

## SINTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE URÂNIO EM FORNO DE MICROONDAS E VARIAÇÃO DAS DENSIDADES FINAIS

Aldo Furlan Neto, Clauer Trench de Freitas, Paulo E. O. Lainetti  
Coordenadoria de Tecnologia de Combustíveis - MC  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP  
Travessa R, nº 400, C. Universitária, S. Paulo-SP, CEP 05508-900

### RESUMO

Apresentam-se resultados experimentais da sinterização de  $U_3O_8$  e  $UO_{2-x}$  ( $0,106 \leq x \leq 0,28$ ) em forno de microondas, bem como indicações sobre os efeitos de configuração das cargas, densidades iniciais, eficiência do sistema de purificação de atmosfera e isolamento térmico das amostras sobre os valores das densidades finais. O forno, operando a 650 W na frequência de 2,45 GHz, com pastilhas de óxido de urânio em tubo de quartzo ou em cadinho de alumina, com isolamento adicional de manta de "Fiberfrax", permitiu alcançar o estágio intermediário de sinterização; o estágio final foi atingido sinterizando  $UO_{2,106}$  durante 18 minutos, em nitrogênio comercial purificado. O processamento adotado tem potencial de aplicação semi-industrial.

### ABSTRACT

Experimental results of  $U_3O_8$  and  $UO_{2-x}$  ( $0.106 \leq x \leq 0.28$ ) pellets microwave sintering are presented, as well as indications on the effects of sample configurations, initial densities, efficiency of atmosphere purification system and thermal insulation, related to the final density values. The furnace, operating at 650 W and 2.45 GHz, with uranium oxide pellets inside a quartz tube or aluminum crucible, with additional "Fiberfrax" insulation, led the material up to the intermediate sintering stage; the final stage was reached sintering  $UO_{2,106}$  for 18 minutes, in commercial purified nitrogen. The adopted experimental procedure has semi-industrial application potential.

### 1 - INTRODUÇÃO

A utilização do forno de microondas para processamento de materiais, embora se encontre no estágio inicial, vem crescendo nos últimos anos devido a redução dos custos da energia, do tempo do ciclo da operação e do tamanho físico do equipamento [1,2,3,4,5,6,7]. O forno convencional para fabricação de cerâmicas nucleares trabalha com temperaturas da ordem de 1000°-1800°C, com dimensões relativamente grandes, tendo o ciclo de aquecimento-resfriamento cerca de 24 horas de duração. Há interesse em verificar a possibilidade de utilizar microondas na fabricação de combustíveis nucleares, em fornos menores e mais eficientes, nas seguintes etapas:

- 1 - Calcinação - com decomposição de sais de urânio em óxidos de urânio.
- 2 - Sinterização - com densificação de pastilhas de óxidos de U até o estágio final do processo.

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de sinterizar pastilhas de  $U_3O_8$  e  $UO_2$  em microondas, determinando-se as densidades finais em função de diferentes configurações das cargas em cavidade de forno de pequeno porte.

A sinterização, como fenômeno e processo, está amplamente descrita em detalhes na literatura [7,8,9,10]. No entanto, não foi possível encontrar relações inequívocas entre as densidades finais de pastilhas de óxidos de urânio e as condições em que se realizaram sinterizações utilizando microondas, particularmente quando considerados óxidos hiperestequiométricos  $UO_{2-x}$  na fase cúbica da fluorita. Os resultados obtidos procuram preencher parte desta lacuna de dados.

## II - PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se um forno de microondas comercial da marca Sanyo, modelo EM - 9003B, com modificações para controlar atmosfera de sinterização no caso de se processar  $UO_{2+x}$ . Nesta situação usou-se um tubo de quartzo passando através das paredes laterais do forno, como mostrado na Figura 1. Empregou-se nitrogênio de uso corrente em operações industriais (>15 ppm  $O_2$ ), purificado para a experiência E11 em soluções de vanádio II e zinco amalgamado, descritas na referência [11]; neste caso a configuração adotada para as cargas foi a seguinte:

- 1) as pastilhas foram envolvidas em manta isolante térmica "Fiberfrax";
- 2) o conjunto foi colocado na posição central do tubo de quartzo;
- 3) conforme mostrado na Figura 1, o tubo de quartzo foi envolvido pela manta de "Fiberfrax".

Para a sinterização de pastilhas de  $U_3O_8$  usou-se uma configuração diferente; o material foi colocado no interior de um cadinho de alumina, envolvido este por uma manta de "Fiberfrax". Na experiência E2 (ver Tab. I) as pastilhas, antes da colocação no cadinho, receberam um revestimento adicional da mesma manta.

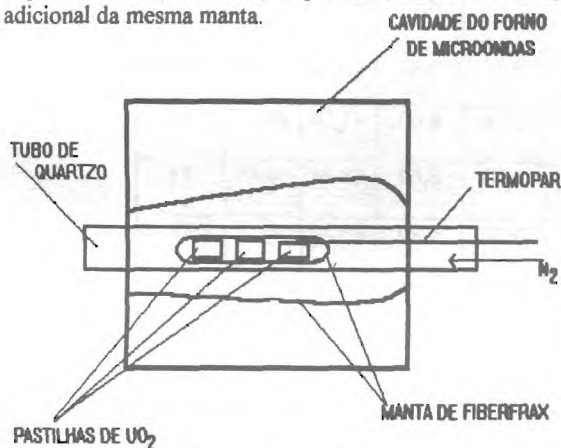


Figura 1 - A esquerda está mostrado o forno transpassado pelo tubo de quartzo, para o controle de atmosfera; a direita apresenta-se o forno com o sistema completo de aquecimento.

As pastilhas de  $UO_{2+x}$  foram feitas usando pó com as seguintes características:

- 1)  $O/U = 2 + x = 2,106$ ;
- 2)  $U\% = 87,1\%$ ;
- 3) tamanho médio de partícula =  $12,88\mu m$ ;
- 4) área de superfície específica =  $3,65m^2/g$ .

A pressão de compactação foi de  $2,5 t/cm^2$ ; utilizou-se matriz com cavidade de diâmetro  $\Phi = 11$  mm. As pastilhas de  $U_3O_8$  foram preparadas a partir de material obtido por calcinação de  $UO_2$  ao ar, durante 4 horas a  $400^\circ C$ . O tamanho médio das partículas do pó resultante foi inferior a  $147\mu m$  ( $< 100$  mesh); a compactação efetuou-se nas mesmas condições correspondentes às pastilhas de  $UO_2$ . Os resultados experimentais relativos as pastilhas de  $UO_2$  e  $U_3O_8$  são apresentados na Tabela I.

As onze experiências realizadas, designadas por E1 ... E11 na tabela I, desenvolveram-se com o forno operando em sua potência máxima, igual a 650 W, medida conforme procedimento descrito na referência [12]; as durações variaram entre 16 e 30 minutos. Para a determinação de temperaturas foram empregados pirômetro ótico Cyclop 52-Minolta Land e termopar de cromel-alumel. Cumpre notar que o campo de microondas interage com o par metálico, falseando as leituras correspondentes; valores corretos puderam ser obtidos desligando o forno no momento das leituras. A mufa

Tabela I - Tempos t e temperaturas máximas  $\theta$  das sinterizações, configurações das cargas no forno, características iniciais e finais das pastilhas e energias absorvidas E.

Exp	t [h]	$\theta$ [°C]	Obs.	$m_v$ [g]	$m_s$ [g]	$D_v\%$ [%]	$D_s\%$ [%]	E [kJ/g]
E1	.5	<500	cad. 4p	1,93	1,82	48,17	60,68	160
E2	.5	<500	cad. 4p*	1,99	1,95	48,20	62,17	150
E3	.26	<500	tubo 3p	1,99	1,96	48,03	52,89	110
E4	.5	<500	tubo 4p	1,99	1,95	48,70	55,54	150
E5	.5	<500	tubo 3p	1,99	1,95	48,34	56,26	200
E6	.5	876	tubo 2p	6,54	6,47	47,94	48,63	90
E7	.5	1188	tubo 2p	6,47	6,46	48,61	48,77	91
E8	.5	1050	tubo 2p	6,74	6,60	47,50	48,63	88
E9	.5	1143	tubo 2p	6,70	6,60	48,36	50,46	88
E10	.5	1329	tubo 2p	6,51	6,40	48,50	48,31	91
E11	.3	1000	tubo 3p	4,20	4,17	43,94	83,61	56

Experiências E1 ...E5  $\rightarrow$   $U_3O_8$ ; E6 ... E11  $\rightarrow$   $UO_{2,x}$ ; cad. = cadinho; p = pastilha; p\* = pastilha envolta em manta de "Fiberfrax";  $m_v$ ,  $m_s$  = massas médias iniciais e finais das pastilhas;  $D_v\%$ ,  $D_s\%$  = médias das percentagens de densidades teóricas ( $U_3O_8 \rightarrow 8,30$  g/cm<sup>3</sup>,  $UO_2 \rightarrow 10,96$  g/cm<sup>3</sup> [14]) antes e depois da sinterização; as densidades foram determinadas geometricamente.

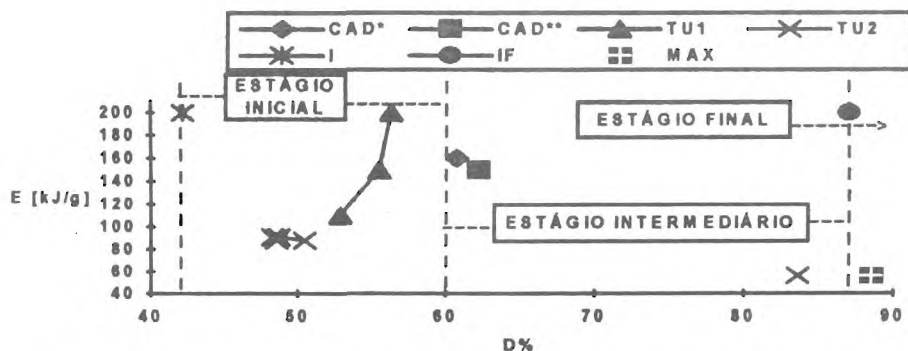


Figura 2 - Energia total E vs. densidade percentual final D%. Obs.: TU1  $\rightarrow$  Pastilhas de  $U_3O_8$  envoltas por manta, em mufla cilíndrica de quartzo; TU2  $\rightarrow$  Pastilhas de  $UO_{2,x}$  envoltas por manta, em mufla cilíndrica de quartzo; CAD\*  $\rightarrow$  Cadinho com pastilhas de  $U_3O_8$  sem isolamento; CAD\*\*  $\rightarrow$  Cadinho com pastilhas de  $U_3O_8$  com manta; I  $\rightarrow$  Começo do Estágio Inicial; IF  $\rightarrow$  Início do Estágio Final; MAX  $\rightarrow$  Pastilha de  $UO_{2,x}$  de maior densidade hidrostática (88,45%, da série E11).

de quartzo, indicado na Fig. 1, permitiu a visada direta do pirômetro ótico à região central do forno.

A energia total E fornecida pelo forno por unidade de massa de material sinterizado (com massa m), apresentada em função do tempo de processamento t em horas, para a potência efetiva de 650 W, pode ser dada pela fórmula [12,13]:

$$E = 2,3 \cdot 10^6 \cdot t/m \text{ [J/g]} \quad (1)$$

As energias por unidade de massa envolvidas no aquecimento por microondas, já foram utilizadas para comparar a efetividade do processo para diferentes materiais [6]. Observe-se ainda que a literatura registra [15, 16] que o campo de microondas pode originar uma contribuição não térmica para uma melhor sinterização. Tais considerações, aliadas ao fato de que ensaios de sinterização podem ser repetidos com E variando com incerteza inferior a  $\pm 3\%$ , levaram ao emprego da energia por unidade de massa como valor referencial na avaliação da série de ensaios realizados.

A Figura 2 mostra os valores das energias totais E fornecidas pelo forno, por unidade de massa das amostras utilizadas nas experiências E1 ... E11, e os valores correspondentes das densidades percentuais finais D%, determinadas geometricamente. Para as experiências E3, E4, E5, que foram realizadas com  $U_3O_8$  e idênticas condições de isolamento térmico, para valores crescentes de E, entre 110 e 200 kJ/g, D%, também aumentou (considerando-se erros em D% inferiores a 0,5%). Para as experiências E6 ... E10, usando  $UO_{2-x}$  (O/U inicial = 2,11 e final = 2,67, introduzindo-se  $N_2$  comercial no tubo de quartzo), o valor médio de E foi de  $(90 \pm 1)$  kJ/g, ao que corresponde um valor médio D% =  $49,0 \pm 0,8$ . Em E11, conforme será visto na seção III seguinte, a relação O/U após a sinterização passou a ser igual a  $2,28 \pm 0,03$ ; o valor inicial era igual a 2,11, o mesmo da série E6 ... E10. Nessa experiência D% atingiu 83,61%, para E = 56 kJ/g. As experiências E1 e E2, usando pastilhas de  $U_3O_8$ , indicam que o melhor isolamento térmico do material corresponde ao maior valor de D%, para valores de  $E \equiv (155 \pm 5)$  kJ/g.

### III - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO O/U

A relação O/U foi determinada por análise gravimétrica, com base em calcinação ao ar :



A calcinação foi realizada na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas, com massas de amostras da ordem de 2 g.

Da equação (2), considerando-se  $M_i$  = massa inicial da amostra e  $M_f$  = massa final da amostra, tem-se para x o valor dado pela fórmula seguinte:

$$x = 17,54 \cdot (M_i/M_f) - 16,88 \quad (3)$$

Os erros em x foram determinados pelo método da propagação e não ultrapassam 0,03. Assim, para a série E6 ... E10 a composição final do óxido de urânio foi  $UO_{2,66 \pm 0,03}$ , o que corresponde à composição  $U_3O_8$ . Para a série E11 a composição final foi  $UO_{2,28 \pm 0,03}$ , praticamente o limite da fase cúbica  $\alpha$  (fluorita) do óxido de urânio à temperatura ambiente [17].

Observe-se que a densidade percentual máxima atingida na experiência E11, determinada hidrostáticamente, foi de 88,45%; neste caso limite, a sinterização adentrou seu estágio final [18], conforme foi verificado por análise ceramográfica, que constatou a presença de recristalização secundária.

### IV - EFEITOS DE DESVIOS DA ESTEQUIOMETRIA

De acordo com [19], a cinética de densificação é mais favorável para os óxidos  $UO_{2-x}$  na fase cúbica. Isto pode explicar os valores mais altos de densidade final obtidos na experiência E11. De acordo com [20], a menor concentração de defeitos cristalográficos no  $U_3O_8$  poderia ser responsável pela densificação menos favorável desse óxido. Há pois considerável interesse em desenvolver a

sinterização por microondas do óxido de urânio na fase fluorita  $UO_{2-x}$ , ajustando-se o valor final O/U em etapa subsequente de redução (por ex. em  $H_2$ ) ou oxidação (ao ar ou em  $O_2$ ), em temperaturas inferiores a  $650^\circ C$  [21]. Esse procedimento tem potencial de aplicação semi-industrial, considerado o valor baixo da energia envolvida, relativamente a sinterização do  $U_3O_8$ .

## V - CONCLUSÕES

A análise dos dados da tabela I e da Fig. 2 permite as seguintes conclusões, referentes às pastilhas de  $U_3O_8$  e  $UO_{2-x}$ :

1 -  $U_3O_8$  com densidade inicial de  $(48,1 \pm 0,2)\%$ , em tubo de quartzo, para temperaturas inferiores a  $500^\circ C$  e valores de E entre 110 e 200 kJ/g, tem densidades finais crescentes com E, e não ultrapassa o estágio inicial do processo, alcançando  $D\% = 56,2\%$ . Há correlação entre E e  $D\%$ .

2 -  $U_3O_8$  (densidade inicial de  $(48,2 \pm 0,1)\%$ ), em cadinho de alumina sob temperaturas inferiores a  $500^\circ C$ , com  $E = (155 \pm 5)$  kJ/g, alcança o estágio intermediário do processo. Manta de "Fiberfrax" aumenta de 1,5% a densidade final.

3 - Óxido de urânio com O/U inicial = 2,11, em atmosfera de  $N_2$  comercial, que não permite o controle e manutenção da composição na faixa fluorita ( $0 \leq x \leq 2,29$ ), com  $E = (90 \pm 1)$  kJ/g e  $t = (1117,2 \pm 150)^\circ C$ , não ultrapassa o estágio inicial do processo, alcançando  $D\% = (49,0 \pm 0,8)\%$ .

4 - Óxido de urânio com O/U inicial e final respectivamente 2,11 e 2,28, em atmosfera de  $N_2$  purificado, com  $E = 56$  kJ/g e  $t = 1000^\circ C$ , alcança o estágio final do processo, com um valor máximo de densidade (determinação hidrostática) = 88,45%.

5 - Relativamente ao valor médio  $E = 153$  kJ/g correspondente à sinterização de  $U_3O_8$  até o estágio intermediário (experiências E3, E4, E5), o processamento de  $UO_{2-x}$  na fase fluorita (E11) utiliza 2,7 vezes menos energia e atinge o estágio final do processo. Sob o ponto de vista da energia consumida, tal fato indica ser este último material o mais adequado para processamento em escala semi-industrial, considerando que a composição final O/U pode ser determinada por operações subsequentes, relativamente simples, de oxidação ao ar ou de redução em atmosfera adequada, em baixas temperaturas (menores que  $650^\circ C$ ).

## VI - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Dr. Professor Luiz Filipe C.P. de Lima (IPEN-CNEN/SP) e ao Dr. Professor José Kleber da Cunha Pinto (Escola Politécnica - USP - Departamento de Engenharia Elétrica) pelo apoio que deram ao desenvolvimento deste trabalho, em suas fases iniciais.

## VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - SUTTON, H. WILLARD; "Microwave Processing of Ceramic Materials", Am. Cer. Soc. Bull. 68 (2) 1989 pp. 376-386.

[2] - NEAS, E. O.; COLLINS, M. J.; "Microwave Heating Theoretical Concepts and Equipment Design", Chapter 2 pp. 7-32 in "Introduction to Microwave Sample Preparation", Washington-DC, Edited by H. M. Kingston and L. B. Jassie, 1988.

[3] - DAS, S. and CURLLE, T. R.; "Microwave Sintering of Ceramics: Can We Save Energy?", Ceramic Bulletin, Vol. 66, Nº 7, 1987.

[4] - FREITAS, C. T.; "Processamento de Cerâmicas Avançadas utilizando Tratamento Térmico por Microondas", in "SECRETARIA ESTADUAL DO RIO DE JANEIRO - SECTEC/RJ.

Cerâmicas Avançadas: anais do 2º Encontro Estadual sobre Novos Materiais”, realizado no Rio de Janeiro, 2 a 4 agosto, 1989. Rio de Janeiro, 1989. pp. 219-233.

[5] - KOIZUMI, M.; OHTSUKA, K.; ISAGAWA, H.; AKIAMA, H.; TODOKORO, A.; "Development of a Process for the Co-Conversion of Pu-U Nitrate Mixed Solution to Mixed-Oxides Powder Using a Microwave Heating Method", Nuclear Technology, Vol. 61, Apr. 1983, pp. 55-70.

[6] - HOLCOMB, C. E.; "New Microwave Coupler Material", Amer. Soc. Bull., 62 (12), 1979, p. 1388.

[7] - HAAS, P.; "Heating of Uranium Oxides in a Microwave Oven", Amer. Cer. Soc. Bull., 58 (9), 1979, p. 873.

[8] - GLAUCIA, R. T. S.; "Sinterização de  $UO_2$  em Atmosfera de  $CO_2$ ", Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, 1992.

[9] - RANDALL, M. G.; "Sintering", Chapter 6 pp. 145-200 in "Powder Metallurgy Science", Princeton, New Jersey, Edited by Randall M. G., 279 páginas.

[10] - KUCZYNSKI, G. C.; "Towards the Understanding of the Process of Sintering", Part-I, "Solid State Sintering" pp. 3-16 in "Sintering 85", New York, Edited by G. C. Kuczynski, D. P. Uskokovic, Hayne Palmour III and M. M. Ristic.

[11] - MEETS, L.; "Polarographic Techniques", Interscience, New York, 1965.

[12] - Manual de serviço do forno Sanyo modelo EM-9003B

[13] - FURLAN, A. N.; FREITAS, C. T.; LAINETTI, P. E. O.; "Aplicação da Irradiação de  $U_3O_8$  por Microondas no Processamento de Combustíveis Nucleares", trabalho a ser apresentado no III Encontro de Aplicações Nucleares, ago. 1995, Águas de Lindóia, Brasil.

[14] - WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., Boca Raton, Flórida : CRC Press, 1973, p B-153.

[15] - BRUCE, R. W.; "New Frontiers in the use of Microwave Energy: Power and Metrology", Part I pp. 3-15 in "Microwave Processing of Materials", eds. Sutton, H. W.; Brooks, H. M. and Chabinsky, I. J., Vol. 124, Symposium Proceedings, Pittsburgh, 1988.

[16] - PALAITH, D.; SILBERGLITT, R.; WU, C. C. M.; KLEINER, R. and LIBELO, E. L.; "Microwave Joining of Ceramics", Part V pp. 255-266 in "Microwave Processing of Materials", eds. Sutton, H. W.; Brooks, H. M. and Chabinsky, I. J., Vol. 124, Symposium Proceedings, Pittsburgh, 1988.

[17] - HOESKSTRA, H. R.; "Phase Relationships in the Uranium-Oxygen and Binary Oxide Systems", p.237, in "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", Washington-DC, ed. Belle, J., United States Atomic Energy Commission, 1961, 726 páginas.

[18] - COBLE, R. L.; "Sintering Crystalline Solids: Intermediate and Final State Diffusion Models", J. Appl. Phys., 32 ( 5 ) pp. 787-792 ( 1961 ).

[19] - AMATO, I.; COLOMBO, R. I. and PROTTI, A. M.; J. Nucl. Mat., 11 (1964) p. 229.

[20] - KOFSTAD, P.; "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Oslo, Norway, 1972.

[21] -CLAYTON, J. C.; "Experimental Methods of  $UO_2$  Preparation", p.73; ARONSON, S.; "Kinetics of Oxidation of Uranium Dioxide", p. 380, in "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", Washington- DC, ed. Belle, J., United States Atomic Energy Commission, 1961, 726 páginas.