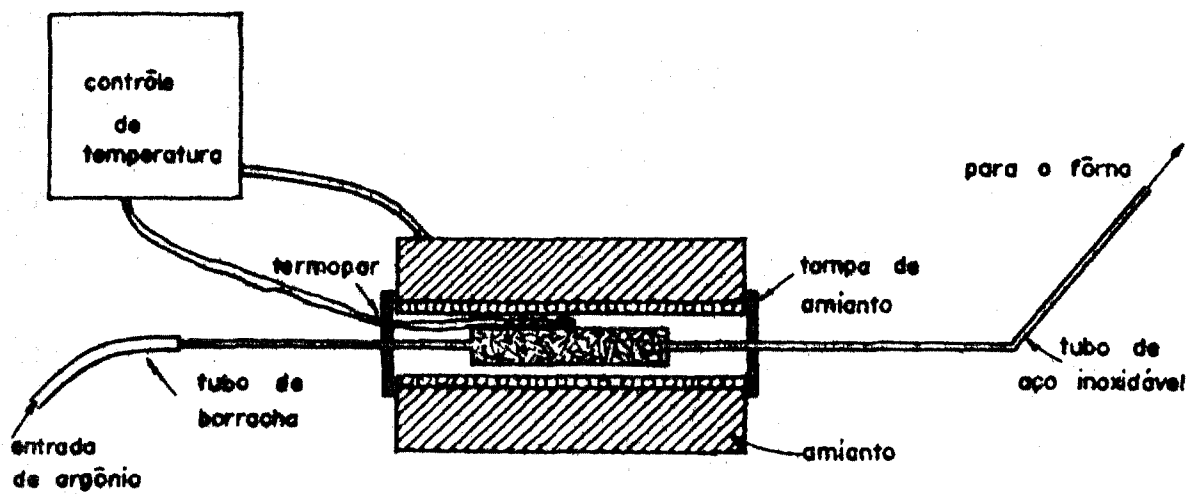


FIGURA 3.7. - Sistema de "trap".

O gás argônio utilizado foi do tipo comercial (Argônio - U, Oxigênio do Brasil S/A), e nesse tipo de gás a concentração de oxigênio é significativa e pode variar de modo a afetar o processo de sinterização. Por isso, foi utilizado o sistema de "trap", mostrado na figura 3.7, onde limalha de urânio metálico é aquecida em um forno tubular de resistência elétrica, a uma temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ , controlada automaticamente com uma oscilação, em torno da temperatura, menor que  $1^{\circ}\text{C}$ . Assim o oxigênio é retirado da atmosfera pela reação de oxidação do urânio. O equilíbrio termodinâmico dessa reação ocorre a uma pressão parcial de oxigênio ( $P_{\text{O}_2}$ ) muito baixa ( $\sim 10^{-75}$  atm), no entanto, o valor de  $P_{\text{O}_2}$  na atmosfera do forno depende também da cinética da reação (deve-se manter uma baixa vazão de gás) e das condições/ de vedação do sistema, pois aparece uma grande diferença de potencial químico entre a atmosfera exterior e interior ao sistema. A vazão de gás foi mantida baixa e o sistema utilizado permite atingir um vácuo de  $5 \times 10^{-5}$  torr. em seu interior. Com isso, considerou-se o controle da atmosfera satisfatório. A cada quinze a vinte horas de funcionamento, a limalha de urânio era retirada para verificação, constatando-se o aparecimento de um pó de óxido de urânio.

Durante as sinterizações, a velocidade / de aquecimento foi a maior possível, dentro de um limite controlável. Para isso, a potência do forno era elevada inicialmente a um valor 20% maior que a potência necessária para /

manter estável a temperatura desejada, reduzindo-a pouco antes de atingir o valor desejado. Desse modo, a velocidade de aquecimento foi em média de  $\sim 400^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . até  $1000-1100^{\circ}\text{C}$ , caindo rapidamente para  $\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . no final do aquecimento. O resfriamento foi controlado para uma velocidade de  $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Após realizar a sinterização de algumas pastilhas, verificou-se que as mesmas apresentavam trincas / características da ocorrência de uma retração diferencial entre o lado mais próximo às paredes do cadinho e o lado contrário. As pastilhas estiveram submetidas a um gradiente de temperatura extremamente grande, na direção radial do cadinho, durante os instantes iniciais do aquecimento. Assim, o aparecimento das trincas indica que a retração se iniciou primeiro de um lado da pastilha, de acordo com a direção do gradiente, implicando em que o início da retração tenha se dado durante o aquecimento. Por outro lado, não se constatou nenhuma diferença na microestrutura final entre as regiões da pastilha que tiveram as retrações iniciadas em tempos diferentes.

### 3.5. - CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS SINTERIZADAS

#### 3.5.1. - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

Após a sinterização, foi feita a determinação da densidade aparente das pastilhas. Devido à ocorrência das trincas, a medida direta de retração linear total se tornou impossível. Por isso, a densidade aparente das pastilhas foi determinada pelo método hidrostático.

Antes da determinação da densidade, as pastilhas foram quebradas em pedaços menores, de modo que as rupturas ocorressem nas trincas existentes. Assim, com uma inspeção visual, verificou-se a inexistência de trincas nos pedaços individuais.

O método hidrostático de determinação / de densidade aparente utilizado, consiste do seguinte: determinação do peso seco ( $P_s$ ) do conjunto de pedaços da pastilha, após a secagem em estufa a  $\sim 80^\circ\text{C}$ ; em seguida, os pedaços são colocados no interior de um becker contendo xilol, onde são mantidas por um tempo não inferior a três horas; os pedaços são transferidos para uma rede metálica, suspensa pela balança no interior de um becker com xilol, onde é determinado o peso imerso ( $P_i$ ). Ao retirar os pedaços do interior do xilol, o excesso de líquido sobre suas superfícies é eliminado com o auxílio de um pano úmido de xilol e rapidamente se determina o peso úmido ( $P_u$ ), tomando cuidado para evitar a evaporação do xilol antes da medida. A densidade / aparente é então dada por:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho_{\text{xilol}}$$

Empregou-se uma balança analítica com precisão de  $\pm 0.0005$  g e mesmo com as pequenas quantidades/ de material utilizado nas medidas, o erro percentual na de terminação da densidade se manteve inferior a 1%. Os resultados foram tomados da média de três determinações.

### 3.5.2. - MICROSCOPIA

Para a análise microestrutural das pas tilhas sinterizadas foi utilizada a microscopia ótica. Em pregou-se o microscópio ótico "Zeiss-Photomicroscope III" e as amostras foram preparadas através da técnica de embutimento por impregnação, polimento mecânico e ataque químico.

O polimento mecânico foi feito utilizando do lixa d'água de número 600, seguida de um polimento semi-automático em politriz com pano de algodão e abrasivo de diamante de 6 e 1  $\mu\text{m}$ . O polimento final foi feito automaticamente em alumina-gama de 0,05  $\mu\text{m}$  em solução ácida. O ata que foi feito em solução 30% de ácido nítrico com 10 gotas de HF adicionadas a cada 100 ml de solução, por ~10 min. a ~80°C [49]. As amostras assim preparadas foram levadas ao

microscópio para observação da microestrutura e registro fotográfico.

Algumas amostras foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura e a imagem de secção polida não acrescentou informações àquelas da microscopia ótica. As amostras preparadas a partir da mistura heterogênea apresentam regiões de heterogeneidades visíveis / até a olho nũ. Nessas amostras foram feitas análises elementares pontuais semi-quantitativas, em um analisados EDAX acoplado ao microscópio eletrônico, conseguindo-se detectar, com boa resolução, heterogeneidades de até 20  $\mu\text{m}$  em diâmetro.

### 3.5.3. - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Durante a sinterização das misturas de óxidos, também ocorre a formação de solução sólida de  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ . Para caracterizar a extensão atingida por esse processo, nas pastilhas sinterizadas, foi desenvolvida uma técnica de difratometria de raios-X. Essa técnica também foi utilizada para determinar o grau de formação de solução sólida no aquecimento do ar de misturas de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  na forma de pó solto, que é o processo envolvido na preparação da mistura nº 7.

Foi utilizado um difratômetro modelo

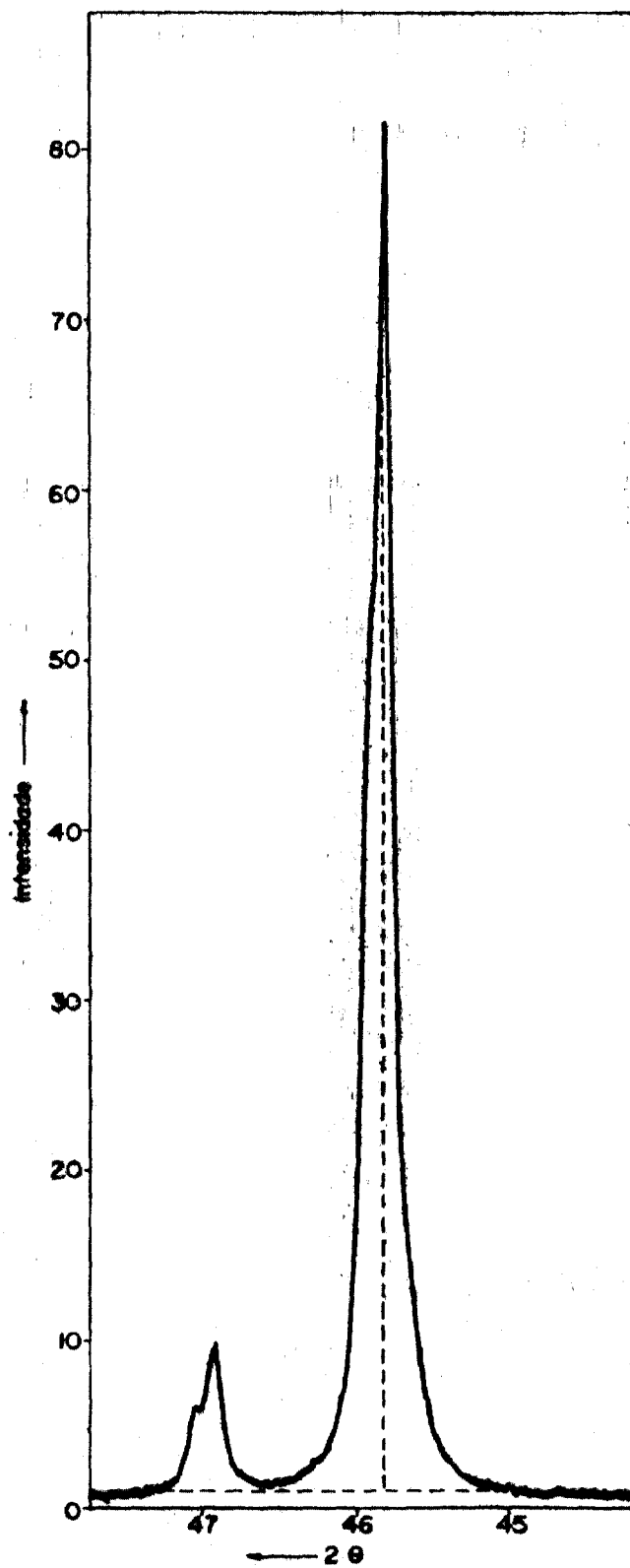


FIGURA 3.8. - Perfis das reflexões (220) da mistura ThO<sub>2</sub> - UO<sub>2</sub> com 10% em peso de UO<sub>2</sub>.



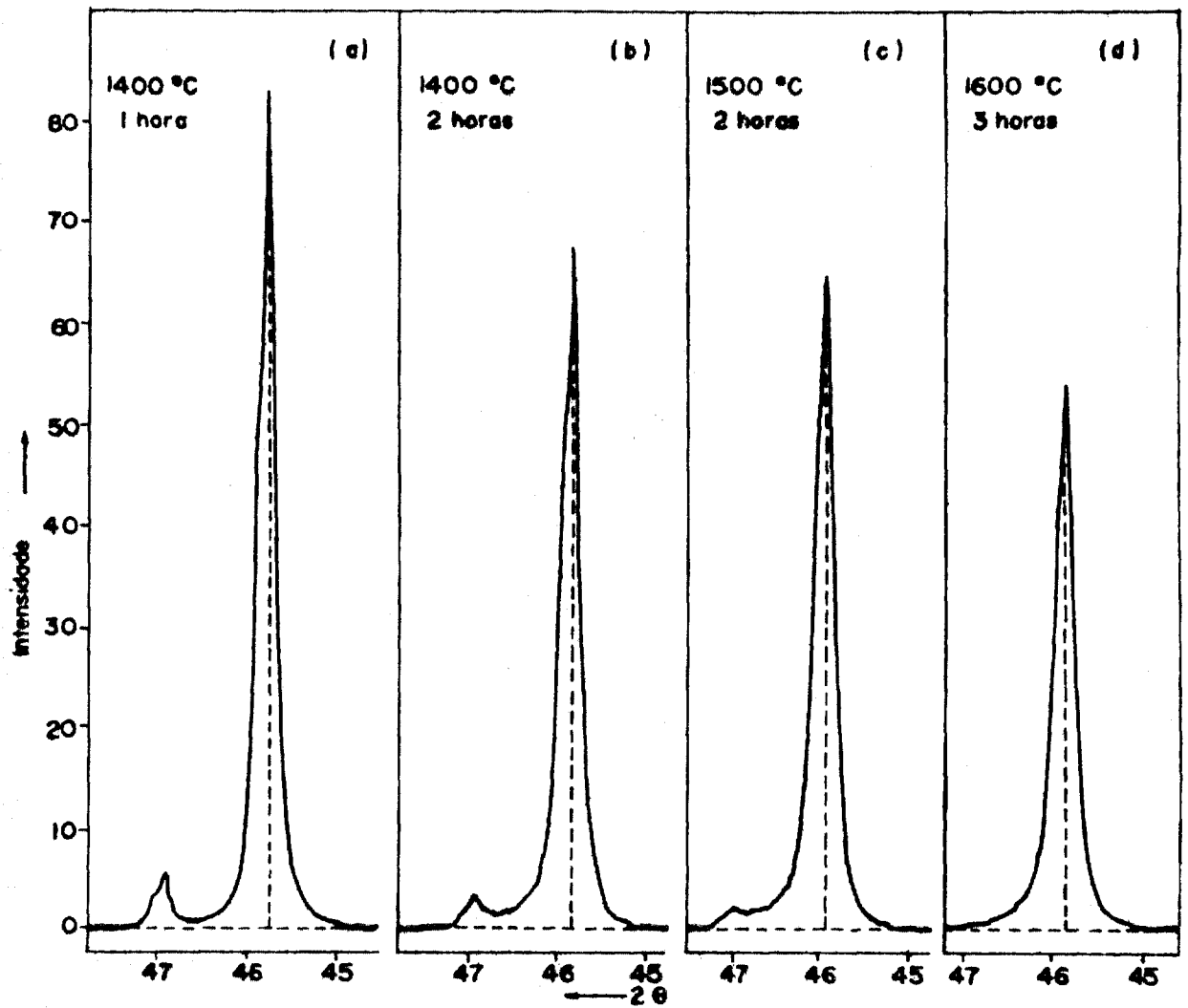


FIGURA 3.9. - Perfis de difração das pastilhas sinterizadas:  
(a) 1400°C por 1 hora; (b) 1400°C por 4 horas;  
(c) 1500°C por 2 horas, (d) 1600°C por 3 horas.

SG-7 (Rigaku-Denki) com radiação  $K_{\alpha}$  do cobre, filtro de níquel e 40 kV e 20 mA. O difratograma da mistura  $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  não sinterizada apresenta, para cada plano cristalográfico, um par de picos correspondentes a cada um dos componentes, como mostra a figura 3.8. para a reflexão (220), da mistura com 10% em peso de  $\text{UO}_2$ .

As amostras para a difratometria foram preparadas pela moagem das pastilhas em um almofariz de ágata; o pó assim obtido sendo compactado sobre um suporte de alumínio adaptável ao difratômetro. A figura 3.9. mostra / uma série de perfis obtidos para a reflexão (220) das pastilhas constituídas pela mistura nº 6. sinterizadas a diferentes tempos e temperaturas. Observa-se claramente a diminuição do pico correspondente ao  $\text{UO}_2$ , com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização. Apesar da técnica de difratometria utilizada não permitir boa precisão na determinação do parâmetro de rede, pôde-se detectar uma variação na posição do pico de  $\text{UO}_2$ , com a sinterização, indicando que este não é devido ao  $\text{UO}_2$  puro, mas sim a uma solução sólida com alto teor de  $\text{UO}_2$ , em que o teor de  $\text{UO}_2$  está diminuindo. Para o pico correspondente ao  $\text{ThO}_2$ , esse efeito não é detectável, observando-se apenas o aparecimento de uma assimetria nesse pico.

Para uma avaliação semi-quantitativa do processo de formação de solução sólida, foi feita uma aproximação

mação relacionando esse processo com a diminuição relativa do pico de alto teor de  $UO_2$ . A porcentagem dessa solução sólida foi determinada com o auxílio de uma curva padrão constituída com misturas de  $ThO_2$  e  $UO_2$  em proporções conhecidas. A figura 3.10. mostra a curva padrão para a variação de  $I_u / (I_u + I_t)$  com a porcentagem de  $UO_2$ , onde  $I_u$  e  $I_t$  são as intensidades integradas dos picos de  $UO_2$  e  $ThO_2$ , respectivamente. Para medir a intensidade integrada do pico de  $UO_2$ , o mesmo foi registrado separadamente no difratograma / com uma escala ampliada. Os valores de  $I_u$  e  $I_t$  foram obtidos multiplicando a altura do pico por sua largura tomada a meia altura. A figura 3.11. mostra dois perfis analisados, sendo que em (b) aparece o caso extremo em que foi possível uma medida aproximada.

Para a mistura de  $ThO_2$  e  $U_3O_8$ , o difratograma apresenta picos isolados de cada um dos componentes. Para efeito de análise, foram utilizadas as reflexões (220) do  $ThO_2$  e (001) do  $U_3O_8$ . Foi preparada uma mistura de  $ThO_2$  (500) e  $U_3O_8$  (660) calculada para produzir uma solução sólida de  $(Th, U)O_2$  final com 100% em peso de  $UO_2$ . Amostras dessa mistura foram calcinadas a 850, 910 e 1000°C, por vários tempos. A figura 3.12. mostra os perfis obtidos para essa mistura aquecida por 10 minutos a 850 e 1000°C. O pico de  $U_3O_8$  foi registrado em escala 5 vezes maior que o pico de  $ThO_2$ . Observa-se a diminuição do pico de  $U_3O_8$  com o tempo e temperatura de tratamento e também o estreitamento dos picos.

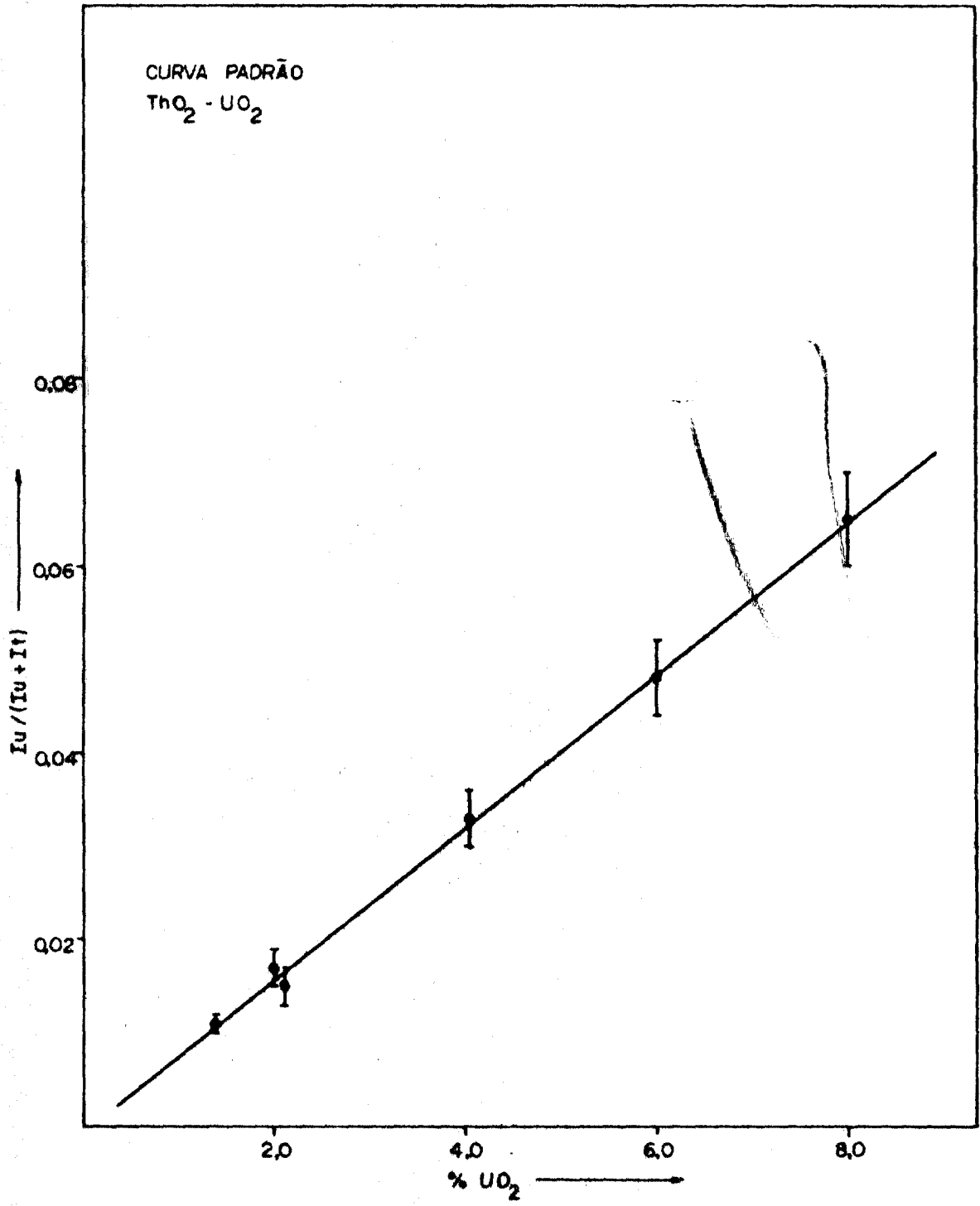


FIGURA 3.10. - Curva padrão para  $\text{UO}_2$ .

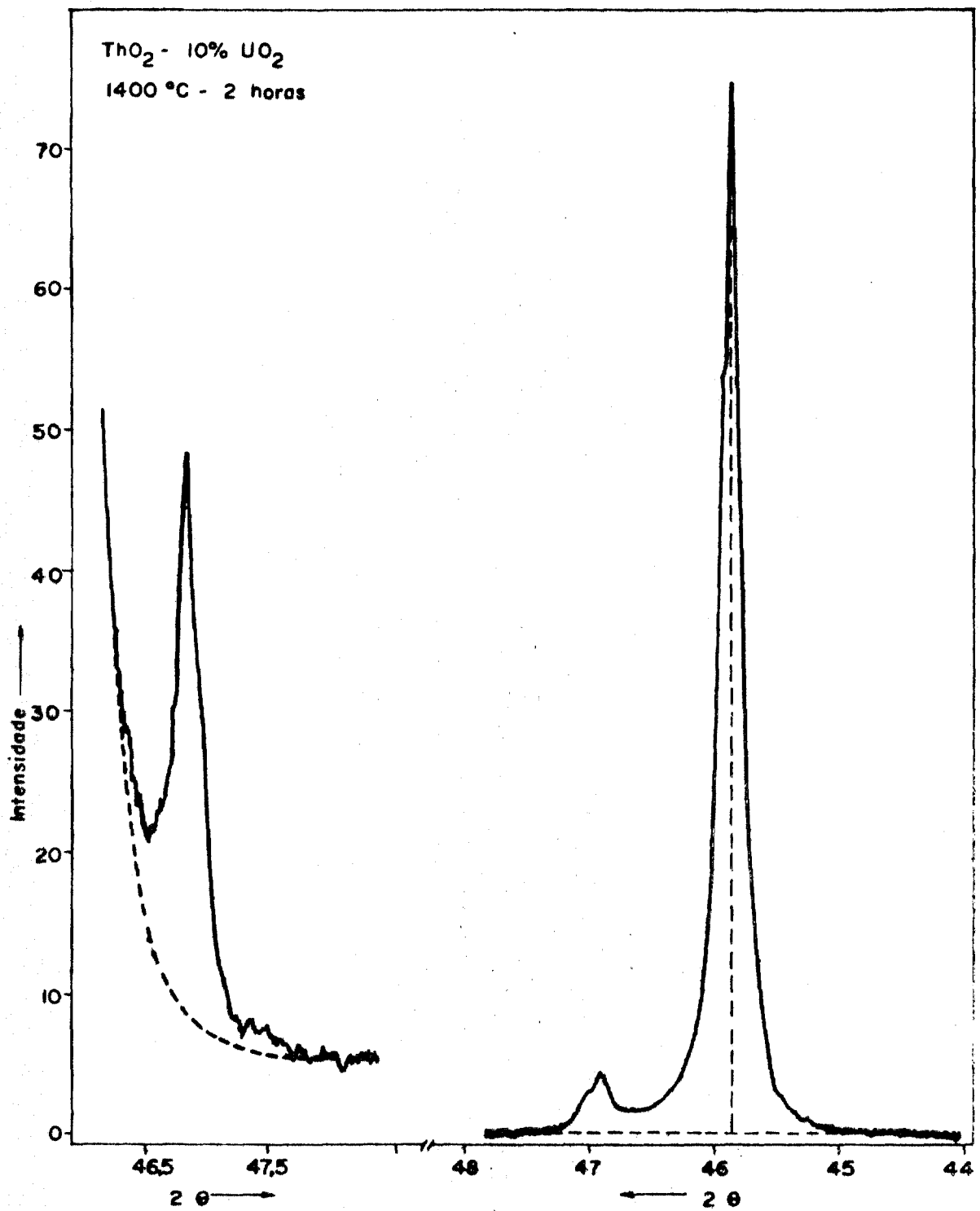


FIGURA 3.11.(a). - Perfil de difração da pastilha sintetizada a  $1400^\circ\text{C}$  por duas horas.

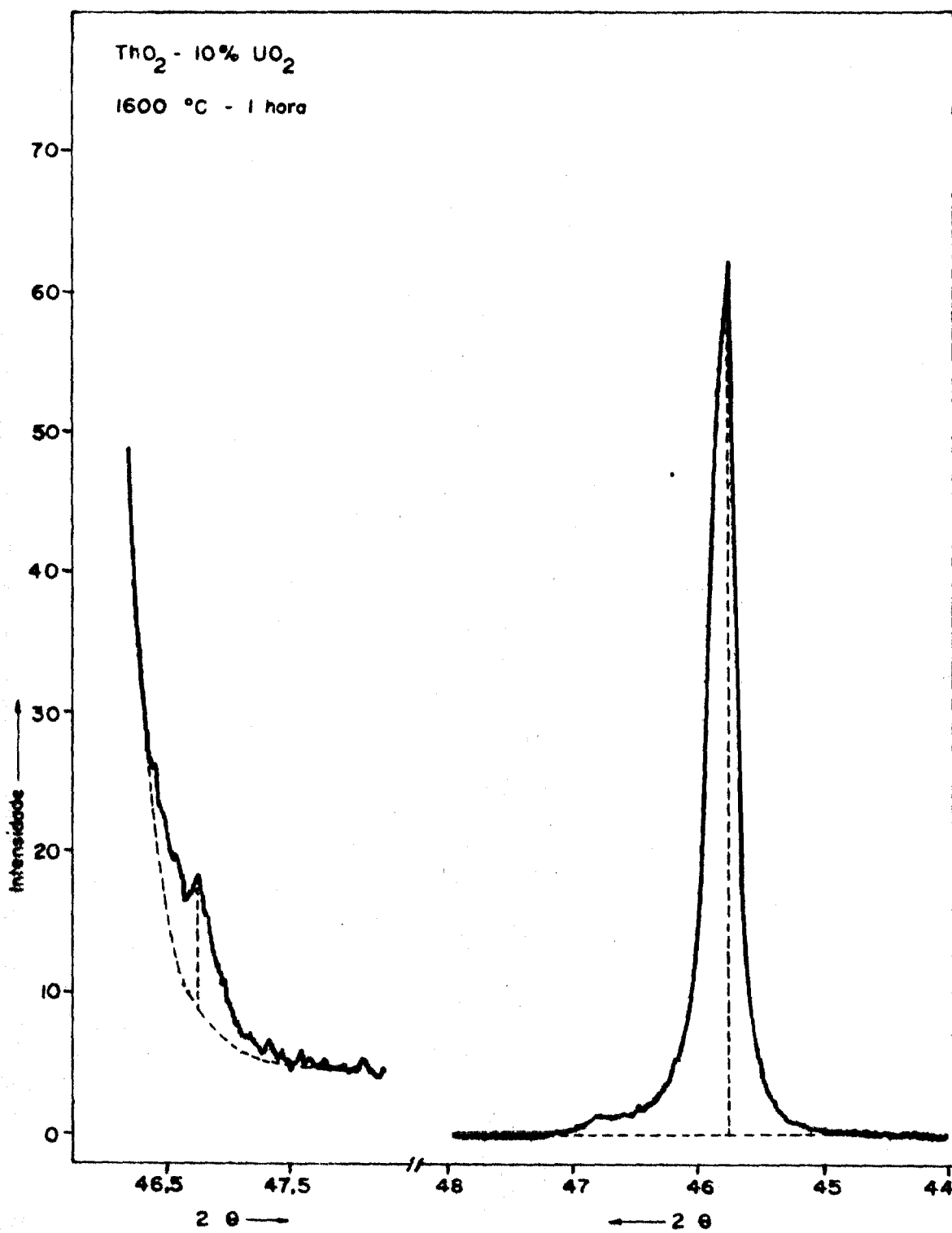


FIGURA 3.11.(b). - Perfil de difração da pastilha sintetizada a 1600°C por uma hora.

Para a análise quantitativa, foi construída uma curva padrão com misturas de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  em proporções conhecidas. A figura 3.13 mostra a curva padrão, onde  $I_u$  e  $I_t$  são as intensidades integradas dos picos de  $\text{U}_3\text{O}_8$  e  $\text{ThO}_2$ , respectivamente.

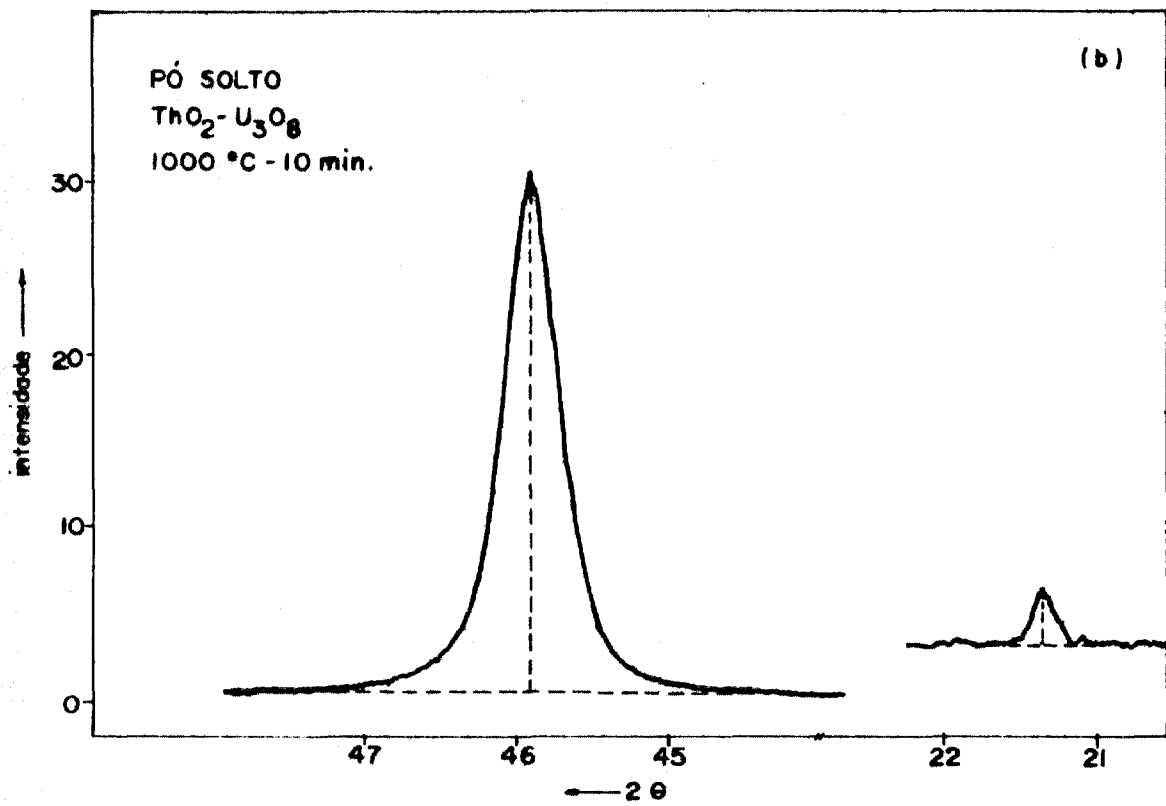
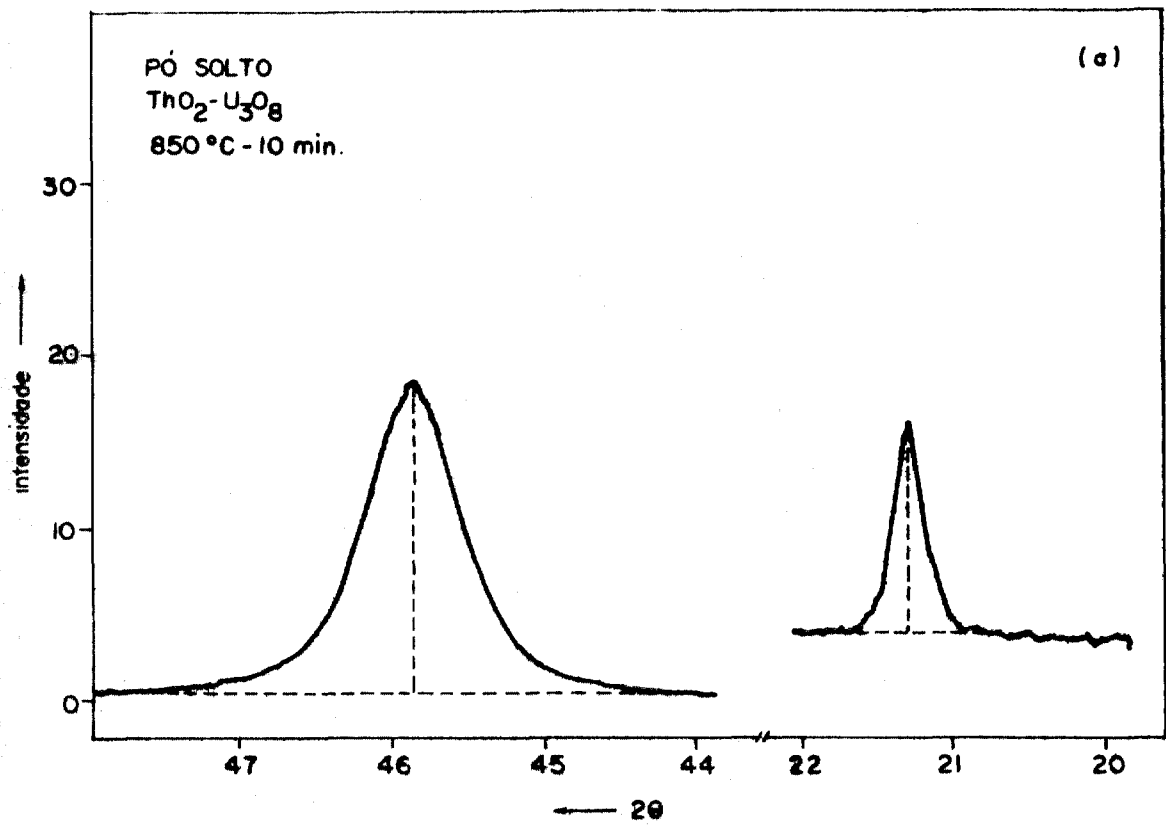


FIGURA 3.12. - Perfis de difração para misturas  $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$  por 10 minutos a 850 e 1000 °C.



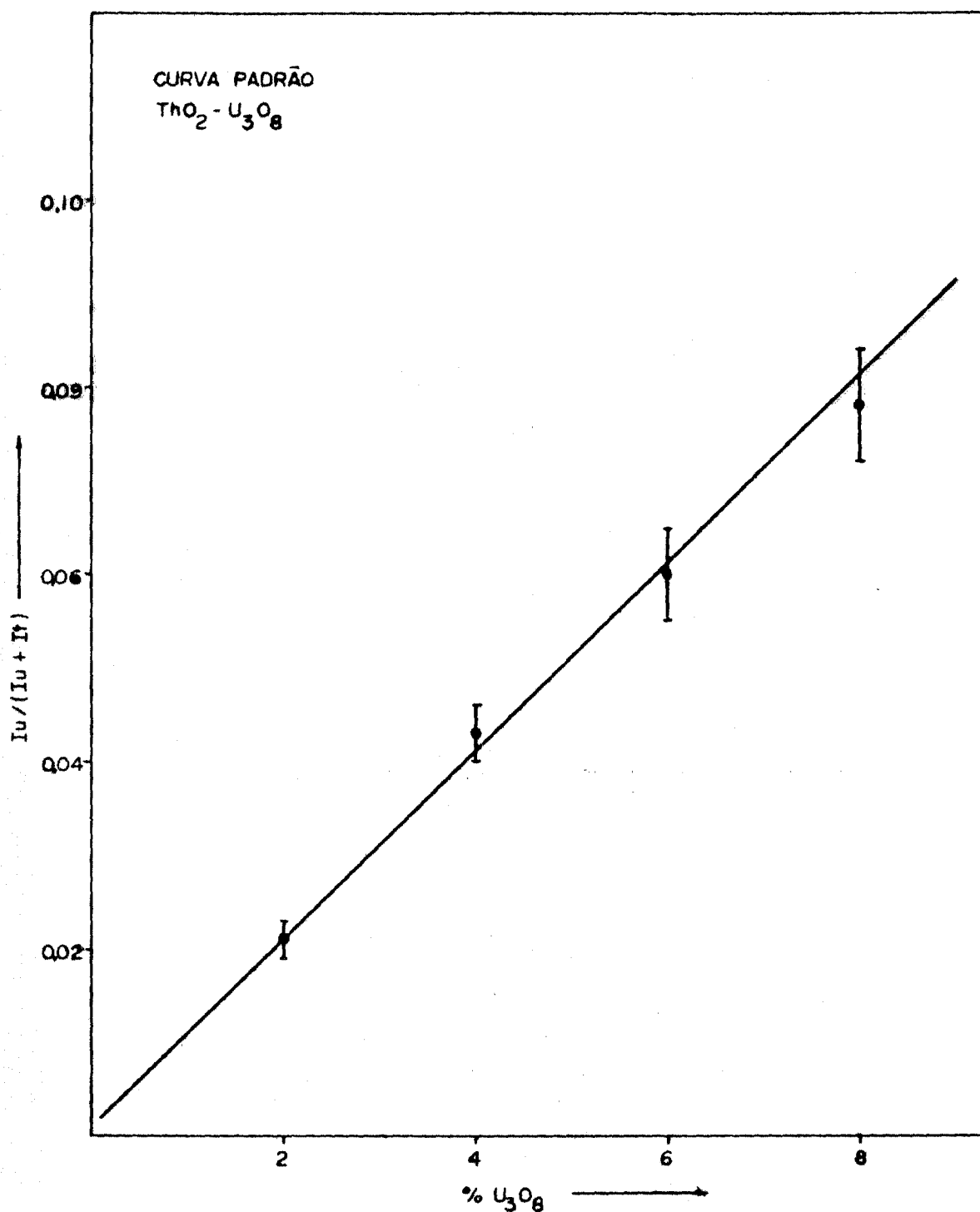


FIGURA 3.13. - Curva padrão para  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

#### 4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. - CARACTERÍSTICAS E SINTERABILIDADE DOS PÓS

A principal diferença entre as misturas estudadas é determinada pela utilização de  $U_3O_8$  ou  $UO_2$ . Assim temos que nas misturas contendo  $U_3O_8$ , durante a sinterização deve ocorrer a liberação de oxigênio para a formação / da solução sólida  $(Th, U)O_2$ . Foi mostrado que, para porcentagens menores que aproximadamente 50% em peso de  $UO_2$ , a estrutura tipo fluorita do  $(Th, U)O_2$  é estável e que para altas concentrações de  $ThO_2$ , como no caso aqui considerado, a solubilidade do oxigênio é bastante baixa, mesmo quando a solução sólida é aquecida ao ar [49, 53]. A presença do oxigênio durante a sinterização pode ter forte influência nesse processo. Entretanto, vamos antes considerar as outras diferenças nas características dos pós, introduzidas pelos pro-cessos de preparação dos mesmos.

Como vimos pela microscopia eletrônica/ de varredura, as partículas de  $ThO_2$  e  $U_3O_8$  são constituídas/ por agregados irregulares de partículas menores e que com / maiores temperaturas de calcinação ocorre um arredondamento/ das arestas, indicando um início de sinterização, com a diminuição da rugosidade superficial e, possivelmente, com o aumento do contacto entre as partículas menores. Isso está de

acordo com os resultados obtidos das medidas de área específica (tabela 3.2). Estas correspondem a medidas da área total livre, isto é, da área das superfícies das partículas menores as áreas de contacto entre elas. A diminuição da área específica dos pós, pode ser devida então, principalmente, à diminuição da rugosidade superficial e ao aumento da área de contacto entre as partículas. O aumento da densidade aparente dos pós (tabela 3.2), com o aumento da temperatura de calcinação, é uma indicação de que ocorre uma densificação dos aglomerados. O efeito da temperatura de calcinação sobre a densidade a verde (tabela 3.3) é mais evidente, no entanto, nesse caso o efeito do óxido de tório é predominante, desde que este é o principal constituinte das misturas. Note-se / que para a mistura nº 7, calcinada a uma temperatura intermediária, 700°C, a densidade a verde também apresenta um valor intermediário. Da difratometria de raio-X, apesar de não terem sido realizadas medidas quantitativas, pelo estreitamento dos picos observa-se que o tamanho dos cristalitos aumenta com a temperatura de calcinação.

Para o  $UO_2$  (DUA) as observações da microscopia eletrônica de varredura não indicam diferenças de morfologia significativas com o  $U_3O_8$  do qual se originou. Pode-se observar uma diminuição na área específica em relação aos pós de  $U_3O_8$  como consequência do tratamento de redução. A grande diferença de características de  $UO_2$  (ATCU) em relação ao  $UO_2$  (DUA) é determinada pelo tipo de sal do qual se

originou e do processo químico de obtenção deste. O ATCU produzido durante a precipitação apresenta-se como pequenos cristais com uma forma aproximadamente paralelepédica. O tamanho desses cristais depende das condições de precipitação. Devido às várias transformações sofridas durante a calcinação e redução, as partículas de  $UO_2$  derivadas dos cristais / de ATCU não se apresentam mais como monocristais, mas sim como agregados em que as partículas individuais devem ter uma orientação preferencial com respeito à estrutura de origem, estando uma em contacto estreito com a outra. A forma paralelepédica se mantém no  $UO_2$  final, apesar do aparecimento de trincas, como observado pela microscopia eletrônica. Nesta também é evidente o maior tamanho e menor porosidade e rugosidade superficial das partículas de  $UO_2$  (ATCU) em relação ao  $UO_2$  (DUA). Isso também pode ser concluído pela diferença na área específica dos dois pós. Os dois tipos de dióxidos de urânio também apresentam grande diferença na relação O/U, apesar de se ter adotado o mesmo procedimento para a redução. Essa diferença é, provavelmente, devida à maior atividade do pó de  $UO_2$  (DUA), já caracterizada acima pela maior área específica e acrescida por um tamanho de cristalitos muito menor, como observado pela difratometria de raio-X.

As diferenças nas características dos pós, devem ter uma forte influência na sinterização, como citado no capítulo 2. Pastilhas constituídas pelos sete tipos de misturas foram sinterizadas, como descrito na secção 3.4,

a 1600°C por 1, 2, 3 e 4 horas. Para comparar o comportamento durante a sinterização, levando em conta a diferença de densidade a verde entre as pastilhas, os resultados de densificação são apresentados na tabela 4.1. e na figura 4.1., na forma de índice de sinterização ( $I_s$ ), dado por:

$$I_s = \frac{D.A. - D.V.}{D.T. - D.V.} \quad (4.1.)$$

onde, D.A. = densidade aparente do corpo após sinterização.

D.V. = densidade a verde

D.T. = densidade teórica da solução sólida ( $Th_{0,9}$ ,  $U_{0,1}$ )  $O_2$ .

Observa-se que as pastilhas de maiores densidades a verde apresentam menores densidades aparentes / após sinterização, sendo a densificação inversamente proporcional à temperatura de calcinação dos pós, com predominância de influência do  $ThO_2$ . Assim, temos que apesar de a maior temperatura de calcinação aumentar a densidade dos pós e a densidade a verde das pastilhas, a diminuição da atividade decorrente da diminuição da área específica e do aumento do tamanho de cristalitos tem um efeito mais importante na densidade final, após sinterização. Nas curvas da figura 4.1. pode-se observar também que para as misturas 1, 5 e 6 as diferenças de densificação não são muito grandes, não aparecem

**TABELA 4.1.** - Resultados de densificação para as sinterizações a 1600°C.

	Mistura Nº	Tempo (min.)	D.A. (g/cm <sup>3</sup> )	% Densidade Teórica	I <sub>s</sub>
D.V.=5,23	1	60	9,19 ± 0,06	91,1 ± 0,6	0,815
		120	9,44 ± 0,08	93,6 ± 0,8	0,866
		180	9,53 ± 0,06	94,5 ± 0,6	0,885
		240	9,34 ± 0,04	92,6 ± 0,4	0,846
D.V.=5,20	2	60	8,91 ± 0,06	88,3 ± 0,6	0,757
		120	9,26 ± 0,06	91,8 ± 0,6	0,830
		180	9,29 ± 0,10	92,1 ± 1,0	0,836
		240	9,39 ± 0,08	93,1 ± 0,8	0,857
D.V.=5,83	3	60	8,96 ± 0,07	88,8 ± 0,7	0,735
		120	9,12 ± 0,08	90,4 ± 0,8	0,772
		180	9,16 ± 0,07	90,8 ± 0,7	0,782
		240	9,31 ± 0,07	92,3 ± 0,7	0,817
D.V.=5,87	4	60	8,97 ± 0,05	88,9 ± 0,5	0,735
		120	9,14 ± 0,04	90,6 ± 0,4	0,775
		180	9,18 ± 0,04	91,0 ± 0,4	0,784
		240	9,27 ± 0,04	91,9 ± 0,4	0,806
D.V.=5,39	5	60	9,09 ± 0,04	90,1 ± 0,4	0,787
		120	9,44 ± 0,05	93,6 ± 0,5	0,862
		180	9,51 ± 0,06	94,3 ± 0,6	0,877
		240	9,55 ± 0,05	94,6 ± 0,5	0,885
D.V.=5,39	6	60	9,22 ± 0,05	91,4 ± 0,5	0,815
		120	9,36 ± 0,05	92,8 ± 0,5	0,845
		180	9,44 ± 0,05	93,6 ± 0,5	0,862
		240	9,51 ± 0,05	94,3 ± 0,5	0,877
D.V.= 5,66	7	60	9,20 ± 0,04	91,2 ± 0,4	0,799
		120	9,36 ± 0,05	92,6 ± 0,5	0,835
		180	9,26 ± 0,04	91,8 ± 0,4	0,813
		240	9,31 ± 0,04	92,3 ± 0,4	0,824

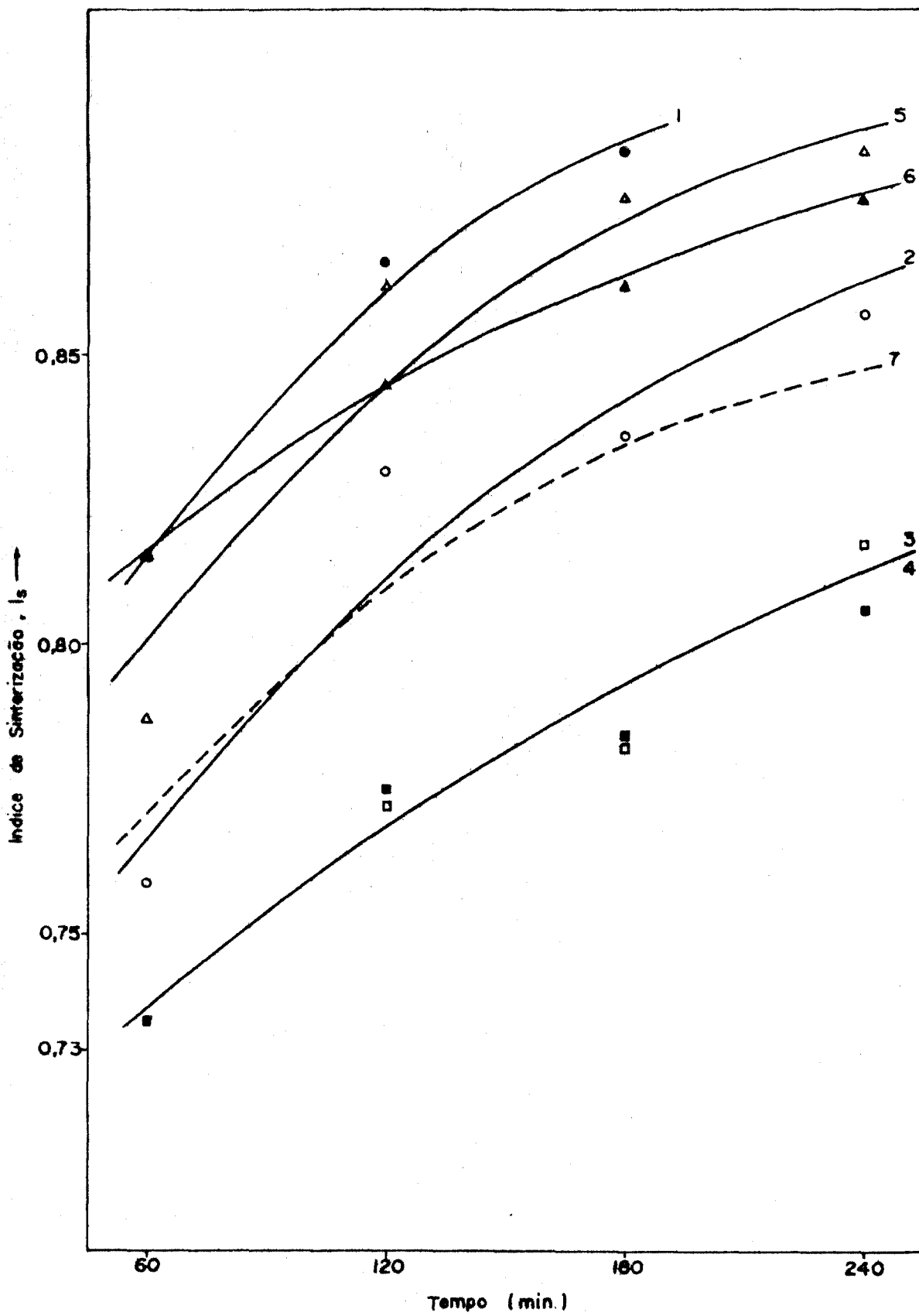


FIGURA 4.1.

do a influência da utilização de  $U_3O_8$  na mistura 1.

Os resultados das medidas de densidade/ aparente das pastilhas compostas pelas misturas 1, 5, 6 e 7, para todas as temperaturas e tempos de sinterização são apresentados na tabela 4.2 e as figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostram as curvas isotérmicas de variação da porosidade ( $\Delta P$ ) / com o logarítmo do tempo. Nessas curvas, o número de pontos experimentais é pequeno, no entanto, de uma maneira geral, grande parte das curvas puderam ser aproximadas para linhas retas. Para as curvas de  $1400^{\circ}C$  para a mistura 1 e de  $1500^{\circ}C$  para a mistura 5, as linhas traçadas não representam/ uma média entre os três pontos experimentais, destes apenas dois foram considerados. Também para a mistura 7 na curva de  $1600^{\circ}C$ , aparece um deslocamento entre os dois primeiros e os dois últimos pontos, cuja causa não pôde ser identificada. Observa-se que a diferença de inclinação entre as retas é pequena, mesmo entre pastilhas de composições diferentes. A principal diferença no comportamento das misturas pode ser observada pela posição entre as curvas isotérmicas. Comparando as curvas obtidas para as misturas 1 e 7, observa-se / que o comportamento de ambas é bastante parecido, sendo que as curvas da mistura 7 estão todas deslocadas para baixo por um valor aproximadamente constante, em torno de 5%, o que é em grande parte devido à diferença na densidade a verde, em torno de 4,4%. Por outro lado, os comportamento das misturas 5 e 6 apresentam diferenças que não podem ser explicadas



TABELA 4.2.

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	MISTURA Nº 1			MISTURA Nº 5			MISTURA Nº 6			MISTURA Nº 7		
		D.A. (g/cm <sup>3</sup> )	P (%)	ΔP(%)	D.A. (g/cm <sup>3</sup> )	P (%)	ΔP(%)	D.A. (g/cm <sup>3</sup> )	P (%)	ΔP(%)	D.A. (g/cm <sup>3</sup> )	P (%)	ΔP (%)
1400	120	8,12 ± 0,11	19,5 ± 1,1	27,2	7,82 ± 0,03	22,5 ± 0,3	24,1	8,94 ± 0,04	11,4 ± 0,4	35,2	8,17 ± 0,03	19,0 ± 0,3	23,3
	180	8,44 ± 0,08	16,4 ± 0,8	30,3	8,02 ± 0,04	20,4 ± 0,4	26,2	9,09 ± 0,07	9,9 ± 0,7	36,7	8,32 ± 0,09	17,5 ± 0,9	24,8
	240	8,60 ± 0,06	14,8 ± 0,6	31,9	8,24 ± 0,03	18,3 ± 0,3	28,3	9,08 ± 0,06	10,0 ± 0,6	36,6	8,54 ± 0,06	15,4 ± 0,6	26,9
1500	60	8,87 ± 0,06	12,1 ± 0,6	34,6	8,24 ± 0,03	18,3 ± 0,3	28,3	8,95 ± 0,08	11,3 ± 0,8	35,3	8,83 ± 0,04	12,5 ± 0,4	29,8
	120	9,09 ± 0,05	9,9 ± 0,5	36,8	8,60 ± 0,05	14,8 ± 0,5	31,8	9,19 ± 0,06	8,9 ± 0,6	37,7	8,99 ± 0,12	10,9 ± 1,2	31,4
	180	9,26 ± 0,06	8,2 ± 0,6	38,5	8,73 ± 0,05	13,5 ± 0,5	33,1	9,29 ± 0,06	7,9 ± 0,6	38,7	9,11 ± 0,08	9,7 ± 0,8	32,6
1600	60	9,19 ± 0,06	8,9 ± 0,6	37,8	9,09 ± 0,04	9,9 ± 0,4	36,7	9,22 ± 0,05	8,6 ± 0,5	38,0	9,20 ± 0,04	8,8 ± 0,4	33,5
	120	9,44 ± 0,08	6,4 ± 0,8	40,3	9,44 ± 0,05	6,4 ± 0,5	40,2	9,36 ± 0,05	7,2 ± 0,5	39,4	9,36 ± 0,05	9,2 ± 0,5	35,1
	180	9,53 ± 0,06	5,6 ± 0,6	41,1	9,51 ± 0,06	5,7 ± 0,6	40,9	9,44 ± 0,05	6,4 ± 0,5	40,2	9,26 ± 0,04	8,2 ± 0,4	34,1
1700	240	9,34 ± 0,04	7,4 ± 0,4	39,3	9,55 ± 0,05	5,3 ± 0,5	41,3	9,51 ± 0,05	5,7 ± 0,5	40,9	9,31 ± 0,04	7,7 ± 0,4	34,6
	60	9,46 ± 0,05	6,2 ± 0,5	40,5	9,48 ± 0,05	6,0 ± 0,5	40,6	9,43 ± 0,06	6,5 ± 0,6	40,1	9,43 ± 0,05	6,5 ± 0,5	35,8
	120	9,51 ± 0,06	5,7 ± 0,6	41,0	9,56 ± 0,05	5,3 ± 0,5	41,3	9,47 ± 0,04	6,1 ± 0,4	40,5	9,45 ± 0,07	6,3 ± 0,7	36,0

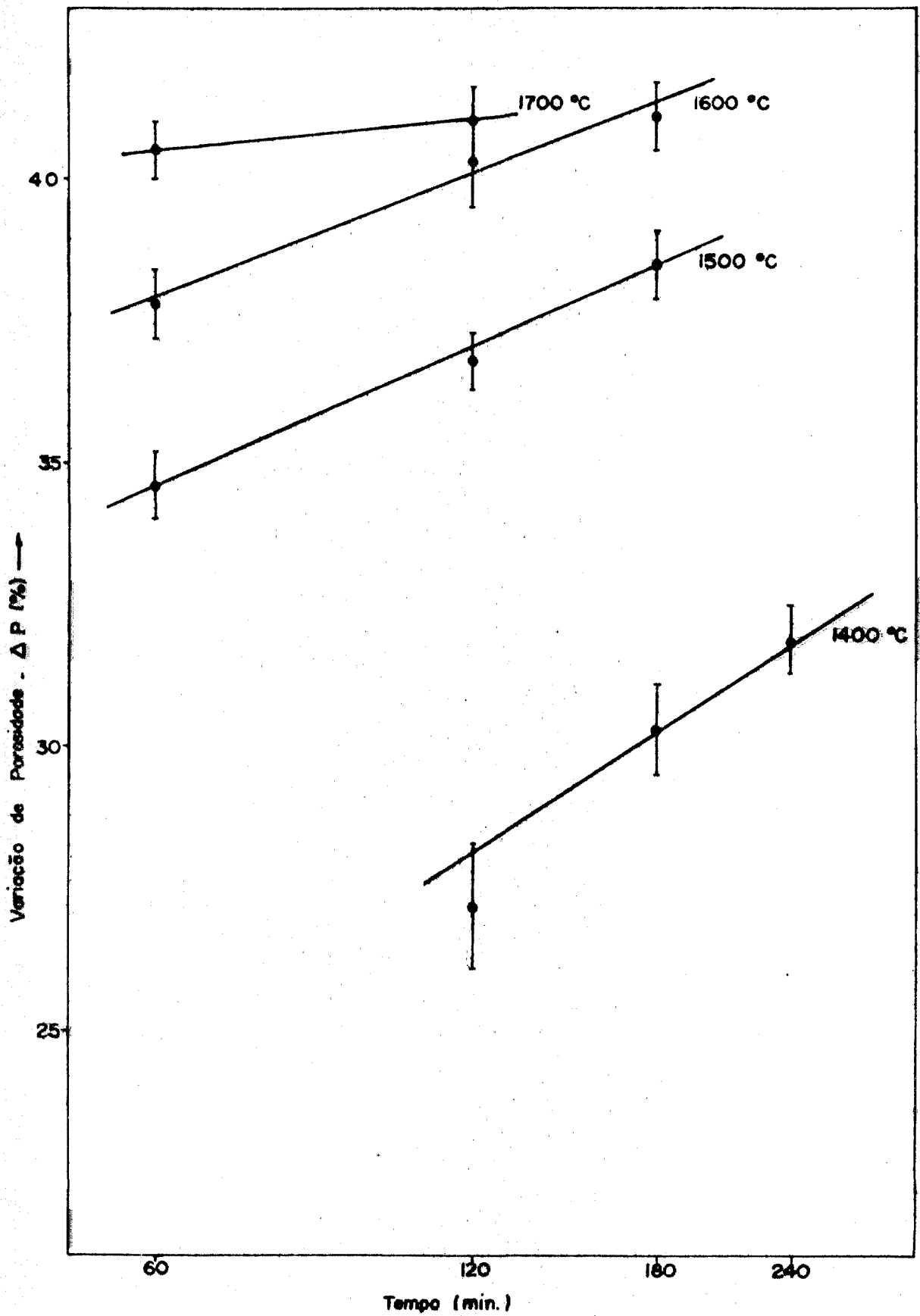


FIGURA 4.2. - Variação de porosidade na sinterização das pastilhas compostas pela mistura 1.

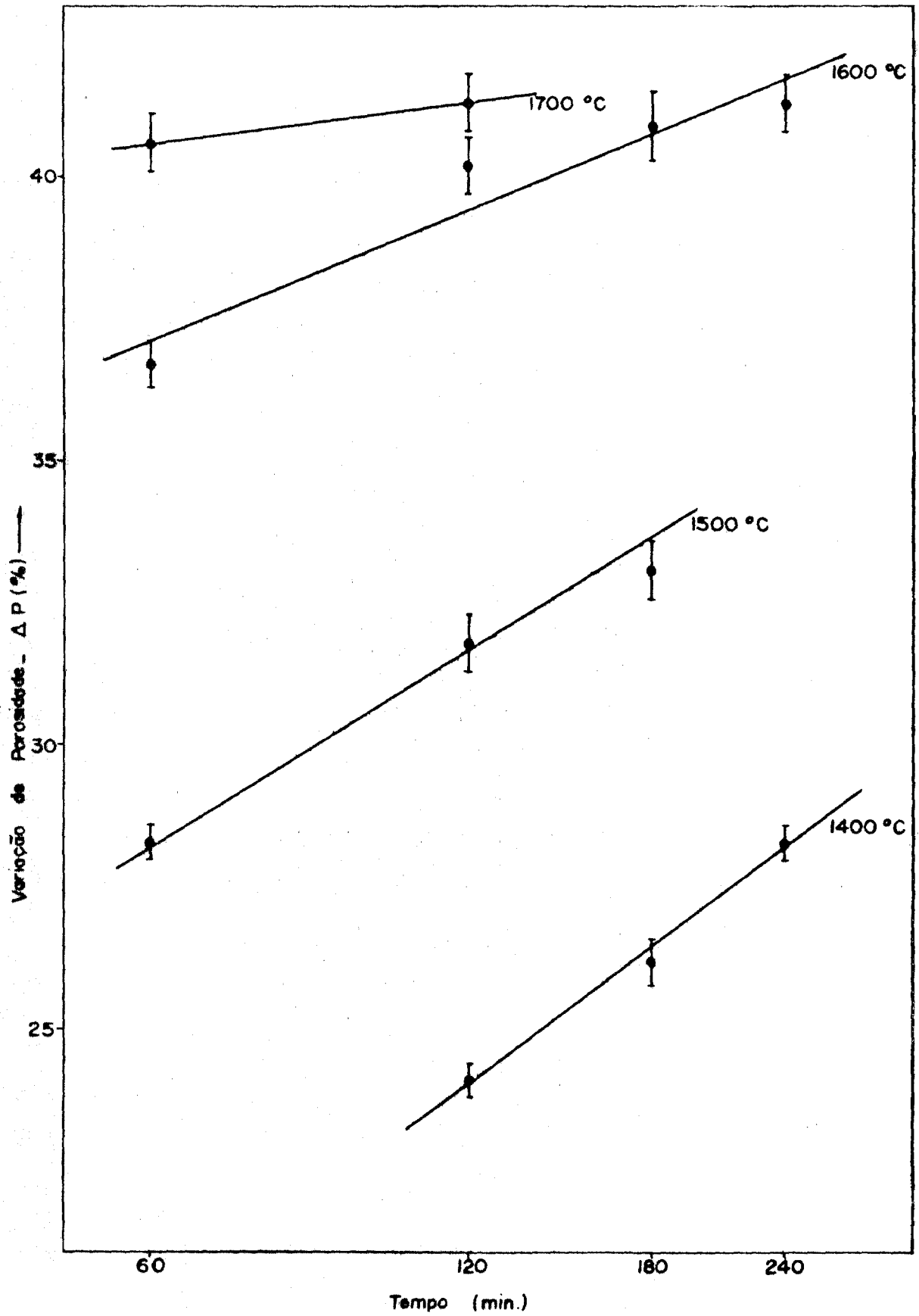


FIGURA 4.3. - Variação de porosidade na sinterização de

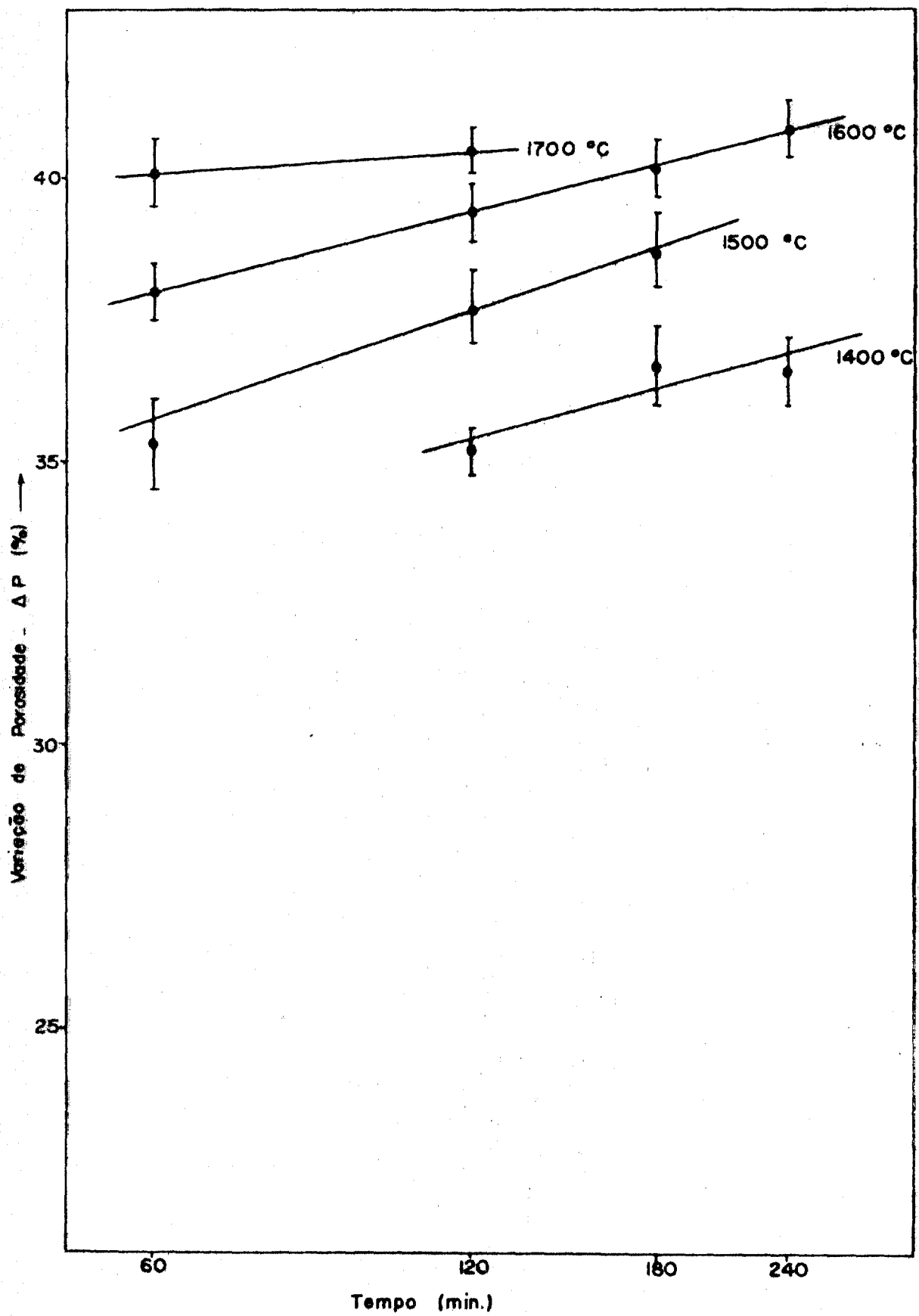


FIGURA 4.4. - Variação de porosidade na sinterização de pastilhas compostas pela mistura 6.

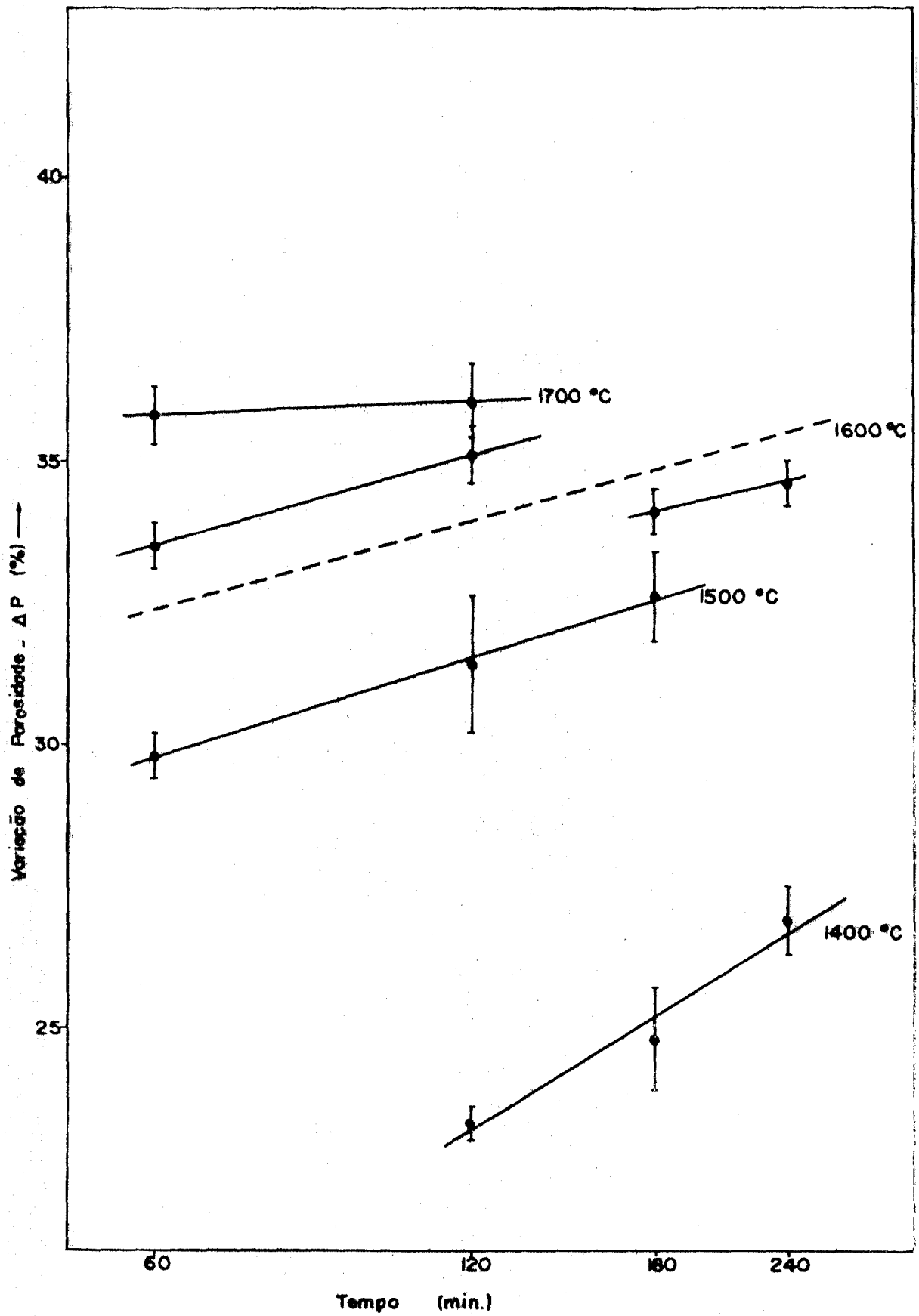


FIGURA 4.5. - Variação de porosidade na sinterização de pastilhas compostas de mistura 7.

com os resultados até aqui apresentados.

Da análise microestrutural das pastilhas sinterizadas, foram feitas as seguintes observações:

1 - Para a mistura 1, as pastilhas sinterizadas a  $1400^{\circ}\text{C}$  apresentaram uma estrutura uniforme de grãos muito finos, tal que a microscopia ótica não possibilitou uma resolução suficiente para distingui-las, mesmo naquelas sinterizadas por 240 minutos. Nas pastilhas sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  (figura 4.6), observou-se grãos exageradamente grandes na região central das pastilhas. O tamanho de grão diminui através de uma região intermediária estreita e na região lateral a estrutura é parecida com aquela observada nas pastilhas sinterizadas a  $1400^{\circ}\text{C}$ . Nas pastilhas sinterizadas por 120 a 180 minutos, pode-se distinguir grãos muito pequenos na região lateral. Dessas observações, pode-se concluir que o crescimento de grão exagerado, no centro das pastilhas, ocorre durante os primeiros 60 minutos, ou seja, no início do processo de sinterização. O crescimento de grão é muito rápido, nessa região, até um certo tempo, mas depois esse processo assume uma velocidade bem menor, parecida com aquela do crescimento de grão normal. Para as pastilhas sinterizadas a temperaturas maiores observa-se um crescimento de grão normal (figura 4.7). O crescimento de grão exagerado no centro das pastilhas sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}$  pode ser explicado da seguinte maneira: O  $\text{U}_3\text{O}_8$  presente na mistura é ins

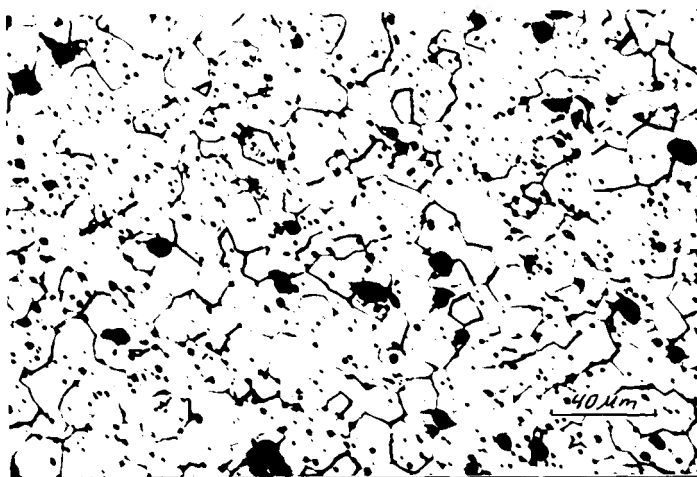


FIGURA 4.6.a. - Micro -  
grafia da posição centr  
al de pastilha constitu  
ída de mistura 1 sinter  
izada a 1500°C por  
1 hora.

FIGURA 4.6.b. - Idem, na  
posição intermediária de  
pastilha.

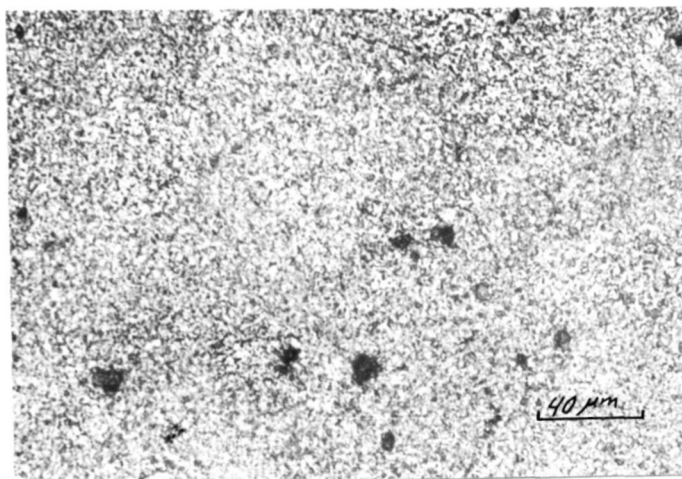
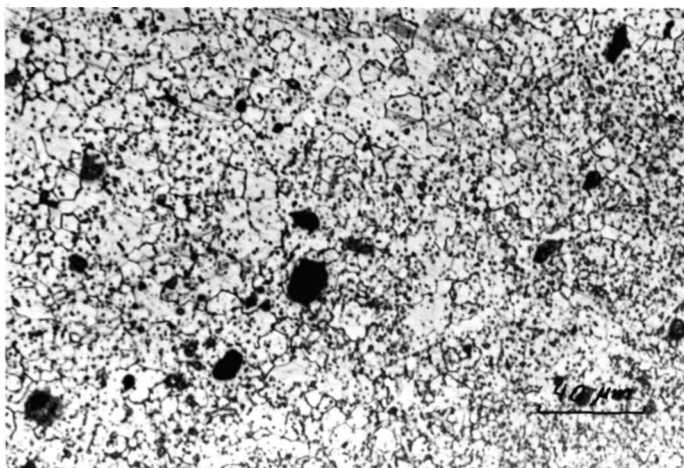


FIGURA 4.6.c. - Idem, na  
posição lateral de pastil  
ha.

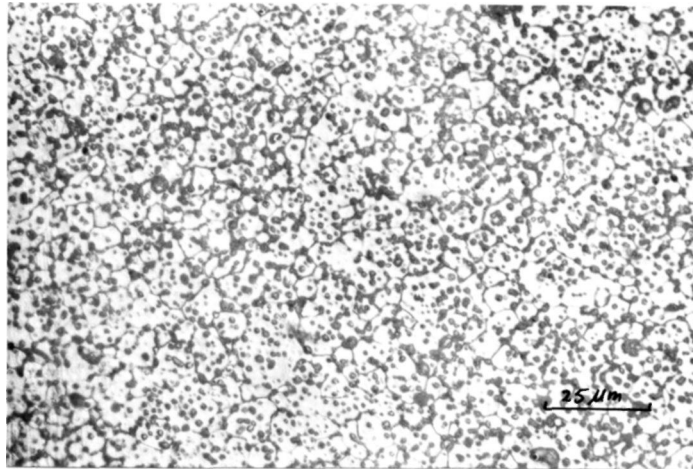


FIGURA 4.7.a. - Micrografia de pastilha constituída de mistura 1, sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

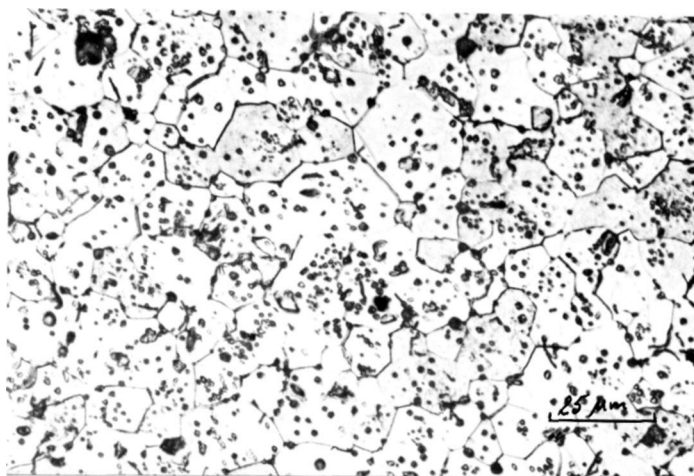


FIGURA 4.7.b. - Micrografia da pastilha constituída de mistura 1, sinterizada a  $1700^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.



tável a temperaturas bem abaixo de  $1400^{\circ}\text{C}$  sob a atmosfera de argônio com baixa pressão parcial de oxigênio e durante a sinterização ele deve ser reduzido para  $\text{UO}_2$ . A saída de oxigênio deve ser dificultada na pastilha compactada e a  $1500^{\circ}\text{C}$ , sua presença no centro da mesma, tem forte influência aumentando a velocidade de sinterização e promovendo o crescimento de grão nessa região. A  $1400^{\circ}\text{C}$  a velocidade com que ocorre a liberação de oxigênio é menor que a  $1500^{\circ}\text{C}$ , no entanto, o crescimento de grão provavelmente não ocorre por essa temperatura não ser suficientemente alta. Por outro lado, a  $1600^{\circ}\text{C}$  a velocidade de liberação de oxigênio pode ser tão alta que este não permanece na pastilha por um tempo suficiente para influenciar no crescimento de grão. Assim, é de se esperar que, se a velocidade de aquecimento fosse menor, esse efeito não seria observado em nenhuma das temperaturas de sinterização.

2 - Para as misturas 5 e 6, a estrutura de grãos também só pode ser observada para pastilhas sinterizadas acima de  $1400^{\circ}\text{C}$ . A figura 4.8 apresenta alguns valores de tamanho de grão nas pastilhas compostas por essas misturas. O tamanho de grão dessas pastilhas se apresenta bastante uniforme por toda a extensão de uma secção transversal das mesmas e o crescimento de grão ocorre de maneira normal/ (figuras 4.9 e 4.10). Uma diferença mais marcante entre os dois tipos de misturas é representado pelo maior tamanho de grão nas pastilhas de mistura 6, sendo que a  $1500^{\circ}\text{C}$  o tama

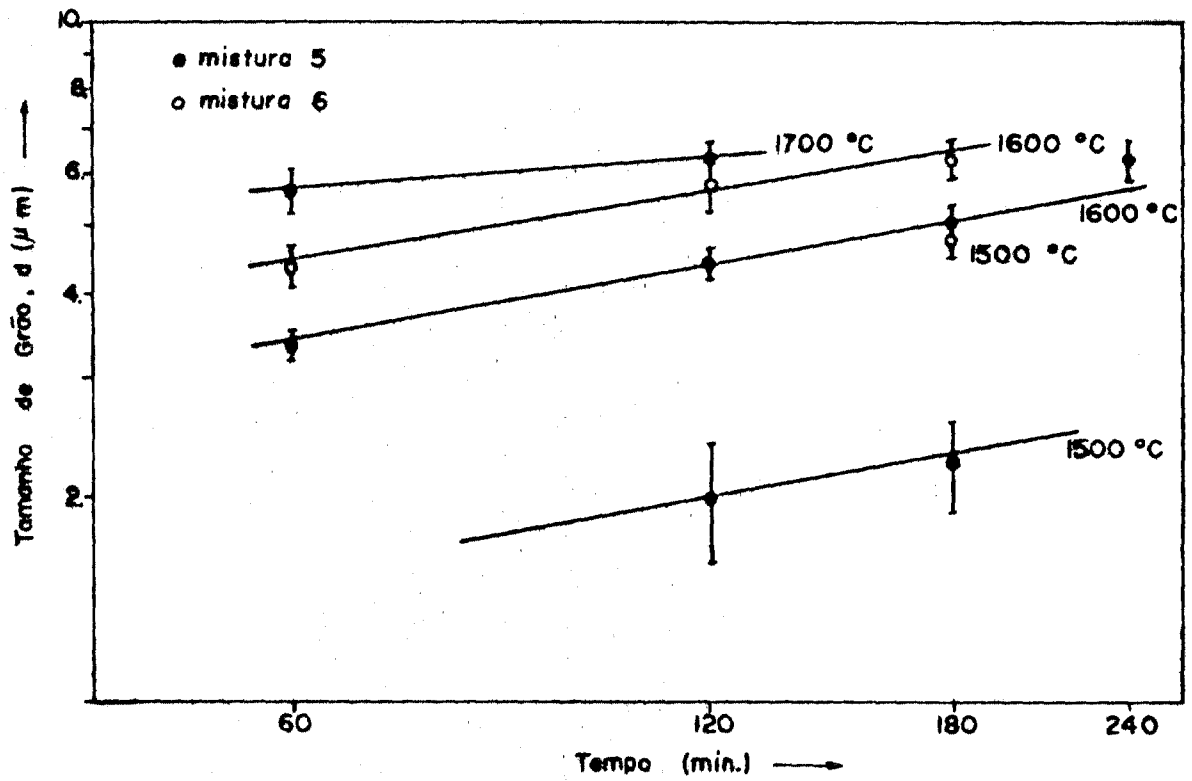


FIGURA 4.8. - Crescimento de grão durante a sinterização das pastilhas compostas pela mistura 5 e 6.



FIGURA 4.9.a. - Micrografia de pastilha constituída de /  
mistura 5, sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$ , por 1  
hora.

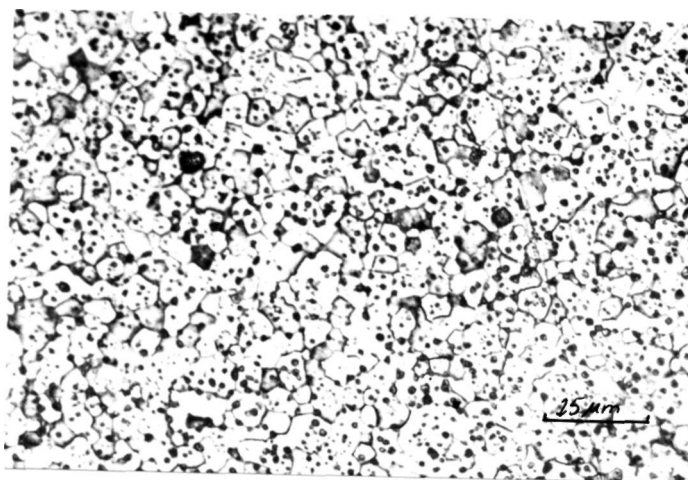


FIGURA 4.9.b. - Micrografia de pastilha constituída de /  
mistura 5, sinterizada a  $1700^{\circ}\text{C}$  por 2 ho  
ras.

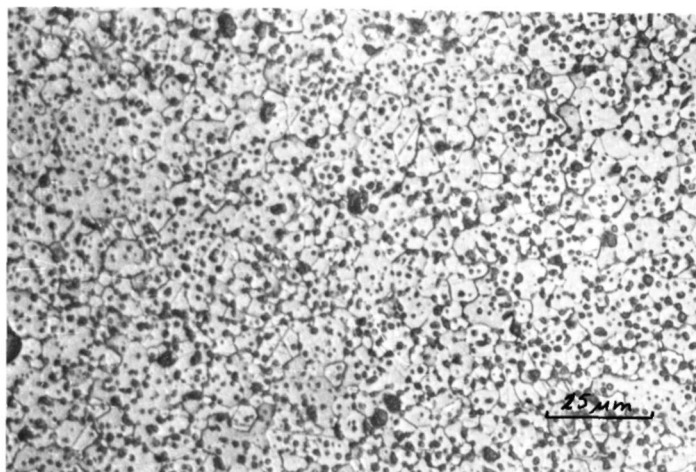


FIGURA 4.10.a. - Micrografia de pastilha constituída de mistura 6, sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

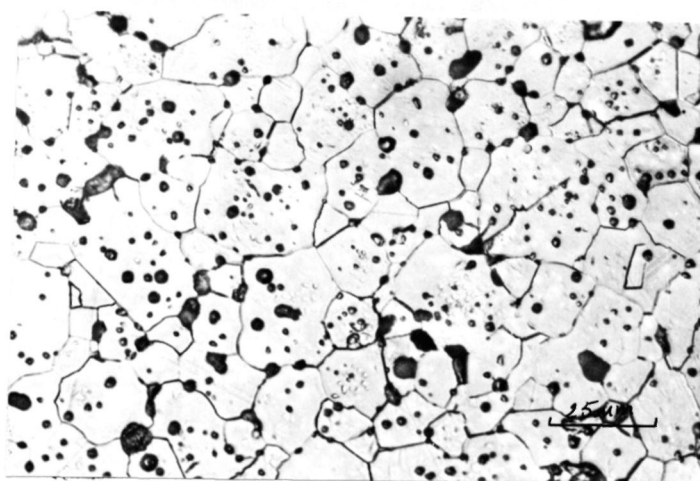


FIGURA 4.10.b. - Micrografia de pastilha constituída de mistura 6, sinterizada a  $1700^{\circ}\text{C}$  por 2 horas.

nho de grão para essa mistura atinge valores bem maiores que para a mistura 5. Essas observações podem ser comparadas / com as curvas isotérmicas de variação da porosidade, em que o comportamento é parecido. No entanto, observa-se que na mistura 6 o número de poros que ficam isolados no interior / dos grãos é muito maior o que deve levar a uma maior porosidade residual. Na figura 4.8, como  $\ln d$  versus  $\ln t$  é representado por uma linha reta, a lei de crescimento de grão, dada por:

$$d^n - d_0^n = A(T)t \quad (4.2)$$

equivalente à equação 2.28, deve ser válida e considerando /  $d_0^n$  desprezível, pode ser escrita como  $d^n = A(T)t$ . A inclinação da reta será igual a  $1/n$ . Os valores de  $n$  calculados / para as curvas de  $1600^\circ\text{C}$  são:

$$n = 2,78 \pm 0,15 \text{ para a mistura 5}$$

e

$$n = 3,00 \pm 0,46 \text{ para a mistura 6}$$

o que está em bom acordo com a equação 2.28, prevista para o crescimento de grão em um corpo poroso.

3 - Para a msitura 7, que como a mistu-  
ra 1, tem  $\text{U}_3\text{O}_8$  em sua constituição, as pastilhas sinteriza -

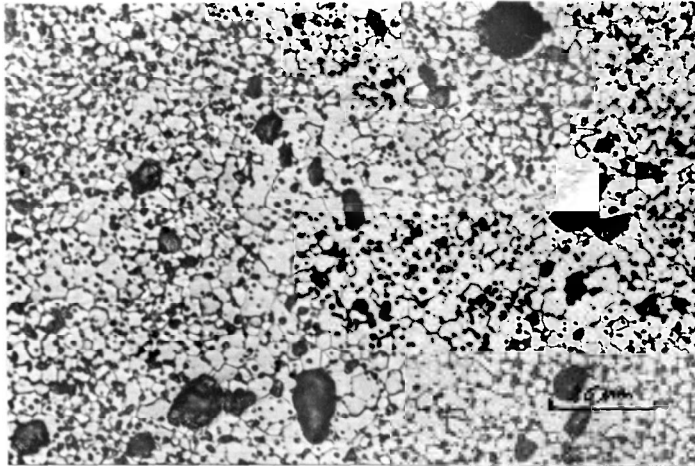


FIGURA 4.11. - Micrografia da posição central/ de pastilha constituída de mistura 7, sinterizada a  $1500^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

FIGURA 4.12.a. - Micrografia de pastilha constituída de mistura 7, sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$  / por 1 hora.

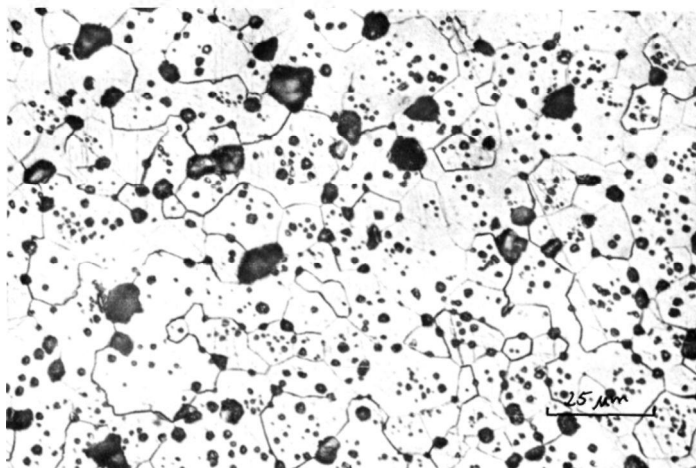
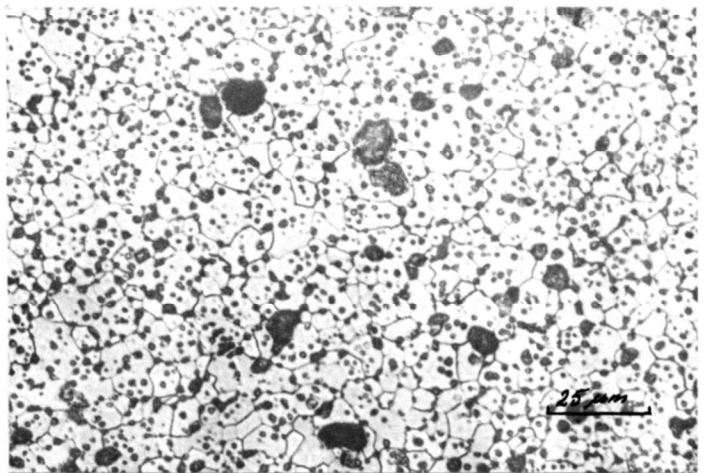


FIGURA 4.12.b. - Micrografia de pastilha constituída de mistura 7, sinterizada a  $1700^{\circ}\text{C}$  / por 1 hora.

das a 1500°C apresentam pequenas regiões em seus centros onde se pode observar grãos maiores (figura 4.11). No entanto, neste caso o efeito da presença de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> foi muito menor, o que pode ser explicado pela menor quantidade de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nesta mistura. Nas pastilhas sinterizadas a temperaturas maiores os grãos se apresentam uniformes através de toda a pastilha (figura 4.12).

#### 4.2. - CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO

Dos resultados de densificação e das análises microestruturais, temos que as curvas isotérmicas de variação da porosidade são representativas dos últimos estágios de sinterização. A aproximação dessas curvas para linhas retas no gráfico logarítmico leva a uma lei de variação da porosidade com o tempo dada por uma equação do tipo:

$$\Delta P = a + b \ln t \quad (4.3)$$

*P = P<sub>0</sub> - N ·  $\frac{Dv}{\lambda}$  · ln(t/t<sub>0</sub>)*

onde a e b são constantes e podem ser calculadas das curvas isotérmicas, pelo método de regressão linear. Os resultados obtidos são os seguintes:

a) Para mistura 1

$$- T = 1400^{\circ}\text{C}$$

$$a = -45,28^*$$

$$b = -5,56^*$$

obs: Os valores marcados com asterisco foram determinados a partir de dois pontos experimentais.

$P = a + b \cdot t$

- T = 1500°C

a = -26,53

b = 3,51

r<sup>2</sup> = 0,994

t	P
60	32,77
170	33,82
180	32,44

onde r<sup>2</sup> é o coeficiente de determinação.

- T = 1600°C

a = 21,36

b = 3,07

r<sup>2</sup> = 0,981

t	P
60	33,3
120	36,05
180	37,30

- T = 1700°C

a = 9,15\*

b = -0,72\*

t	P
60	12,09
120	12,59

b) Para mistura 5:

- T = 1400°C

a = 51,33

b = 6,00

r<sup>2</sup> = 0,990

- T = 1500°C

a = 38,97\*

b = 5,05\*

- T = 1600°C

a = 23,25

b =

r<sup>2</sup> = 0,926



$$\begin{aligned} - T = 1700^{\circ}\text{C} & & a = 10,13* \\ & & b = 1,01* \end{aligned}$$

c) Para mistura 6 :

$$\begin{aligned} - T = 1400^{\circ}\text{C} & & a = 21,41 \\ & & b = 2,13 \\ & & r^2 = 0,782 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - T = 1500^{\circ}\text{C} & & a = 20,71* \\ & & b = 2,47* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - T = 1600^{\circ}\text{C} & & a = 17,09 \\ & & b = 2,07 \\ & & r^2 = 0,999 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - T = 1700^{\circ}\text{C} & & a = 8,86* \\ & & b = 0,58* \end{aligned}$$

d) Para mistura 7:

$$\begin{aligned} - T = 1400^{\circ}\text{C} & & a = 43,56 \\ & & b = 5,10 \\ & & r^2 = 0,963 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - T = 1500^{\circ}\text{C} & & a = 22,87 \\ & & b = 2,52 \\ & & r^2 = 0,995 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - T = 1600^{\circ}\text{C} & & a = 20,30 \\ & & b = 2,50 \\ & & r^2 = 0,996 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - T = 1700^{\circ}\text{C} & & a = 7,68* \\ & & b = 0,29* \end{aligned}$$

A equação 4.3 é do mesmo tipo da equação cinética de Coble (equação 2.29), que pode ser aplicada/ admitindo  $d^3 = A(T)t$ , como encontrado para as misturas 5 e 6. Assim, temos que:

$$b = K N \frac{D_v \gamma \Omega}{A R T} \quad (4.4)$$

onde K é uma constante dependente das condições experimentais. Da equação 4.3, temos também que:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{b}{t} \quad (4.5)$$

e podemos escrever:

$$\frac{dP}{dt} \times T = \frac{b}{t} \times T = K N \frac{D_v \gamma \Omega}{A R} \frac{1}{t} \quad (4.6)$$

Do lado direito dessa equação, apenas A e  $D_v$  são dependentes da temperatura, sendo ambos termicamente ativados, de modo que:

$$\frac{dP}{dt} \times T = C \exp(-Q/RT) \quad (4.7)$$

onde C é uma constante e Q é a energia de ativação aparente/para a sinterização.

Para o cálculo de Q, devemos ter valores de  $dP/dt$  para uma porosidade constante. Isso pode ser obtido através das equações 4.3 e 4.5, tomando os valores de a e b calculados acima. A tabela 4.3 apresenta os valores de  $(dP/dt) \cdot T$  calculados para 7 e 10% de porosidade. Esses foram colocados em gráficos com o logaritmo de  $(dP/dt) \times T$  em função de  $1/T$ , como mostrado nas figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. A inclinação dessas curvas é igual a  $-Q/R$  e pode ser calculada por regressão linear. Assim, temos que:

a) Para mistura 1

TABELA 4.3. - Valores de  $dP/dt) \times T$  em função da temperatura de sinterização, calculados para 7 e 10% de porosidade.

$\frac{1}{T} \times 10^{-4} (K^{-1})$	Mistura-1		Mistura-5		Mistura-6		Mistura - 7	
	P=7%	P=10%	P=7%	P=10%	P=7%	P=10%	P=7%	P=10%
5,98	9,54	16,36	6,22	10,26	4,11	16,80	6,53	11,76
5,64	23,82	56,00	15,92	28,84	16,87	56,92	8,29	27,24
5,34	53,29	141,66	49,94	121,92	29,54	125,91	22,95	76,16
5,07	71,91	46,02	89,39	-	45,13	-	53,67	-

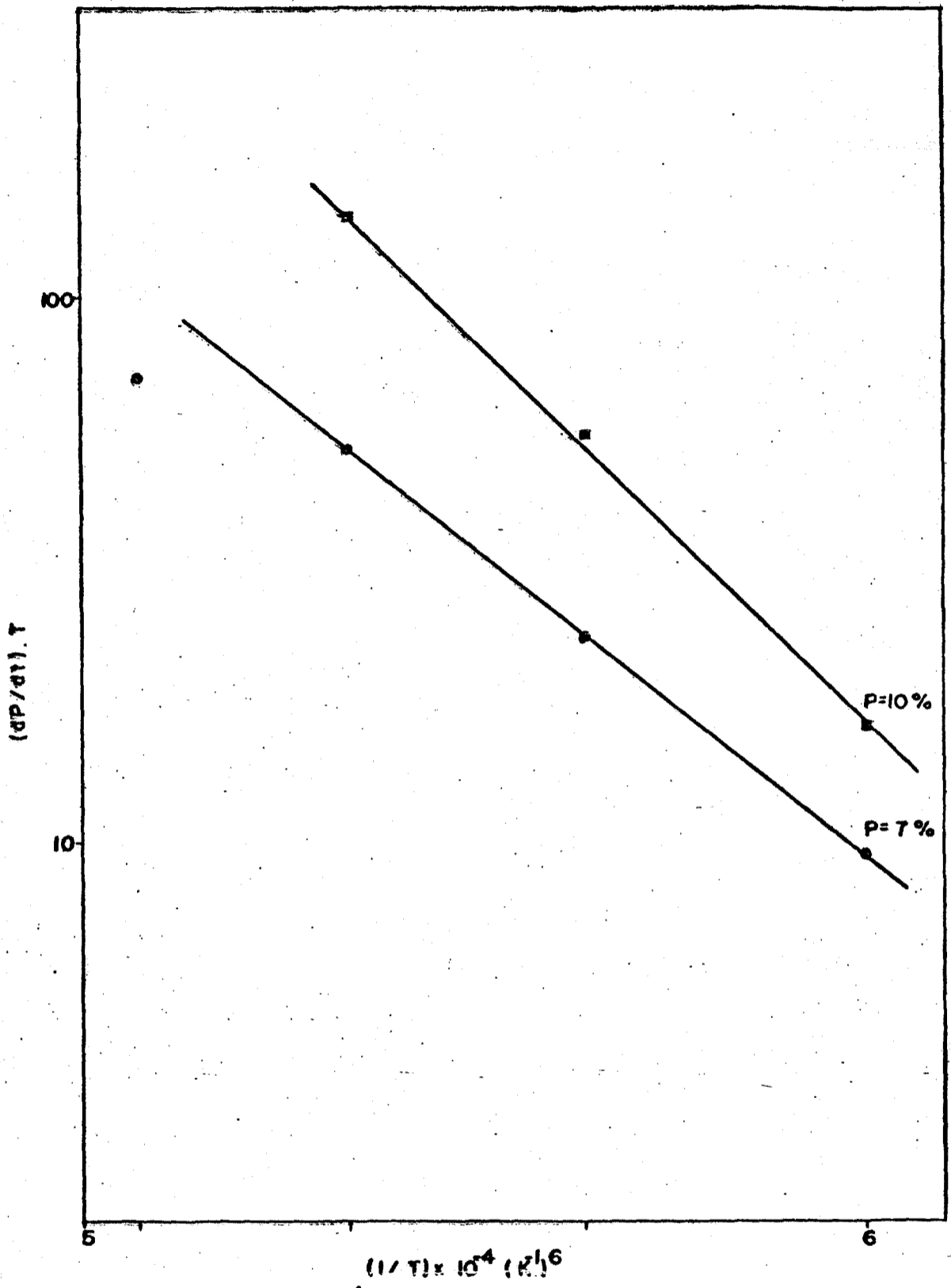


FIGURA 4.13. - Log (dp/dt) . T versus 1/T para sinterização das pastilhas compostas pela mistura 1.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

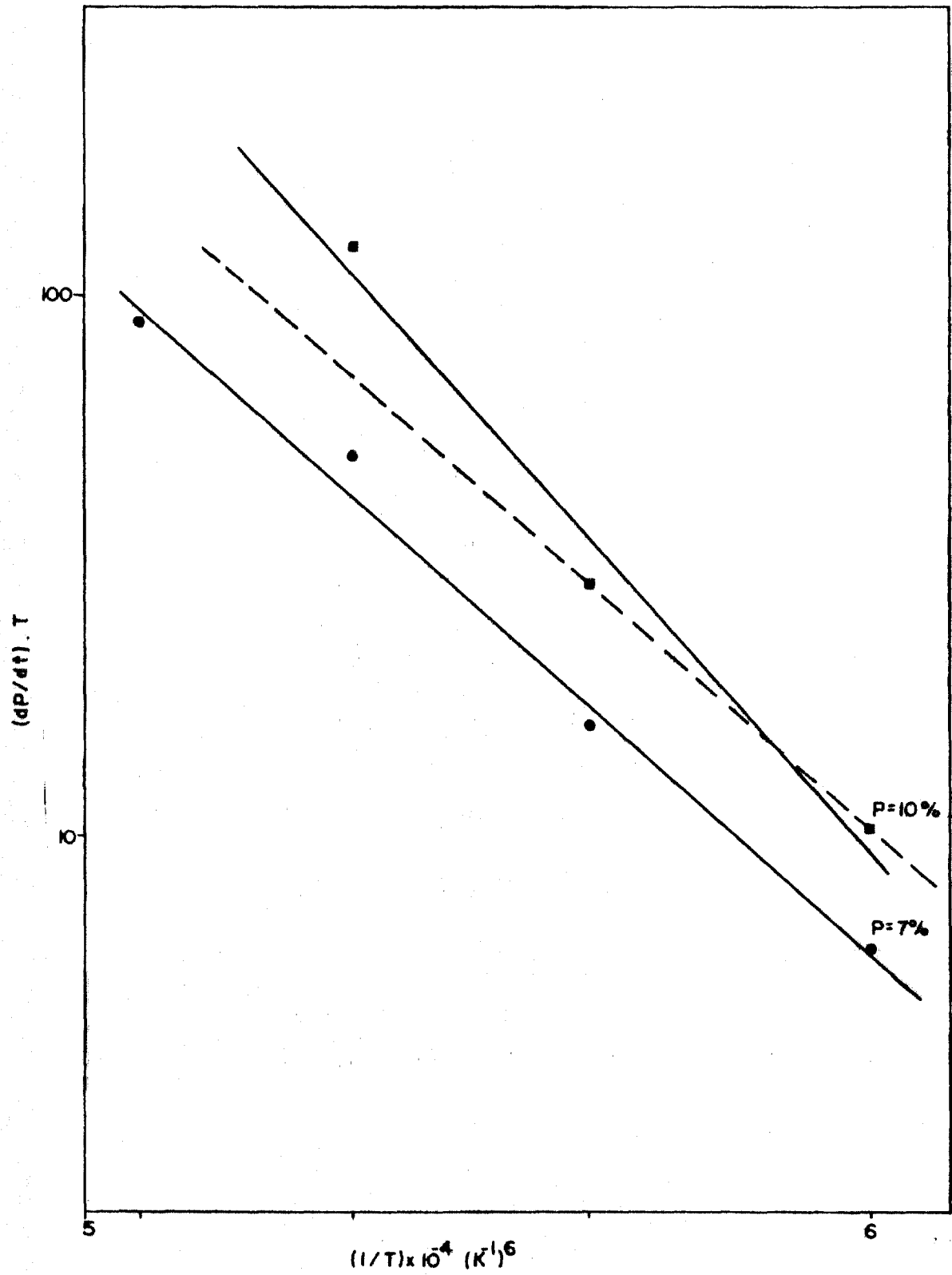


FIGURA 4.14. - Log  $(dP/dt) \cdot T$  versus  $1/T$  para a sinterização de pastilhas compostas pela mistura 5.

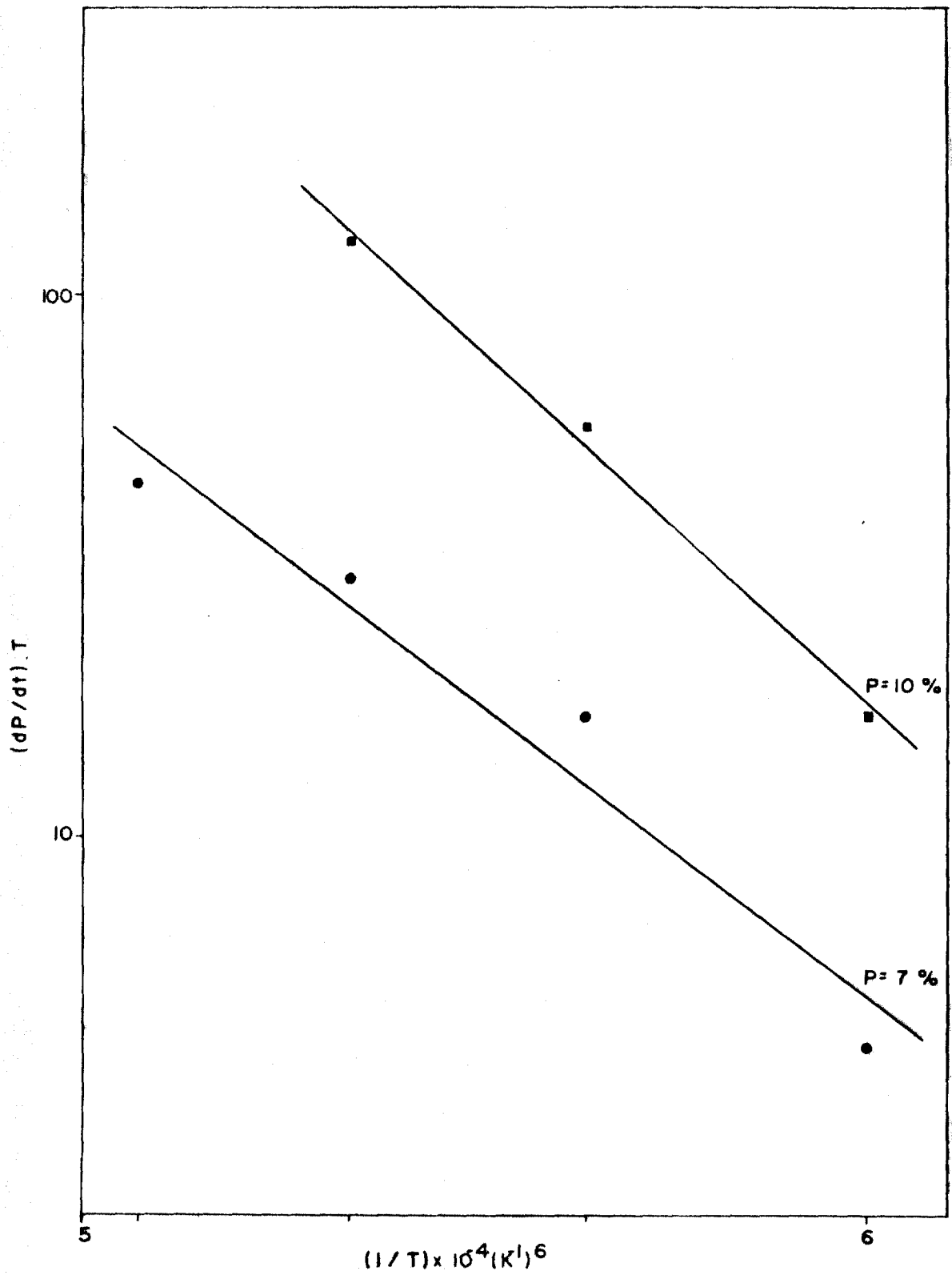


FIGURA 4.15. - Log  $(dP/dt) \cdot T$  versus  $1/T$  para a sinterização de pastilhas compostas pela mistura 6.

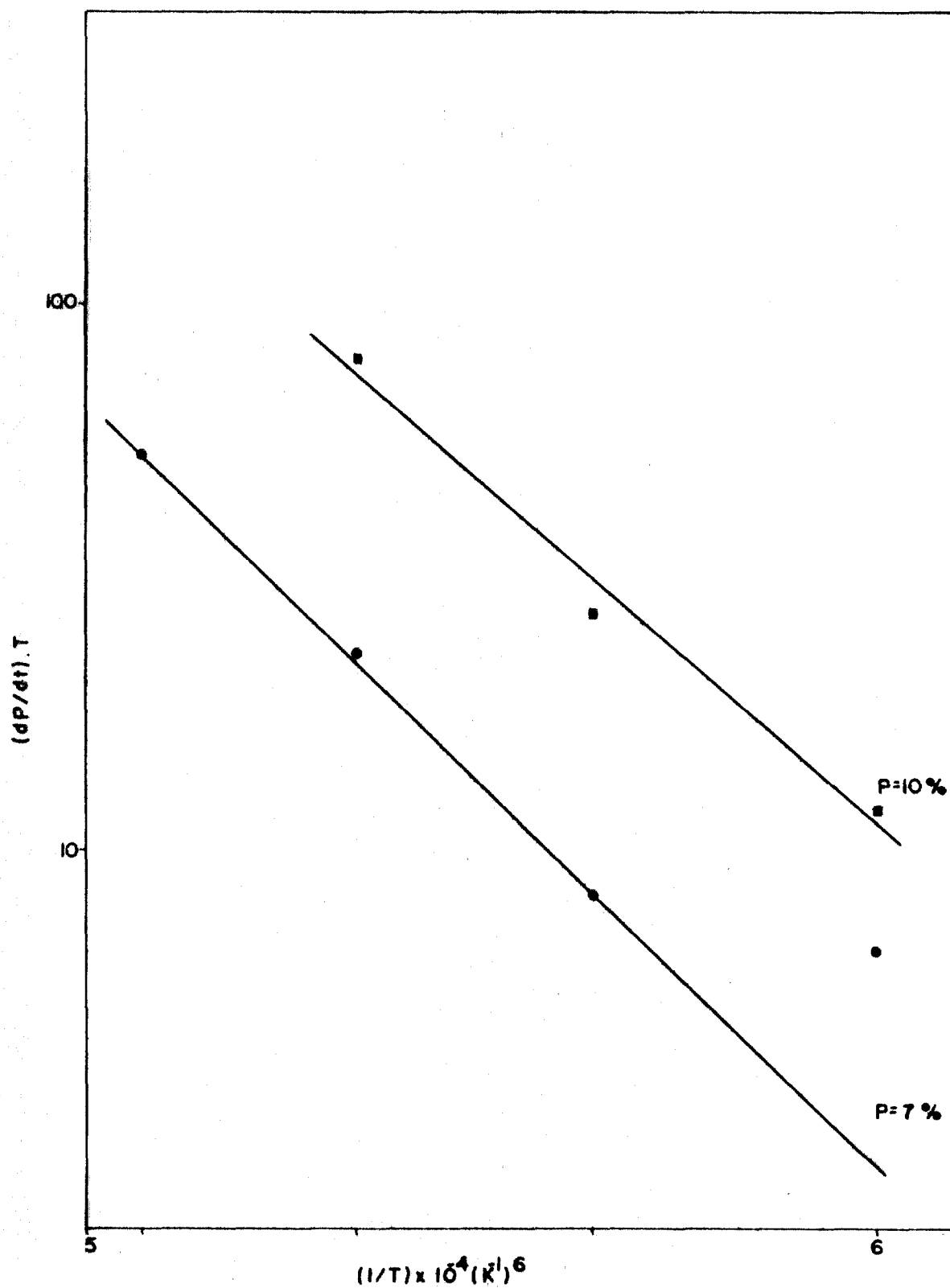


FIGURA 4.16. - Log  $(dP/dt) \cdot T$  versus  $1/T$  para a sinterização de pastilhas compostas pela mistura 7.



$$P = 7\% \quad \frac{Q}{R} = (2,69 \pm 0,002) \times 10^4$$
$$Q = 53,4 \pm 0,04 \text{ Kcal/mol}$$

$$P = 10\% \quad \frac{Q}{R} = (3,38 \pm 0,15) \times 10^4$$
$$Q = 67,1 \pm 3,0 \text{ Kcal/mol}$$

b) Para mistura 5

$$P = 7\% \quad \frac{Q}{R} = (3,02 \pm 0,20) \times 10^4$$
$$Q = 60,0 \pm 4,0 \text{ Kcal/mol}$$

$$P = 10\% \quad \frac{Q}{R} = (3,85 \pm 0,51) \times 10^4$$
$$Q = 76,5 \pm 10,1 \text{ Kcal/mol}$$

c) Para mistura 6

$$P = 7\% \quad \frac{Q}{R} = (2,59 \pm 0,45) \times 10^4$$
$$Q = 51,4 \pm 8,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$P = 10\% \quad \frac{Q}{R} = (3,16 \pm 0,27) \times 10^4$$
$$Q = 62,8 \pm 5,4 \text{ Kcal/mol}$$

d) Para mistura 7

$$P = 7\% \quad \frac{Q}{R} = (3,27 \pm 0,08) \times 10^4$$

$$Q = 64,9 \pm 1,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$P = 10\% \quad \frac{Q}{R} = (2,97 \pm 0,31) \times 10^4$$

$$Q = 59,0 \pm 6,2 \text{ Kcal/mol}$$

Devido ao pequeno número de pontos experimentais obtidos para cada uma das misturas, os cálculos acima estão sujeitos a erros consideráveis. Isso pode ser visto pelas grandes diferenças entre os valores de  $Q$  calculados para porosidades diferentes, o que provavelmente é devido às extrapolações das curvas isotérmicas, que muitas vezes atingiram valores muito distantes dos dados obtidos experimentalmente. A faixa de porosidade entre 7 e 10%, foi escolhida de modo a minimizar o espalhamento dos pontos nos gráficos de  $(dP/dt) \cdot T$  versus  $1/T$ . Segundo o modelo de Coble, a concordância dos resultados de densificação com a equação 2.29, indica a atuação do mecanismo de transporte por difusão pelo reticulado, com o contorno de grão como absorvedor/de vacâncias. No entanto, a difusão por contorno de grão também pode estar contribuindo para a densificação. Na análise microestrutural, pode-se observar que nas pastilhas de maiores densidades, o número de poros fechados, no interior/

dos grãos, já é grande, mas os dados de densificação não permitem a identificação de uma mudança na cinética de sinterização. Apesar dessas considerações, os valores obtidos para  $Q$ , em torno de 60 Kcal/mol, não apresentam grandes discrepâncias comparados com valores encontrados na literatura. Furuya [54] encontrou 76,4 Kcal/mol para a difusão de urânio / em  $\text{ThO}_2$  e 85,9 Kcal/mol para difusão de urânio em  $(\text{Th}_{0,5}, \text{U}_{0,5}) \text{O}_2$ , pela técnica de traçador. Laha e Das [55] encontraram 93 Kcal/mol para a difusão pelo reticulado em  $\text{ThO}_2$  puro, de dados de sinterização. Nenhuma diferença significativa pode ser notada entre os valores obtidos para  $Q$ , com respeito aos diferentes tipos de misturas.

#### 4.3. - FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA (Th,U)O<sub>2</sub>

Da curva padrão apresentada na figura 3.10., foi calculada a seguinte expressão:

$$\% \text{ UO}_2 = 120,2 \left( \frac{I_u}{I_u + I_t} \right) + 0,103 \quad (4.8)$$

com um coeficiente de determinação igual a 0,9977 e um erro padrão da estimativa da % UO<sub>2</sub> igual a 0,15. Assim, com valores de  $I_u / (I_u + I_t)$  medidos dos difratogramas das pastilhas, pôde-se determinar a porcentagem de UO<sub>2</sub> remanecente, após sinterização. A porcentagem de solução sólida (% S.S.) formada é calculada, então, considerando que todo o UO<sub>2</sub> consumido durante a sinterização vai formar solução sólida. Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.4. Deve ser lembrado que esses valores estão sujeitos a várias aproximações, que introduzem alguns erros sistemáticos.

Para as pastilhas sinterizadas, os difratogramas mostraram uma variação na posição do pico menor, que antes da sinterização corresponde ao UO<sub>2</sub>. Após a sinterização este aparece mais próximo do pico de ThO<sub>2</sub> e quanto maior a temperatura e tempo de sinterização, maior essa aproximação. Da figura 2.5, temos que o parâmetro de rede de uma solução sólida (Th, U)O<sub>2</sub> varia com a composição, seguindo aproximadamente a lei de Vegard. Assim, a variação na po

TABELA 4.4. - Porcentagem de solução sôlida formada durante a sinterização das pastilhas compostas pelas várias misturas.

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Mistura 1	Mistura 5	Mistura 6	Mistura 7
1400	120	93,0	traços (>96)	31,7	77,3
	180	93,0	traços (>96)	40,1	80,9
	240	93,0	traços (>96)	47,3	85,8
1500	60	~94,5	~zero	48,5	94,2
	120	traços (>96)	-	68,9	90,6
	180	traços (>96)	-	78,5	95,4
1600	60	~ zero	-	89,4	traços (>96)
	120	-	-	95,8	-

sição do pico menor significa que este não corresponde ao  $UO_2$  puro, mas sim a uma solução sólida com alto teor de  $UO_2$ , sendo que esse teor vai diminuindo com o aumento do tempo e temperatura de sinterização. Por outro lado, uma solução sólida totalmente homogeneizada com 10% de  $UO_2$  deve apresentar um pico em posição muito próxima à posição do pico de  $ThO_2$  / puro. Nas condições experimentais utilizadas, o pico correspondente à solução sólida de baixo teor de  $UO_2$  não é resolvido do pico de  $ThO_2$ , aparecendo apenas uma assimetria deste. Essas observações indicam que, com a sinterização, grande parte do material passa a ser constituído por duas soluções/sólidas distintas, uma com alto teor de  $UO_2$  e outra com baixo teor de  $UO_2$ . Provavelmente, uma parte menor do material deve ser formada por composições variando continuamente entre os valores máximo e mínimo de teor de  $UO_2$ . Temos, então, que na técnica utilizada, a presença do material com composições intermediárias é desprezada e o pico menor é considerado como sendo devido a  $UO_2$  puro. Além disso, a aproximação dos dois picos, dificulta a resolução dos mesmos, tal que a medida de  $I_u$  se torna difícil para porcentagens de solução sólida maiores que 10%. Considera-se ainda, que a formação de solução sólida se completa com o desaparecimento do pico menor, quando ainda existe assimetria do outro pico, indicando a presença de uma solução sólida heterogênea.

Os difratogramas das pastilhas de misturas contendo  $U_3O_8$ , após a sinterização não indicaram a pre

sença dessa fase, sendo perfeitamente similares àqueles das misturas contendo  $UO_2$ . Isso significa que todo o  $U_3O_8$  da mistura ou é consumido para formar solução sólida ou é reduzido para  $UO_2$ , formando também solução sólida de alto teor de  $UO_2$ .

Na tabela 4.4., observa-se que as misturas 1 e 5 formam grandes quantidades de solução sólida mesmo com os menores tempos e temperaturas de sinterização. Por outro lado, nas misturas 6 e 7 a formação ocorre com maior dificuldade. Isso deve estar relacionado com os tamanhos / das partículas e com a atividade dos pós. As duas primeiras misturas são constituídas dos pós de maiores áreas superficiais e menores tamanhos de cristalitos. A mistura 7, antes / da sinterização já apresenta uma certa quantidade de solução sólida formada, mas para isso ela foi calcinada a uma temperatura maior. Isso, provavelmente, foi suficiente para diminuir sua atividade de modo a prejudicar o processo de formação de solução sólida durante a sinterização. A mistura 6, é constituída pelo óxido de tório de maior atividade, mas o  $UO_2$  (ACTU) é constituído de partículas com área específica / muito baixa. Como a formação de solução sólida depende da interdifusão de ambos os componentes, a presença do  $UO_2$  (ATCU) é que deve controlar o processo .

A figura 4.17. mostra as curvas isotérmicas de porcentagem de solução sólida formada em função do

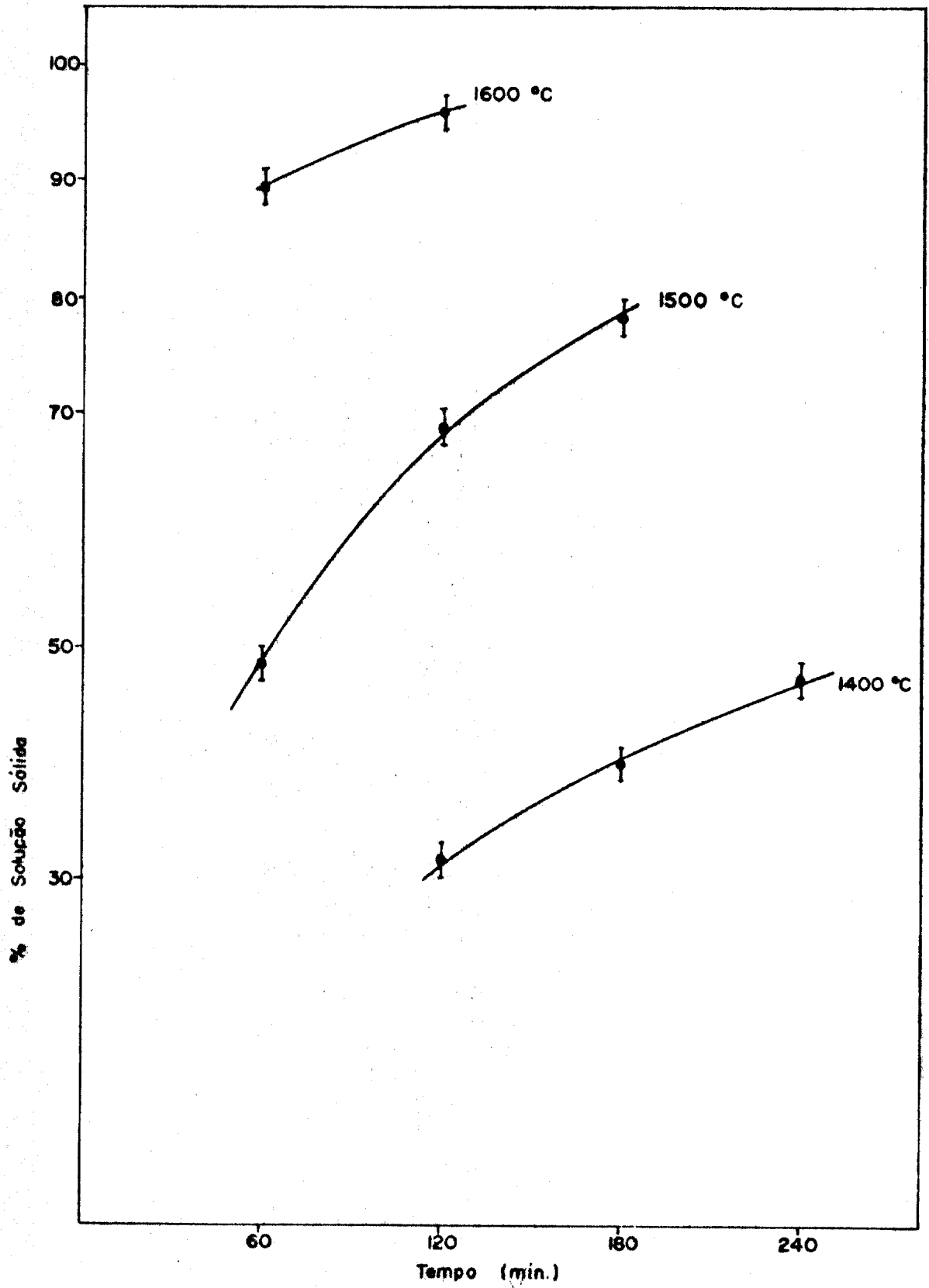


FIGURA 4.17. - Formação de solução sólida durante a síntese das pastilhas de mistura 6.



tempo. Vamos analisar esse resultado através do método de derivado por Jander (secção 2.2.), que considera partículas esféricas. Assim, aplicando a equação 2.23, na forma:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = K t \quad (4.9)$$

podemos calcular o valor de K para cada temperatura. Por regressão linear, temos:

T = 1400°C	K = 1,9 x 10 <sup>-4</sup>	, r <sup>2</sup> = 0,9950
T = 1500°C	K = 10,11 x 10 <sup>-4</sup>	, r <sup>2</sup> = 0,9986
T = 1600°C	K = 26 x 10 <sup>-4</sup>	

Como K é proporcional ao coeficiente de difusão. supondo que o tamanho da partícula é constante, então K é termicamente ativado e podemos escrever uma equação/ do tipo de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp ( - Q/RT ) \quad (4.10)$$

onde Q é a energia de ativação para a formação de solução sólida. A figura 4.18 mostra log K versus 1/T. Por regressão linear temos:

$$\frac{Q}{R} = (4,106 \pm 0,508) \times 10^4$$

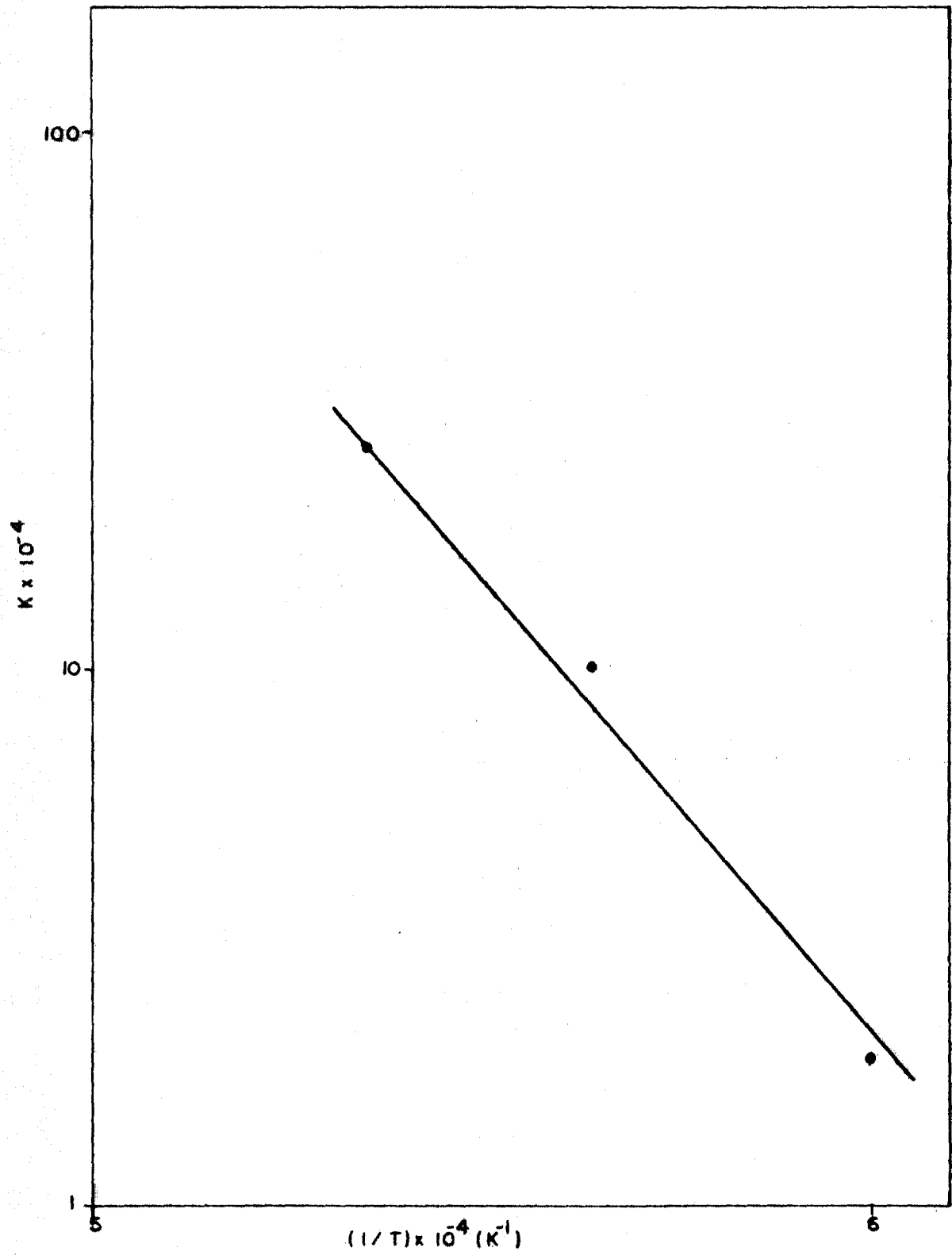


FIGURA 4.18.

então:

$$Q = 81,5 \pm 10,1 \text{ Kcal/mol}$$

Esse valor para a energia de ativação é bem próximo dos valores obtidos por Furuya [54] para a difusão pelo reticulado de urânio em  $\text{ThO}_2$ , citado na secção anterior. No entanto, deve ser lembrado que a aplicação do método de Jander é bastante restrita, desde que considera partículas esféricas de tamanho uniforme e constante.

Em geral, dos resultados de difração / de raio-X, pode-se concluir que tôdas as misturas atingem alto grau de homogeneização, formando solução sólida, em tempos mais curtos que aqueles necessários para uma boa densificação. Por outro lado, isso não ocorre com as pastilhas de misturas grosseiras. Estas apresentam regiões de heterogeneidades, sendo algumas tão grandes que, numa secção polida/das mesmas, podem ser vistas a olho nú. A figura 4.19. mostra os resultados de uma série de análises elementares pontuais, feitas ao longo de uma linha reta, numa pastilha de mistura grosseira sinterizada a  $1400^\circ\text{C}$  por 120 minutos. Essa linha atravessa radialmente um aglomerado de  $\text{UO}_2$  envolvido / pela matriz de  $\text{ThO}_2$ . Na figura 4.19., X é a distância do centro do aglomerado e I é a intensidade relativa do pico devido ao urânio. Observou-se que próximo ao centro do aglomerado não foi detectada a presença de tório e que a interface,

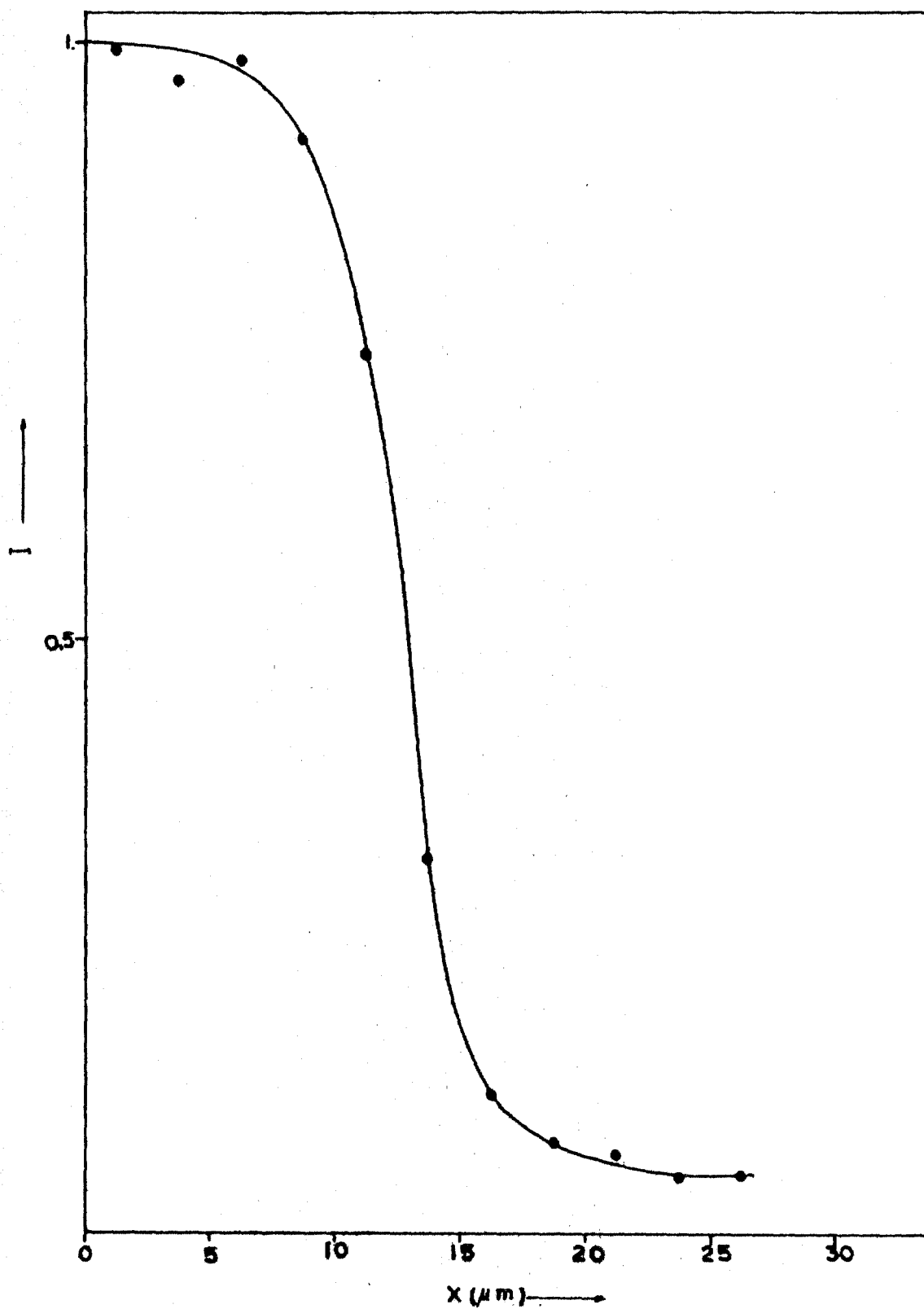


FIGURA 4.19. - Análise elemental puntual de urânio.

onde são detectados os dois elementos, tem uma espessura maior que 10  $\mu\text{m}$ . Essa espessura é muito maior que o tamanho / das partículas individuais dos pós e deve ser, provavelmente, devida à difusão superficial que pode ocorrer no início / da sinterização. Note-se que a solução sólida se forma ape / nas quando ocorre a difusão para o interior do reticulado / das partículas individuais.

Para as misturas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  com  $\text{ThO}_2$  na forma de pó solto, calcinado ao ar, foram determinadas as porcentagens de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . A curva padrão mostrada na figura / 3.13., pode ser convertida na equação:

$$\% \text{U}_3\text{O}_8 = 98,9 \left( \frac{I_u}{I_u + I_t} \right) - 0,056 \quad (4.11)$$

com um coeficiente de determinação igual a 0,9944 e um erro padrão da estimativa da  $\% \text{U}_3\text{O}_8$  igual a 0,27%. Os resultados são apresentados na tabela 4.5. Karkhanavala e Momin [56] mostraram que nesse caso, durante a calcinação ao ar, o  $\text{U}_3\text{O}_8$  reage com o oxigênio do ar para formar uma fase gasosa, se gundo a reação:

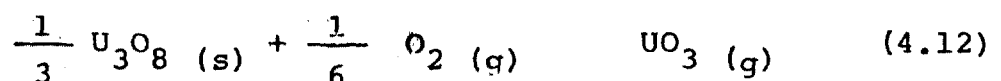


TABELA 4.5. - Porcentagem de  $U_3O_8$  nas misturas calcinadas ao ar.

Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Tempo (min.)	% $U_3O_8$
850	10	4,10
	30	2,71
	50	2,52
	85	2,32
	120	1,82
910	10	2,42
	30	1,43
	50	0,93
	90	0,64
1000	10	0,83
	30	0,34
	60	~zero

Este por sua vez, reage com o  $\text{ThO}_2$ , sofrendo decomposição na fase gasosa e formação da solução sólida  $(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2$ . Para representar a formação de solução sólida com o tempo, como mostrado na figura 4.20., foi feita a suposição de que todo o  $\text{U}_3\text{O}_8$  reagido vai formar solução sólida com  $\text{ThO}_2$ . Observa-se que a  $\sim 1000^\circ\text{C}$  o processo é bastante rápido. Isso pode ser comparado com a preparação da mistura 7, onde o oxalato de tório e o DUA foram calcinados a  $700^\circ\text{C}$  ao ar, obtendo-se 43,4% S.S. após 2 horas. Por outro lado, observa-se que durante a calcinação, ocorre também o crescimento de cristalitos, sendo que a  $1000^\circ\text{C}$ , mesmo por 10 minutos o estreitamento dos picos de difração é bem pronunciado (figura 3.12.). Assim, temos que por esse processo, a produção de solução sólida em quantidades significativas é acompanhada de uma perda de sinterabilidade do pó.

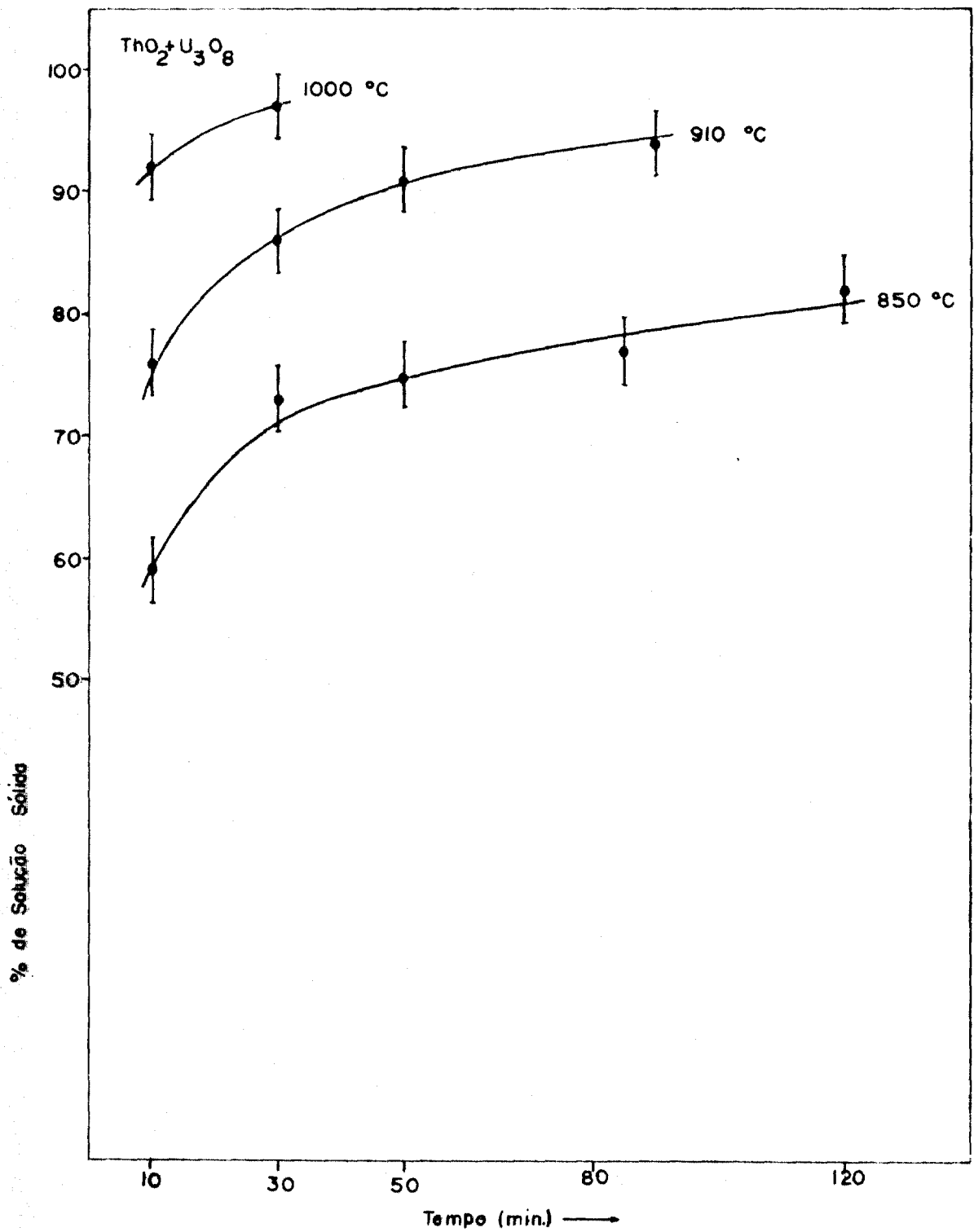


FIGURA 4.20. - Formação de solução sólida na calcinação de mistura  $\text{ThO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ , ao ar.



5 - CONCLUSÕES

- a) Os pós de  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  e  $\text{UO}_2$  (DUA) são constituídos por aglomerados de formas irregulares. O  $\text{UO}_2$  (ATCU) é constituído por aglomerados de forma regular, maiores e mais densos que os outros pós. Na compactação das misturas, a densidade a verde aumenta com a temperatura de calcinação, predominando o efeito do óxido de tório pois, este é o principal constituinte.
- b) As pastilhas de maiores densidades a verde, após a sinterização, apresentam os menores valores de densidade aparente. Isso indica que com a maior temperatura de calcinação do óxido de tório, a consequente diminuição de sua atividade tem um efeito sobre a densidade final mais importante que a densidade a verde. Por outro lado, a utilização de  $\text{U}_3\text{O}_8$  nas misturas não produz diferenças significativas, na densidade final, em relação ao  $\text{UO}_2$ .
- c) Na sinterização das pastilhas contendo  $\text{U}_3\text{O}_8$ , a  $1500^\circ\text{C}$ , com alta velocidade de aquecimento, a presença de oxigênio / tem um forte efeito sobre o processo, produzindo um crescimento de grão exagerado. No entanto, se for utilizada/ uma velocidade de aquecimento menor, o  $\text{U}_3\text{O}_8$  deve ser reduzido para  $\text{UO}_2$  antes do início do crescimento de grão, podendo-se esperar, para essas pastilhas, um comportamento/

similar àquele das pastilhas contendo  $UO_2$ . Isso ocorre nas sinterizações feitas a  $1600^{\circ}C$ , mesmo com alta velocidade de aquecimento, pois a essa temperatura, a liberação do oxigênio é suficientemente rápida. Assim, nas sinterizações feitas em atmosfera de argônio, a utilização de  $U_3O_8$  nas misturas deve produzir pastilhas de  $UO_2-ThO_2$  com 10% de  $UO_2$  com propriedades parecidas às produzidas de misturas com  $UO_2$ , tanto em termos de densidade quanto de microestrutura.

- d) As pastilhas contendo  $UO_2$  (ATCU) apresentaram maiores tamanhos de grãos que aquelas contendo  $UO_2$  (DUA), sendo que a altas densidades, grande quantidade de poros se encontram isolados no interior dos grãos. Por outro lado, nas pastilhas contendo  $UO_2$  (DUA), mesmo sinterizadas a  $1700^{\circ}C$ , a maior parte dos poros se encontram nos contornos de grãos. Assim, pode-se esperar que as primeiras apresentem uma porosidade residual maior que as segundas, enquanto estas / devem necessitar de maior tempo de sinterização, a mesma temperatura, para atingir a estabilidade dimensional.
- e) As curvas de variação da porosidade com o tempo se ajustam, com boa aproximação, a uma equação do tipo:

$$P = a + b \ln t$$

similar à equação cinética de Coble, derivada para o se

gundo estágio de sinterização, para o mecanismo de difusão pelo reticulado, com os contornos de grãos como absorvedores de vacâncias. Os valores calculados de energia de ativação aparente para a sinterização, não apresentaram / diferenças significativas com respeito aos diferentes tipos de misturas, sendo a média igual a  $62 \pm 8$  Kcal/mol.

- f) No estudo da formação de solução sólida, foi utilizada / uma técnica de difratometria de raio-X em que algumas / posições simplificadoras foram introduzidas. Verificou - -se que essa técnica permite, com boa aproximação, estu - dar a cinética do processo. Para as misturas de alto grau de homogeneização, o processo de formação de solução sólida durante a sinterização, se completou em tempos mais curtos que aqueles necessários para uma boa densificação. Além disso, o processo se mostrou fortemente dependente / da atividade dos pós. Assim, as misturas constituídas / por  $\text{ThO}_2(500) + \text{U}_3\text{O}_8(660)$  e  $\text{ThO}_2(500) + \text{UO}_2(\text{DUA})$ , forma ram grandes quantidades de solução sólida mesmo com os me nores tempos e temperaturas de sinterização. Na mistura / de  $\text{ThO}_2(500) + \text{UO}_2(\text{ATCU})$ , o processo foi, provavelmente , controlado pela presença do  $\text{UO}_2(\text{ATCU})$ , que tem uma área específica muito baixa e maior tamanho de cristalitos. / Nessa mistura, a energia de ativação para a formação / de solução sólida foi calculada como sendo  $81,5 \pm 10$  Kcal / mol.

g) A calcinação da mistura de sais a  $700^{\circ}\text{C}$ , apesar de produzir uma certa quantidade de solução sólida, foi também / responsável pela diminuição da atividade do pó, de modo a prejudicar o processo de formação de solução sólida durante a calcinação. No aquecimento ao ar de misturas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  com  $\text{ThO}_2$ , pode-se obter grandes quantidades de solução sólida a temperaturas acima de  $900^{\circ}\text{C}$  e a  $1000^{\circ}\text{C}$  o processo se completa em pouco mais de 1 hora. No entanto, isso é acompanhado pela diminuição da atividade do pó. / Assim, temos que por esse processo, a produção de solução sólida em quantidades significativas é acompanhada de uma perda de sinterabilidade do pó.

R E F E R E N C I A S

- 1 - LANE, J.A. Economic incentive for thorium reactor development. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Utilization of thorium in power reactor, report of a panel held in Vienna, June 1965.* Vienna, 1966. p.199. (STI/DOC/10/52).
- 2 - WEISSERT, L.R. & SCHILEO, G. *Fabrication of thorium fuel elements, AEC monograph.* American Nuclear Society, N.Y., 1968.
- 3 - HOLDEN, R.B. *Ceramic fuel elements.* New York, N.Y., / Gordon and Breach, 1966.
- 4 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Utilization of thorium in power reactor, report of a panel held in Vienna, June, 1965.* Vienna, 1966. p.199. (STI/DOC / 10/52).
- 5 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Behavior and chemical state of irradiated ceramic fuel proceeding of a panel on...., Vienna, August 1972.* Vienna, 1974 (STI / PUB/303).
- 6 - SANTOS, J.C. Thorium cycle possibilities in the Brazilian nuclear power. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Utilization of thorium in power reactor of a*

panel held in Vienna, June 1965. Vienna, 1966. p.199.  
(STI/DOC/10/52).

- 7 - OOSTERKANP, W.J. & CORREA, F. *Thorium utilization in the Angra dos Reis PWR.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (IEA - Pub. 419).
- 8 - OLANDER, D.R. *Fundamental aspects of nuclear reactor / fuel elements.* 1976. (TID - 26711 - P1).
- 9 - FRESHLEY, M.D. Irradiation induced densification of  $UO_2$  pellet fuel. *J. nucl. Mater.*, 62: 138, 1976.
- 10 - MALOWE, M.O. General Electric Company (USA) Report, NEDO-12440, 1973. apud FRESHLEY, M.D. Irradiation-induced densification of pellet fuel. *J. nucl. Mater.*, 62: / 138. 1976.
- 11 - ASSMANN, H. & STEHLE, H. Densification modelling of  $UO_2$ . *Atomwirtschaft*, 21: 239-41, 1976.
- 12 - LINDMAN, N. On rate of in-reactor  $UO_2$  densification. *J. nucl. Mater.*, 71: 73-7, 1977.
- 13 - TURNBULL, J.A. The relation between microstructure and the release of unstable fission products during high temperature irradiation of uranium dioxide. *J. nucl. Mater.*, 71: 238-48, 1978.
- 14 - GUARRO, S. & OLANDER, D.R. Actinide redistribution due to pore migration hipostoichiometric mixed-oxide fuel

- pins. *J. nucl. Mater.*, 57: 136, 1975.
- 15 - ROBERTSON, J. A. L. *Irradiation effects in nuclear fuels*. New York, N. Y., Gordon and Breach, 1969.
- 16 - NEIMARK, L. A. Recrystallization in  $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  during irradiation. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 5: 226, 1962.
- 17 - RAO, S. V. K. Investigation of  $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  as nuclear fuel. *J. nucl. Mater.*, 12: 323-9, 1964.
- 18 - RABIN, S.A. & NAKACHE, F. *High burnup  $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  pellet rods*. Progress Report. 1964, p. 242-45. (ORNL-3670).
- 19 - FRESHLEY, M. D. *Nuclear Technology*, 18: 41, 1973. /  
apud OLANDER, D.R. Homogeneization of mixed oxide fuels. *J. nucl. Mater.*, 60: 237-9, 1976.
- 20 - EVANS, S.K. & AITKEN, E. *Trans. ANS*, 13: 553, 1970. /  
apud OLANDER, D. R. Homogeneization of mixed oxide fuels. *J. nucl. Mater.*, 60: 237-9, 1976.
- 21 - OLANDER, D. R. Homogeneization of mixed oxide fuels. *J. nucl. Mater.*, 60: 237-9, 1976.
- 22 - PAMPUCH, R. *Ceramic materials and introduction to their properties*. Warszawa, Polish Scientific, 1976.
- 23 - THÜMLER, F. & THOMMA, W. The sintering process. *Met. Rev.*, 115: 69-108, 1967.
- 24 - COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. interme-

mediate and final state diffusion models. *J. appl. Phys.*, 32: 787-92, 1961.

25 - KOFSTAD, P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxide*. New York, N. Y., Wiley, 1972.

26 - ASHBY, M. F. A first report on sintering diagrams. *acta Met.*, 22: 275-89, 1974.

27 - HUTTING, G. F. *Kollid Z*, 104: 144, 1943. apud THUMMLER, F. & THOMMA, W. The sintering process. *Met. Rev.*, 115: 69-108, 1967.

28 - BEERE, W. The second stage sintering kinetics of metallic particles. *acta Met.*, 23: 139-45, 1975.

29 - KUCZYNSKI, G. C. Self-diffusion in sintering of metallic particles. *Metals Transactions AIME*, 185: 169, 1949.

30 - KINGRIRY, W. D. & BERG, M. Study of the inicial stage of sintering solids by viscons flow, evaporation-condensation and self-diffusion. *J. appl. Phys.*, 26: 1205, 1955.

31 - WILSON, T. L. & SHEWMON, P. G. The role of interfacial diffusion in the sintering of copper. *Trans. AIME*, 236:48, 1966.

32 - JOHNSON L. New method to obtaining volume, grain boundary and surface diffusion coefficients



- sintering data. *J. appl. Phys.*, 40: 192, 1969.
- 33 - ROCKLAND, J. G. R. The determination of the mechanism of sintering. *acta Met.*, 15: 277-86, Feb. 1967.
- 34 - LENEL, F. V. & ANSELL, G. S. Creep mechanisms and their role in the sintering of metal powders. In: HAUSNER, H. H., ed. *Modern developments in powder metallurgy, V.1: fundamentals and methods*. New York, N. Y. / Plenum, 1966. p. 281.
- 36 - JOHNSON, D. L. & CUTLER, I. B. Diffusion sintering: I, initial stage sintering models and their application/ to shrinkage of powder compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 46: 541-5, 1963.
- 37 - DANIELS, A. V. & WADSWORTH, M. E. A new approach for the evaluation of shrinkage during sintering. 1965. / (TID 21624).
- 38 - JOHNSON, D. L. & CLARKE, T. M. Grain boundary and volume diffusion in the sintering of silver. *acta Met.*, 12: 1175-9, 1964.
- 39 - KINGERY, W. D. & FRANÇOIS, B. Grain growth in porous / compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48: 546-7, 1965.
- 40 - DOI, H. & ITO, T. Significance of physical state of starting precipitate in growth of uranium dioxide particles. *J. nucl. Mater.*, 11: 94-106, 1964.

- 41 - WILLIAMS, J. Characteristics of fine oxide powder. In: STEWART, G. H., ed. *Science of Ceramics*. New York, N. Y., Academic Press, 1975. p. 3.
- 42 - KOTHARI, N. C. The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder. *J. nucl. Mater.* 17: 43 - 53, 1965.
- 43 - CORDFUNKE, E. H. P. & VAN DER GIESSEN, A. A. Particle/properties and alumina powder. *J. nucl. Mater.*, 24: 141-49, 1967.
- 44 - MOORTHY, V. H. & RAO, S. V.K. Characterization and sinterability of urania powders. India Atomic Energy Commission Report. 1969. (BARC - 413).
- 45 - POPE, J. M. & RADFORD, K. C. Physical properties of some thoria powders and their influence on sinterability. *J. nucl. Mater.*, 52: 241-54, 1974.
- 46 - TIMMERMANS, W. Sintering characterization of  $UO_2$  powders. *J. nucl. Mater.*, 71: 265-67, 1978.
- 48 - CRISTENSEN, J. A.  $UO_2 - ThO_2$  phases studies. Hanford, Hanford Works, 1963. (HW - 76559).
- 49 - COHEN, I. & BERMAN, R. N. A metallographic and X-ray study of the limits of oxygen solubility in the  $UO_2 - ThO_2$  system. *J. nucl. Mater.*, 18: 77-107, 1966.

- 50 - INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA *Método de determinação da área de superfície específica do pó por adsorção em nitrogênio (BET modificado).* (Norma interna-(MN-IEA , M-5).
- 51 - KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystallines and amorphous materials.* / 2<sup>a</sup> ed. New York, N. Y., Wiley, 1974.
- 52 - FOGAÇA Fº, N. *Estudo da sinterização de pós de  $U_3O_8$  / por dilatometria.* São Paulo, 1977. (Dissertação de Mestrado).
- 53 - FURUYA, H. Oxidation behavior of  $ThO_2 - UO_2$  solid solution. *J. nucl. Mater.*, 34: 315-24, 1970.
- 54 - FURUYA, H. Lattice and grain-boundary diffusion of urânium in  $ThO_2$  and  $ThO_2 - UO_2$  solid solution. *J. nucl. Mater.*, 26: 123-28, 1968.
- 55 - LAHA, S.N. & DAS, A. R. Isothermal grain growth and sintering in pure  $ThO_2$  and  $ThO_2 - CaO$  composition. *J. nucl. Mater.*, 39: 285-91, 1971.
- 56 - KARKHANAVALA, M. D. & MOMIN, A. C. The formation of urânia-thoria solid-solution. *J. nucl. Mater.*, 11: 114-6, 1964.