



**SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE ThO_2 E DE
SOLUÇÕES SÓLIDAS DE ThO_2 - UO_2**

*HELITON MOTTA HAYDT, JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI,
EDUARDO MORAES e ERBERTO FRANCISCO GENTILE*

PUBLICAÇÃO IEA N.º 236
Maio — 1971

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE ThO₂ E DE
SOLUÇÕES SÓLIDAS DE ThO₂-UO₂*

Heliton Motta Haydt
José Deodoro Trani Capocchi
Eduardo Moraes
Erberto Francisco Gentile

Divisão de Metalurgia Nuclear
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 236
Maio - 1971

* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", vol. 26, nº 157, dezembro, pg. 959 - 963, 1970.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

| | | |
|--|---|-----------|
| Prof.Dr. José Moura Gonçalves | } | pela USP |
| Prof.Dr. José Augusto Martins | | |
| Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco | } | pela CNEN |
| Prof.Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto | | |

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Eng^o Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Eng^o Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -

Chefe: Prof.Dr. Shiguo Watanabe

SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE ThO_2 E DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ⁽¹⁾

HELITON MOTTA HAYDT ⁽²⁾

JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI ⁽³⁾

EDUARDO MORAES ⁽²⁾

ERBERTO FRANCISCO GENTILE ⁽³⁾

RESUMO

A sinterização de pastilhas de ThO_2 e de soluções sólidas de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$, produzidas com óxido de tório da calcinação de oxalato de tório, foi efetuada com a finalidade de comparação com os resultados de trabalhos anteriores. Nêles havia sido utilizado óxido de tório, procedente da calcinação de sulfato de tório e as séries repetidas foram as de sinterização ao ar e em atmosfera de argônio. Foram analisados, neste estudo, os fatores que afetam a sinterabilidade do ThO_2 e verificadas as características dos pós trabalhados.

Finalmente, são tiradas conclusões quanto à sinterização das duas séries, de modo a ser corroborado o mecanismo de formação das soluções sólidas através de vaporização do óxido UO_3 .

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas realizadas inicialmente, na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, concernentes à produção de pastilhas de ThO_2 e de soluções sólidas de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ^(1, 2) tiveram como matérias-primas sulfato de tório e diuranato de amônio, processados na Divisão de Engenharia Química do mesmo Instituto.

Utilizando os mesmos materiais que, por uma operação de calcinação, produzem ThO_2 e U_3O_8 , foi iniciado o programa de dispersões a base de tória ⁽³⁾. Nesta ocasião, foi experimentado, também, o óxido de tório obtido pela decomposição do oxalato de tório, material êste selecionado para o prosseguimento do programa ⁽⁴⁾. O seu melhor comportamento, tanto sob o aspecto de compactabilidade intrínseca como de fragilidade, sugeriu, também, a necessidade da pesquisa de sua utilização no campo cerâmico, como pastilhas de ThO_2 e de soluções sólidas de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$.

Neste trabalho examinam os autores, inicialmente, alguns fatores que afetam a sinterabilidade de ThO_2 , comparativamente com a do UO_2 ; em seguida, apresentam a hipótese de Karkhanavala e Momin ⁽⁵⁾ para o mecanismo da formação da solução sólida $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$. Finalmente, são descritos os processos adotados para a obtenção do óxido de tório proveniente da decomposição do

oxalato de tório e são relatadas as condições de condicionamento do pó, de compactação e sinterização das pastilhas, a fim de serem verificadas as influências das pressões de compactação e do tempo de sinterização.

2. ANÁLISE DOS FATORES QUE AFETAM A SINTERABILIDADE DO ThO_2

Kinoshita e colaboradores ⁽⁶⁾ estudaram, para as pastilhas de óxido de tório, a relação existente entre as propriedades do pó de ThO_2 e sua sinterabilidade. Notaram os referidos autores que um alto valor da superfície específica não significa, sozinho, alta sinterabilidade; tanto o diâmetro da partícula e a densidade, como a superfície específica parecem ser importantes. O pó de um óxido, obtido a partir de sal precipitado em temperatura elevada e calcinado à temperatura relativamente baixa, apresenta um diâmetro grande, um adensamento sensível e uma superfície específica elevada, mas não uma alta sinterabilidade.

Lembram aqui os autores que Stenquist e colaboradores ⁽⁷⁾ apresentaram, em 1957, uma correlação entre as características de superfície e o comportamento na sinterização de pós de óxido de urânio. Os resultados mostraram que:

- (1) Contribuição Técnica n.º 909. Apresentada ao XXV Congresso Anual da ABM; Porto Alegre, RS; junho/julho de 1970.
- (2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.
- (3) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista e Nuclear, Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.

- os pós de UO_2 de origens diferentes apresentam superfícies específicas muito variadas;
- os valores das superfícies específicas dependem tanto do tamanho da partícula como da textura das superfícies;
- a sinterabilidade dos pós pode ser avaliada conjuntamente pelos valores de superfície específica e de diâmetro das partículas.

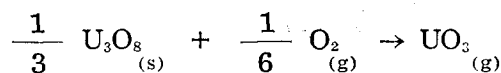
Em trabalho anterior ⁽⁸⁾, foi estudada a influência das características dos pós de UO₂ no processo de sinterização. A concordância entre os resultados das operações de sinterização e as previsões feitas através dos ensaios de caracterização mostraram que os ensaios podem ser usados como métodos para pré-determinar o comportamento dos pós de UO₂.

Analogamente, a caracterização do óxido de tório inclui a determinação do conjunto de propriedades físicas e químicas do material, grandemente alteradas pelos métodos de preparação, mas que têm uma influência marcante sobre as características das capacidades de compactação e de sinterização das pastilhas e, finalmente, de seu comportamento como elemento fértil. Além da micro-estrutura, as propriedades importantes para os pós de ThO₂ são: densidade, propriedades de superfície (principalmente superfície específica), distribuição do tamanho das partículas e forma.

Conforme foi mostrado em trabalho anterior ⁽⁴⁾, através da caracterização dos pós, foram melhoradas as condições para a obtenção de pó constituído de partículas resistentes aos esforços a que são sujeitas no processo de conformação mecânica, variando a temperatura de calcinação ou utilizando pó sinterizado, de modo a proporcionar maior homogeneidade.

3. MECANISMO DE FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA

No caso específico da formação de soluções sólidas de ThO₂-UO₂, Karkhanavala e Momin ⁽⁶⁾ supuseram que o processo está baseado essencialmente em reação de uma fase gasosa do óxido de urânio com ThO₂. Lembram eles que Ackermann e colaboradores ⁽⁹⁾ propuseram a reação que sofre o U₃O₈, ao ar, a altas temperaturas, do modo seguinte:



Presumem, assim, Karkhanavala e Momin ⁽⁶⁾ que a fase gasosa envolvida na formação da solução sólida ThO₂-UO₂ é a de UO₂, e apresentam três fatos para configurar esta hipótese: a primeira evidência obtida, que indicou que uma fase gasosa devia estar envolvida, foi o fato de que, numa simples mistura de pós de U₃O₈ e ThO₂, a solução sólida se formou em 5 minutos, a 1.400°C ao ar, enquanto pastilhas da mesma composição, compactadas a cerca de 1 t/cm² e sinterizadas na mesma temperatura, levaram cerca de uma hora para atingir um estágio idêntico da formação da solução sólida. Em seguida, como confirmação deste primeiro fato, aqueceram os referidos autores pó solto de U₃O₈, a 1.400°C, num bote de

platina, em cujas extremidades foram colocadas pastilhas sinterizadas de ThO₂, de modo que o ThO₂ e o U₃O₈ permanecessem completamente fora de contato um do outro. As pastilhas foram retiradas para exame em determinados intervalos de tempo. Mesmo em cinco minutos, a porção da pastilha branca de ThO₂, exposta ao U₃O₈, tornou-se marron, escurecendo com o aumento de exposição. A formação da solução sólida foi confirmada por difração de raios-X. O terceiro fato citado corresponde aos resultados obtidos no processo sol-gel de formação de solução sólida ThO₂-UO₂, desenvolvido pelo Oak-Ridge National Laboratory, onde valores iguais aos da densidade teórica foram conseguidos com o aquecimento ao ar, a temperaturas superiores a 1.150°C.

Para corroborar estes fatos, convém lembrar que em um trabalho anterior ⁽¹⁾, quando foram sinterizadas ao ar, a 1.180°C, durante 2 horas, pastilhas compactadas de 1 a 4 t/cm² de misturas de ThO₂-5% U₃O₈ e de ThO₂-10% U₃O₈, envolvidas completamente em alumina gama, dentro de cápsula de porcelana, foram obtidos valores da ordem de 90,5% e de 86,0% respectivamente. Para a série de ThO₂-5% U₃O₈, as densidades permanecem entre 90,1% e 90,8%, enquanto as da série ThO₂-10% U₃O₈ variaram de 85,7% a 86,3% para a faixa de pressões de compactação de 1 a 4 t/cm². O fato de a densidade no estado sinterizado não depender da pressão de compactação mostra que, naquele espaço de tempo, já teria havido formação da solução sólida.

Já em outro trabalho, referente à sinterização sob atmosfera de argônio ⁽²⁾, os resultados obtidos mostraram que praticamente não existe influência do tempo de sinterização, além de 3 horas sobre a densidade, para pastilhas obtidas sob 3 t/cm², enquanto para as compactadas a 1 t/cm², é sensível o aumento da densidade com o tempo de sinterização, inversão esta decorrente da falta de oxigênio para a formação do constituinte de alta pressão de vapor.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Produção do ThO₂ — As partidas de oxalato de tório, utilizadas nos trabalhos da Divisão, têm sido obtidas pela Divisão de Engenharia Química do IEA, por meio de extração por solvente. Após precipitação do nitrato de tório com ácido oxálico é o respectivo precipitado, oxalato de tório, utilizado como matéria-prima pela Divisão de Metalurgia Nuclear.

O óxido de tório é obtido através da calcinação desse sal. As temperaturas de precipitação e de calcinação influem bastante nas propriedades físicas do ThO₂, principalmente aquelas referentes às características de superfície, conforme Kinoshita e colaboradores ⁽⁶⁾. O óxido de tório utilizado na Divisão, para o preparo de

pastilhas de ThO_2 e de soluções sólidas de ThO_2 - UO_2 , foi produzido por decomposição do oxalato de tório, através da calcinação a uma temperatura de 800°C , durante 4 horas.

O ThO_2 obtido foi posteriormente peneirado de modo a passar em peneira de 200 malhas por polegada. O exame dessa fração do pó ⁽⁴⁾ mostrou que os grânulos eram formados de cristais consideravelmente mais finos do que os correspondentes àquela abertura, uma vez que o diâmetro médio foi inferior a 11 micra. Já anteriormente trabalhando com ThO_2 proveniente da decomposição de sulfato de tório ⁽¹⁾, foi verificado que o exame do pó, sob microscópio, revelou ser o mesmo constituído de grânulos de 120 micra de diâmetro, nos quais podiam ser individualizados cristais menores, de cerca de 10 micra de diâmetro. Nesta ocasião foi determinada a influência da temperatura de calcinação sobre a densidade aparente sôlta do pó de ThO_2 , tendo sido constatado que a elevação da temperatura acima de 990°C aumenta a densidade sôlta do pó.

O pó de ThO_2 procedente do oxalato e calcinado a 800°C , durante 4 horas, apresentou os valores de 0,8 micron para o diâmetro médio de partícula e $4,3 \text{ m}^2/\text{g}$ para a superfície específica.

Produção de U_3O_8 . — As soluções sólidas de ThO_2 - UO_2 foram preparadas a partir de misturas de ThO_2 - U_3O_8 . Assim, o U_3O_8 foi adicionado nas cargas na proporção correspondente ao UO_2 desejado de modo a se obter soluções de 1, 2, 5 e 10% de UO_2 em ThO_2 .

O U_3O_8 utilizado, nestes estudos, foi preparado a partir da calcinação de diuranato de amônio a 800°C , durante 4 horas. Foi, posteriormente, peneirado em peneira de 325 malhas por polegada, só tendo sido utilizada a fração granulométrica menor.

Condicionamento dos pós — Em virtude da experiência anterior ⁽²⁾, a fração de -200 malhas por polegada do pó de ThO_2 foi colocada em diferentes moinhos cilíndricos de plástico, com rólhas de borracha e com as quantidades de U_3O_8 correspondentes às cinco composições citadas.

A proporção que vai aumentando a porcentagem de U_3O_8 , vai melhorando a resistência das pastilhas, tanto assim que, devido ao grande número de perdas de pastilhas de 100% ThO_2 e de ThO_2 -1,04% U_3O_8 , foram preparadas outras com estas proporções, mas com a adição de aglomerante constituído de solução de cânfora em álcool.

Compactação das pastilhas — Cargas de cerca de 4 g foram carregadas numa matriz cilíndrica de 10 mm, dando pastilhas de comprimento equivalente. Foram utilizadas pressões de 1 a 3 t/cm².

Sinterização das pastilhas — Duas séries distintas de ensaios de sinterização foram realizadas: uma, em forno aquecido por resistência radiante de elementos "globar", dotado de uma mufla tubular e em atmosfera de argônio. Foi fixada a temperatura de 1.400°C , com velocidades de aquecimento e de resfriamento da ordem de $120^\circ\text{C}/\text{h}$, para tempos de sinterização de 1, 3 e 9 horas; outra, ao ar, a 1.400°C , por 3 horas, com velocidades de aquecimento e de resfriamento, também da ordem de $120^\circ\text{C}/\text{h}$.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A tabela I compara os valores do diâmetro médio das partículas obtido pelo método Fisher, as densidades sôlta e limite e o da superfície específica, pelo método BET modificado, do pó de ThO_2 utilizado neste trabalho, representado pelo número 4, com os valores registrados por Kinoshita e colaboradores ⁽⁶⁾ para três pós diferentes de ThO_2 , representados pelos números 1, 2 e 3.

TABELA I — Comparação dos valores de características do pó de ThO_2 trabalhado (4) e dos três pós considerados por Kinoshita (1, 2 e 3).

| características | pós | | | |
|---|------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| diâmetro médio da partícula (μ) | 0,95 | 1,08 | 2,05 | 0,8 |
| densidade sôlta (g/cm^3) | 1,3 | 1,0 | 1,5 | 1,4 |
| densidade limite (g/cm^3) | 2,2 | 2,0 | 2,7 | 2,3 |
| superfície específica (m^2/g) | 6,0 | 2,7 | 25,4 | 4,3 |

Os valores acima mostram semelhança maior do pó trabalhado (4) com o pó (1) de Kinoshita, exatamente o que apresentou melhor comportamento na sinterização, para tôdas as características consideradas. ©

TABELA II — Influências da composição e da pressão de compactação sobre a densidade no estado compactado de pastilhas (resultados médios de 10 determinações).

| pressão de compactação (t/cm ²) | densidade (g/cm^3) | | | | |
|---|--------------------------------------|--|--|--|---|
| | 100% ThO_2 | 99% ThO_2 1% UO_2 | 98% ThO_2 2% UO_2 | 95% ThO_2 5% UO_2 | 90% ThO_2 10% UO_2 |
| 1 | 4,81 | 4,96 | 4,94 | 4,93 | 4,83 |
| 3 | 5,36 | 5,43 | 5,50 | 5,38 | 5,33 |

Na tabela II foram agrupados os resultados obtidos (média de 10 pastilhas de 10 mm de diâ-

metro) das densidades geométricas das pastilhas no estado compactado.

Os resultados da tabela II mostram influência sensível da pressão de compactação sobre a densidade dos corpos compactados.

Os valores das densidades das pastilhas sinterizadas a 1.400°C, sob atmosfera de argônio, constantes da tabela III, são os das densidades baseadas nas medidas hidrostáticas. As pastilhas em aprêço foram compactadas sem aglomerante e embora as velocidades de aquecimento e de resfriamento tivessem sido de 120°C/h, elas apresentaram porosidades e defeitos superficiais. As pastilhas de mesmas características foram colocadas de modo a serem levadas em conta suas posições relativas na zona de maior temperatura da mufla tubular satisfazendo, assim, as mesmas condições para tôdas as composições, embora dando uma média geral mais baixa. É possível, no entanto, comparar com os resultados obtidos no outro trabalho já referido⁽²⁾, onde foi verificado não existir influência do tempo de sinterização além de 3 horas para pastilhas sob 3 t/cm²; entretanto, para as pastilhas obtidas sob a pressão de 1 t/cm², pode-se considerar sensível

TABELA III — Influências da composição, da pressão de compactação e do tempo de sinterização a 1.400°C.

| mistura | pressão (t/cm ²) | tempo (h) | densidade (g/cm ³) | densidade teórica (%) |
|---------------------------------------|------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------|
| ThO ₂ | 1 | 1 | 7,05 | 70,3 |
| | 1 | 3 | 7,17 | 71,5 |
| | 1 | 9 | 7,27 | 72,4 |
| | 3 | 1 | 6,65 | 66,3 |
| | 3 | 3 | 8,20 | 81,8 |
| | 3 | 9 | 8,23 | 82,1 |
| ThO ₂ -1% UO ₂ | 1 | 1 | 7,08 | 70,5 |
| | 1 | 3 | 7,50 | 74,7 |
| | 1 | 9 | 7,28 | 72,5 |
| | 3 | 1 | 7,21 | 71,9 |
| | 3 | 3 | 8,29 | 82,6 |
| ThO ₂ -2% UO ₂ | 1 | 1 | 6,68 | 66,5 |
| | 1 | 3 | 6,83 | 68,5 |
| | 1 | 9 | 7,50 | 74,6 |
| | 3 | 1 | 7,22 | 71,8 |
| | 3 | 3 | 8,13 | 80,9 |
| ThO ₂ -5% UO ₂ | 1 | 1 | 6,97 | 69,2 |
| | 1 | 3 | 7,22 | 71,7 |
| | 1 | 9 | 7,84 | 77,8 |
| | 3 | 1 | 7,31 | 72,6 |
| | 3 | 3 | 7,95 | 78,9 |
| ThO ₂ -10% UO ₂ | 1 | 1 | 7,21 | 71,2 |
| | 1 | 3 | 7,59 | 74,9 |
| | 1 | 9 | 8,26 | 81,5 |
| | 3 | 1 | 7,44 | 73,4 |
| | 3 | 3 | 7,83 | 77,3 |
| | 3 | 9 | 8,40 | 82,0 |

o aumento daquelas características com o tempo de sinterização.

Os valores das densidades das pastilhas sinterizadas a 1.400°C, por 3 horas, ao ar, foram agrupados na tabela IV. Comparando com os correspondentes da tabela III, verifica-se que, nestas condições, as densidades são sensivelmente superiores e que, embora crescentes com o teor de UO₂ até 5%, os valores para as soluções sólidas de 10% UO₂ diminuem em relação aos de 5%.

TABELA IV — Influência da composição e da pressão de compactação sobre as densidades alcançadas em sinterização a 1.400°C, por 3 horas, ao ar (médias de três determinações).

| mistura | pressão (t/cm ²) | densidade (g/cm ³) | densidade teórica (%) |
|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| ThO ₂ | 1 | 8,66 | 86,3 |
| | 3 | 9,24 | 92,1 |
| ThO ₂ -1% UO ₂ | 1 | 8,72 | 86,9 |
| | 3 | 9,36 | 93,3 |
| ThO ₂ -5% UO ₂ | 1 | 9,20 | 91,4 |
| | 3 | 9,48 | 94,1 |
| ThO ₂ -10% UO ₂ | 1 | 9,06 | 89,4 |
| | 3 | 9,20 | 90,8 |

Este fato, aliado ao aspecto das pastilhas sinterizadas ao ar, evidenciaria a real constituição da formação de soluções sólidas, o que não teria acontecido com a sinterização em argônio.

A utilização de aglomerante e lubrificante nas séries de ThO₂ e de ThO₂-1% UO₂, sinterizadas ao ar, mostrou-se eficiente, conduzindo a pastilhas totalmente isentas de laminações, devidas à operação de compactação, embora apresentassem uma redução mais sensível de diâmetro na parte central. Estas laminações foram mais sensíveis nestas duas séries, decrescendo com o teor de UO₂ crescente.

6. CONCLUSÕES

1. O óxido de tório produzido na Divisão, por calcinação do oxalato de tório, apresentou valores do diâmetro médio de partícula, das densidades solta e limite e da superfície específica, que mais se assemelham aos do pó n.º 1, da tabela I, ao qual corresponde melhor comportamento na sinterização.

2. Pastilhas desse óxido de tório, compactadas sob pressão de 3 t/cm², com aglomerante e

sinterizadas a 1.400°C por 3 horas, ao ar, atingiram a densidade de 9,24 g/cm³, isto é, 92,1% da densidade teórica, enquanto as de solução sólida de ThO₂-5% UO₂ apresentaram o valor de 9,48 g/cm³ para a densidade sinterizada, ou seja, 94,1% da densidade teórica.

3. Na tabela II, foram agrupados os resultados médios de 10 pastilhas para cada uma das composições estudadas e para as pressões de 1 e 3 t/cm². É sensível o incremento das densidades no estado compactado das pastilhas obtidas sob 3 t/cm², em comparação às produzidas sob 1 t/cm².

4. A compactação das pastilhas de ThO₂ e de soluções sólidas de ThO₂-UO₂, de teor crescente de UO₂, sem aglomerante, provocou laminações nas pastilhas, principalmente nas de ThO₂ e de ThO₂-1% UO₂, e tanto menos quanto mais alto o teor de UO₂. Por êste motivo, na sinterização ao ar, as pastilhas destas séries foram produzidas com o auxílio de aglomerante.

5. Em sinterização de pastilhas das diferentes composições estudadas, sob atmosfera de argônio, a 1.400°C, verificou-se não existir influência do tempo além de 3 horas sobre os valores das densidades, para pastilhas compactadas a 3 t/cm²; entretanto para as obtidas a 1 t/cm², pode-se considerar sensível o aumento da densidade devido ao efeito da variável tempo.

6. Foram apresentados na tabela IV os valores das densidades das pastilhas sinterizadas a 1.400°C, por 3 horas, ao ar. Embora os resultados sejam crescentes com o teor de UO₂ até 5%, os valores para as soluções sólidas de 10% de UO₂ são menores, como constatado anteriormente⁽¹⁾, durante uma sinterização a 1.180°C, por 2 horas.

B I B L I O G R A F I A

1. FREITAS, C. T.; HAYDT, H. M. & SOUZA SANTOS, T. D. — "Nota Preliminar Sobre a Fabricação de Pastilhas de Berília, de Tória e de Soluções Sólidas Tória-Urânia". ABM-Bol. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 84, p. 557-566, setembro, 1964.
2. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T.; CAPOCCHI, J. D. T. & PUCCINI, E. C. — "Estudo Expe-

perimental da Produção de Pastilhas de ThO₂ e de ThO₂-UO₂". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 22, n.º 108, p. 883-888, novembro, 1966.

3. HAYDT, H. M.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTRA, S. H. L. & GENTILE, E. F. — "Nota Preliminar Sobre as Propriedades e Estruturas de Dispersões à Base de Tória". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 25, n.º 135, p. 111-119, fevereiro, 1969.
4. HAYDT, H. M.; CINTRA, S. H. L.; CAPOCCHI, J. D. T.; ABRÃO, M. A. S. & BUENO, R. P. A. — "Estudo Sobre Propriedades e Estruturas de Dispersões à Base de Tória". Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 26, n.º 147, p. 121-126, fevereiro, 1970.
5. KARKHANAVALA, N. D. & MOMIN, A. C. — "The Formation of Urania-Thoria Solid Solution". J. Nucl. Mat., v. 11, n.º 1, p. 114-115, 1964.
6. KINOSHITA, H.; AOKI, S.; TAKAGI, A. & KOBAYASHI, Y. — "Fabrication of Thorium Oxide Fuel Element (II). Effect of the Powder Property and Sintering Condition on the Fuel Density". NSJ — Tr — 5, JAERI, dezembro, 1965.
7. STENQUIST, D. R.; MASTEL, B. & ANICETTI, R. J. — "Note on Correlation of Surface Characteristics of Uranium Dioxide Powders with their Sintering Behavior". J. of Am. Cer. Soc., v. 41, n.º 7, p. 273-274, 1958.
8. HAYDT, H. M.; CAPOCCHI, J. D. T.; NISHIOKA, I.; BUENO, R. P. A.; CINTRA, S. H. L.; GENTILE, E. F. & SOUZA SANTOS, T. D. — "Sintering of Uranium Dioxide: Influence of the Characteristics of the Powders". Apresentado à II Conferência Interamericana em Tecnologia de Materiais, México, D.F., agosto, 24-27, 1970.
9. ACKERMANN, R. J.; THORN, R. J.; ALEXANDER, C. & TETENBAUM, M. — "Free Energies of Formation of Gaseous Uranium, Molybdenum and Tungsten Trioxides". J. Phys. Chem., v. 64, n.º 3, p. 350-355, março, 1964.

D I S C U S S Ã O

JUAREZ TÁVORA VEADO⁽¹⁾ — Foi feito algum controle por difração de raios X, que pudesse confirmar o mecanismo citado?

HELITON MOTTA HAYDT⁽²⁾ — Não. Encontra-se em instalação, no Instituto, um equipamento de raios X que permitirá, provavelmente ainda êste ano, a análise do tipo sugerido.

©

- (1) Membro da ABM e na Presidência da sessão. Engenheiro Civil e Nuclear; Chefe da Sessão de Metalurgia Física da Divisão de Ciências dos Materiais do IPR; Belo Horizonte MG.
- (2) Co-autor da CT.

ABSTRACT

The sintering of ThO_2 and $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ solid solution pellets, prepared with thorium oxide by calcination of thorium oxalate, was carried out with the purpose of comparing the results with the ones of former papers. In the previous studies, thorium dioxide prepared from thorium sulfate was utilized. Sintering was done in air and in an argon atmosphere. In this paper, the effects influencing the ThO_2 sinterability are analysed and the characteristics of the powders used are determined. Based on the study of the sintering results of both series, the authors conclude that of formation of solid solution is due to the vaporization of the oxide UO_3 .

RÉSUMÉ

Des pastilles de ThO_2 et des solutions solides de $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ont été préparées à partir de l'oxyde de thorium. Celui a été obtenu par calcination de l'oxalate de thorium et les pastilles ont été sinterisées pour effectuer des comparaisons avec les résultats de travaux antérieurs. Dans ces travaux on a utilisé l'oxyde de thorium obtenu par calcination du sulfate de thorium et les séries répétées ont été celles de la sinterisation à l'air sous atmosphère d'argon. On analyse dans cette étude, les facteurs qui affectent la sinterabilité du ThO_2 et on a vérifié les caractéristiques des poudres travaillées. Les résultats de la sinterisation des deux séries montrent que le mécanisme de formation des solutions solides est dû à la vaporisation de l'oxyde UO_3 .

RESUMEN

La sinterización de pastillas de ThO_2 y de soluciones sólidas de ThO_2 , producidas con óxido de tóricio, obtenido por calcinación de oxalato de tóricio, fue efectuada con la finalidad de comparación con los resultados de trabajos anteriores. En ellos había sido utilizado óxido de tóricio, procedente de la calcinación de sulfato de tóricio y las series repetidas fueron las de sinterización al aire y en atmósfera de argón. Fueron analizados, en este estudio, los factores que afectan la sinterabilidad del ThO_2 y verificadas las características de los polvos trabajados. Son sacadas conclusiones en cuanto a la sinterización de las dos series, el mecanismo de formación de las soluciones sólidas, siendo debido a la vaporización del óxido UO_3 .