



**IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE UO_2
PARA SINTERIZAÇÃO**

ISAÓ NISHIOKA

PUBLICAÇÃO IEA N.º 259
Janeiro — 1972

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

**IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE UO₂
PARA SINTERIZAÇÃO***

Isáo Nishioka

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

**Publicação IEA Nº 259
Janeiro - 1972**

* Separta de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", vol. 28, Nº 170, Janeiro, p. 31-39, 1972.

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. Renato Helios Migliorini	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco		
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto		
) pela CNEN

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: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores
Chefe: Engº 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. Shiguelo Watanabe

IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE UO_2 PARA SINTERIZAÇÃO⁽¹⁾ (3)

ISÁO NISHIOKA (2)

RESUMO

Este trabalho foi inteiramente executado na Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA, no período em que o autor exercia suas funções como pesquisador da Seção de Cerâmica, quando se apresentaram problemas de caracterização de pós de UO_2 para sinterização.

Assim, procura-se mostrar a importância da caracterização de pós no sentido de se prever sua sinterização e, também, enfatizar a importância de entender a caracterização de pós para sinterização como o conhecimento de um conjunto de dados qualitativos e quantitativos de propriedades físico-químicas, não se devendo caracterizar um pó com os resultados experimentais de uma única propriedade.

1. INTRODUÇÃO

No contexto atual, o dióxido de urânio é, ainda, uma das substâncias mais importantes no emprego em reatores nucleares como elemento combustível. Esta afirmação pode ser perfeitamente confirmada pela tabela I, onde são compilados⁽¹⁾ os vários reatores em funcionamento, em fase de construção ou em projeto no mundo inteiro.

A importância do UO_2 como matéria-prima para elemento combustível se deve ao fato de apresentar uma série de vantagens e que, resumidamente, se pode enumerar entre outras⁽²⁾:

- alto ponto de fusão;
- estabilidade a danos de radiação;
- baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos;
- fabricação e reprocessamento relativamente fáceis.

O dióxido de urânio pode ser empregado sob formas as mais diversas, como elemento combustível, entre as quais⁽³⁻⁷⁾:

- como pastilha sinterizada de elevada densidade;
- dispensa em matriz metálica, formando cermet, nos combustíveis em forma de placa;
- formando solução sólida com outros produtos cerâmicos;
- como microesferas revestidas, no moderno conceito de reator resfriado a gás; etc.

(1) Contribuição Técnica n.º 971. Apresentada ao XXVI Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais. Rio de Janeiro, junho/julho/71.

(2) Membro da AEM. Engenheiro Metalurgista; Departamento de Materiais da CESP: São Paulo, SP.

(3) Este trabalho é parte de "Dissertação de Mestrado em Engenharia" do autor, totalmente realizado na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, sob a orientação do Prof. Dr. Tharcisio Damy de Souza Santos.

É justo, pois, que para cada uma das formas em que aparece o UO_2 , a matéria-prima de origem deva apresentar características diferentes e adequadas. Daí se visualiza a importância da caracterização de pós de UO_2 para a fabricação de elementos combustíveis. Deve-se entender, aqui, como caracterização o levantamento de um conjunto de dados quantitativos e/ou qualitativos por meio de ensaios físico-químicos, que permitam conhecer a matéria-prima, a fim de se determinar o processamento do material.

Descrever-se-ão, neste trabalho, os critérios mais comumente empregados na caracterização de pós de UO_2 no mundo e que a Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA está mais do que capacitada a executar no caso particular de pastilhas de elevada densidade.

2. CARACTERÍSTICA IMPORTANTES DO UO_2 PARA A SINTERIZAÇÃO

Apesar de, para uma caracterização, quanto maior número de dados se dispuser melhor será, há um conjunto de características prioritárias, sejam pela importância "a posteriori", como também durante o processo de fabricação. São elas⁽⁸⁻¹²⁾: relação O/U; superfície específica, tamanho médio de partículas; reatividade química; e microscopia.

As características desses pós são importantes para a sinterização, na medida em que elas influem no processo. Analisar-se-ão, a seguir, resumidamente, algumas características sob o ponto-de-vista de sinterabilidade.

Relação O/U

Sabe-se que o dióxido de urânio se desvia facilmente da estequiometria⁽¹³⁾, transformando-se em óxido superior do tipo UO_{2+x} ao absorver oxigênio da atmosfera.

TABELA I — Alguns reatores nucleares que utilizam UO_2 como elemento combustível (1)

país	designação	entrada em operação	potência elétrica total (MWe)	rendimento (%)	tipo de reator	enriquecimento (%)	moderador	resfriador
RFA	Karlsruhe	1965	55	27,6	D_2O	natural	D_2O	D_2O
	Gundremmingen	1966	237	29,6	BWR	2,21	H_2O	H_2O
	Stade	1972	630	30,0	PWR	3	H_2O	H_2O
RDA	Rheinberg	1966	70	26,5	PWR	1,5	H_2O	H_2O
Canadá	Douglas Point I	1967	200	29,0	D_2O	natural	D_2O	D_2O
França	Chooz les Ardennes	1967	266	29,5	PWR	3,35	H_2O	H_2O
Inglaterra	Hunterstone B	1973	625	-	AGR	-	grafita	CO_2
	Hunckley Point B	1973	630	-	AGR	-	grafita	CO_2
Índia	Tarapur	1969	190	28,8	BWR	1,4; 1,8; 2,48	H_2O	H_2O
	Rapp I	1969	200	32,0	D_2O	natural	D_2O	D_2O
Itália	Garigliano	1963	150	30,0	BWR	2,1; 1,6	H_2O	H_2O
Japão	Fukushima I	1971	440	31,5	BWR	2,2	H_2O	H_2O
	Mihama, II	1972	500	31,2	PWR	2,56	H_2O	H_2O
Suécia	Oskarshamm	1970	400	32,0	PWR	2,5	H_2O	H_2O
URSS	VVPR	1969	365/400	28,9	PWR	3,0	-	-
EUA	Dresden	1960	200	28,5	BWR	1,5	H_2O	H_2O
	San Onofre	1967	395/450	29,0	PWR	3,5	H_2O	H_2O
	Peach Bottom II	1971	1065	-	BWR	2,19	H_2O	H_2O

O desvio da estequiometria pode ser analisado sob dois aspectos diferentes: UO_2 em fase de sinterização; e UO_2 como elemento combustível.

Sob o primeiro aspecto, pelo menos nas condições experimentais de sinterização de Williams e colaboradores (14) e outros pesquisadores (15), nota-se que um ligeiro desvio da estequiometria favorece a sinterização, chegando-se a pastilhas de maiores densidades, como mostra a figura 1. Várias teorias tentam explicar o fenômeno, muitas delas conflitantes, motivo pelo qual não se coloca tal explicação sob o âmbito deste trabalho.

Sob o segundo aspecto, um desvio da estequiometria é pernicioso para o UO_2 como elemento combustível, já que sua condutibilidade térmica diminui sensivelmente com este desvio, como mostra a figura 2 (16).

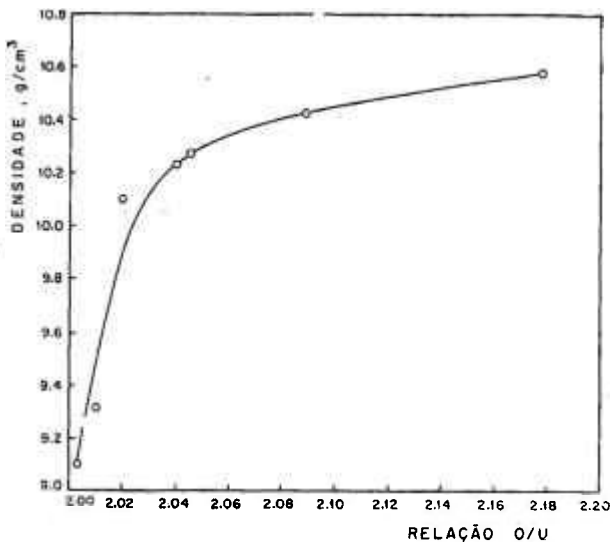
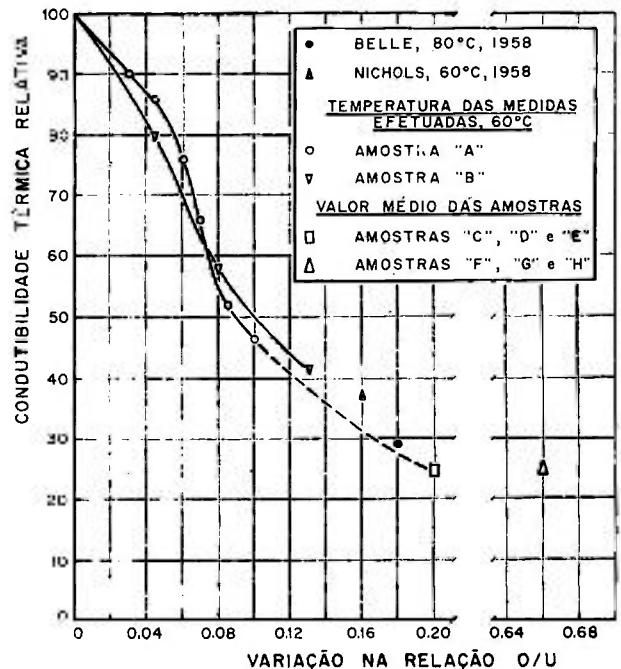


Fig. 1 — Variação da densidade da pastilha sinterizada com a relação O/U (ref. 14 p. 540).

Fig. 2 — Variação da condutibilidade térmica do UO_2 com relação O/U (ref. 16 p. 29).

Felizmente, apesar desses dois aspectos contrastantes, a relação O/U diminui com a sinterização. Assim, é interessante que a relação O/U do pó para a compactação e sinterização seja ligeiramente não estequiométrico do tipo UO_{2+x} .

Superfície específica

Há várias razões por que esta característica é importante. A superfície específica, quando medida através do processo de adsorção gasosa determina, quantitativamente, as características superficiais do pó. Por sua vez, a qualidade superficial de um pó é importante na sinterização do pó, já que um dos mecanismos envolvidos na sinteri-

zação é a difusão superficial (17). Além disso, há outras variáveis interligadas à superfície específica e que também são importantes à sinterização de pós de UO_2 : relação O/U e o tamanho médio de partícula, conforme mostrado por vários pesquisadores (18-19). Assim, em se considerando a superfície específica, estabelecendo-lhe uma faixa de valores ótimos para a sinterização, está se estabelecendo indiretamente limites para essas variáveis.

No caso específico de UO_2 , pesquisadores têm tentado correlacionar relação O/U, tamanho de partícula e superfície específica. Assim, de dados experimentais de Chalder e colaboradores pode-se construir a tabela II.

TABELA II — Variação da relação O/U com o tamanho de partícula

diâmetro μ	tempo de exposição ao ar	relação O/U
1	2 semanas	2,20
50-100	2 semanas	2,03-2,04
0,1	instantâneo	pirofórico

Podemos concluir desta tabela que, pós muito finos, provavelmente com superfície específica maior, se oxidam muito mais rapidamente ao ar.

Já Bel e Carteret, partindo da hipótese de que a oxidação se realiza sob condições tais que não há mudança cristalográfica, correlacionaram a fórmula química e a superfície específica para os pós por eles trabalhados e que constam da tabela III.

TABELA III — Relação entre superfície específica e relação O/U

superfície específica (m ² /g)	1,2	3,0	7,0	10,5	11,5	12,5	17,0	19,0
relação O/U	2,00	2,06	2,13	2,21	2,22	2,21	2,25	2,29

Êstes resultados mostram a relação superfície específica-relação O/U, indicando que ambas têm a mesma lei de variação.

Complementando, Hoekstra, por meio de suas experiências, concluiu que pós de superfície específica muito elevada se oxidam, à temperatura ambiente, a um composto de composição UO_{2+x}

3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PÓS PARA SINTERIZAÇÃO

A caracterização de pós de UO_2 , objetivando pastilhas de elevada densidade, como se comen-

tou anteriormente, requer o conhecimento de um conjunto de propriedades físico-químicas, entre as quais: tamanho e forma de partículas, densidade do pó, rugosidade, superfície específica, reatividade química, relação O/U e microestrutura.

O conhecimento dessas propriedades é obtido por ensaios, que fornecem dados qualitativos e quantitativos. Os principais ensaios de caracterização de UO_2 serão citados em seguida, discutindo, em alguns casos, o princípio em que se baseiam.

Relação O/U

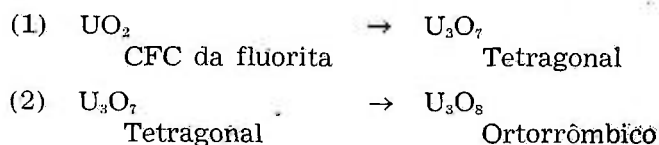
O desvio da estequiometria, no sentido de oxigênio em excesso, tem uma influência muito grande na sinterização de pós de UO_2 . Essa influência, conforme se pode deduzir da curva experimental de densidade da pastilha sinterizada em função da relação O/U, anteriormente citada, tem efeito muito maior para a relação O/U compreendida entre 2,00 e 2,05. Tendo em vista as experiências realizadas por vários pesquisadores em usinas européias de produção de UO_2 (21), pode-se considerar uma faixa interessante de valores da relação O/U, para a sinterização, 2,06 a 2,16.

Logo, pode-se classificar um pó de UO_2 para sinterização, pelo menos no tocante à relação O/U, determinando-se essa relação e comparando-se com os valores da faixa citada.

Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial baseia-se, essencialmente, num registro contínuo das transformações sofridas por uma substância pelo efeito do calor, a uma determinada velocidade de aquecimento da amostra. Tais transformações podem ser endotérmicas ou exotérmicas e a diferença de temperatura é a relativa entre a temperatura da substância ensaiada e a da amostra-padrão, de alumina no caso.

A análise térmica diferencial, segundo Chalder e colaboradores, é um bom ensaio de caracterização de pós de UO_2 , quando se registram, geralmente, dois picos exotérmicos característicos nos termogramas, referentes aos estágios de transformação:



A primeira transformação é fortemente dependente do tamanho da partícula e natureza da mesma, o mesmo não acontecendo com tal intensidade para a segunda. Com base nos picos exotérmicos, têm-se estabelecido critérios de caracterização de pós de UO_2 . Há dois critérios diferentes, quanto à maneira de se caracterizar os pós

por meio dos termogramas de análise térmica diferencial:

a) *Temperatura em que ocorre o primeiro pico exotérmico, segundo Taylor:* (²²) por este critério, considera-se pó com boas características aquêle para o qual o primeiro pico exotérmico ocorre dentro da faixa de temperaturas de 150 °C e 180 °C.

b) *Diferença de temperaturas em que se registram os dois picos exotérmicos, segundo Chalder e colaboradores:* (²³) de acordo com este critério, o pó deverá ter tal diferença compreendida entre 150 °C e 200 °C.

Tamanho de partículas

Apesar de haver numerosos métodos para se determinar o tamanho de partícula, pode-se considerar a permeamtria e a microscopia como os mais realísticos, já que os outros trazem, em si, erros inerentes (²⁴). Assim:

a) *Permeamtria:* (²⁵) basicamente, é a medida da perda de pressão que sofre um gás, quando este atravessa uma camada de pó, como consequência da resistência oposta pela mesma à sua passagem. É extremamente útil pela rapidez e simplicidade de operações. Quando se usa este processo, nota-se que o gás afeta apenas a superfície externa das partículas, motivo, pelo qual se pode considerar o tamanho de partícula obtido como o mais realístico possível.

b) *Microscopia:* É o método de observação direta. Portanto, consegue o resultado mais real. Evidentemente, pelo fato de ser um processo mais trabalhoso e de difícil obtenção de uma amostra representativa, é menos utilizado como técnica de controle em regime de produção.

No caso específico do tamanho de partícula de UO_2 , um pó, para que tenha boas características de sinterabilidade, deve ter um tamanho médio menor do que 10 μ . Não deverá ser, no entanto, muito menor do que 0,1 μ , em virtude dos problemas inerentes à reatividade com o oxigênio e à estocagem de pós finos.

Superfície específica

Dentre as várias maneiras de se determinar a superfície específica, duas merecem ser comentadas para o caso particular de UO_2 :

a) *Adsorção gasosa* (²⁶⁻²⁷): baseia-se, essencialmente, na adsorção de um gás — geralmente o nitrogênio, diluído de uma mistura gasosa, a pressões parciais definidas, na temperatura do nitrogênio líquido. A determinação se baseia nas isotermas de adsorção, empregando a equação Bet. Com este método, determina-se a superfície específica total: interna e externa dos pós sendo, pois, sob o aspecto da sinterização, o método mais significativo. Ressalte-se, aqui, que o método não faz hipóteses geométricas para a forma das partículas do pó.

b) *Permeamtria* (²⁸): a determinação da superfície específica por este método é uma consequência da determinação do tamanho de partícula, devendo-se ressaltar, aqui, que este método determina apenas a parte externa da superfície da partícula. Logo, quantitativamente, o valor da superfície específica obtido por este processo, para um determinado pó, deverá ser menor do que o é na realidade.

Em síntese, com a técnica de adsorção gasosa determinam-se tanto a superfície externa como a interna de porosidades e fissuras, fornecendo, pois, a superfície total, o que já não acontece com a técnica da permeamtria. As experiências de vários pesquisadores têm mostrado o maior significado da técnica de adsorção gasosa, mas não desprezam a segunda. Consideram os pesquisadores que a diferença de valores entre a primeira e a segunda técnica fornece o grau de rugosidade da superfície, o que parece ser razoável.

Quanto aos critérios de classificação de pós de UO_2 para sinterização, pode-se enquadrar a superfície específica de pós dentro de faixas de valores. Assim, para as condições experimentais e para os pós empregados por cada um dos autores, têm-se as classificações da tabela IV.

TABELA IV — Valores de superfície específica de pós de UO_2 de boa sinterabilidade

Pesquisador	superfície específica (m ² /g)
CARPENTER	1,5 — 3,5
CHALDER	5,0 — 8,0
BEL e CARTERET	8,0 — 10,0

A figura 3, em particular, mostra os resultados experimentais alcançados por Carpenter (²⁹).

Microscopia

Os pós podem ser observados diretamente através da microscopia ótica e eletrônica para a verificação do tamanho, forma e aspectos superficiais das partículas. Emprega-se a técnica de dispersão do pó em laminas para a observação no microscópio ótico. Consegue-se, por observação do pó por meio desta técnica, ter uma idéia perfeita do formato e aspectos superficiais dos grânulos dos pós (³⁰⁻³¹).

Os pós para microscopia eletrônica, por outro lado, são observados, normalmente, empregando-se a técnica de réplica de carbono pré-sombreada. A microscopia eletrônica é, no caso, muito importante, face aos pormenores que se atingem e que permitem uma série de conclusões a respeito do pó, quanto a suas características de compactabilidade e sinterabilidade. Evidentemente, para o caso

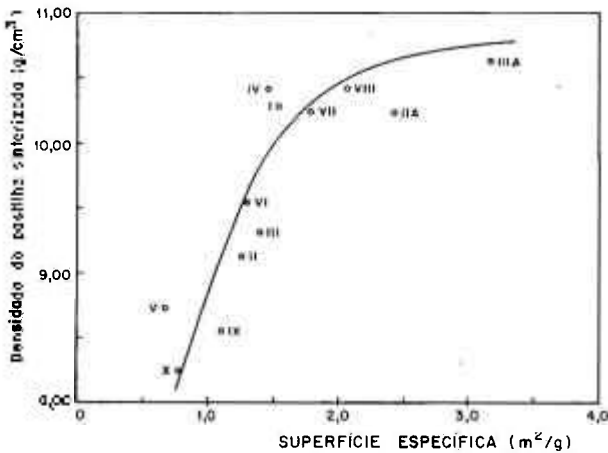


Fig. 3 — Variação da densidade pastilha sinterizada com a superfície específica (ref. 29 p. 155)

de interpretação de micrografias eletrônicas, há necessidade de se estabelecer critérios que permitam analisar desde a menor partícula até os aglomerados.

Estes podem ser considerados os métodos de ensaios de caracterização mais importantes para sinterização de UO_2 .

4. CARACTERIZAÇÃO DE DOIS PÓS DE UO_2

A caracterização de pós de UO_2 para a sinterização envolve duas fases fundamentais:

- caracterização dos pós por meio de ensaios; e
- sinterização de pastilhas provenientes dos pós caracterizados.

A primeira etapa consiste em se levantar um conjunto de propriedades físico-químicas dos pós de UO_2 através de ensaios, que permitam caracterizar o pó, seja a partir de dados qualitativos, seja a partir de dados quantitativos obtidos dos mesmos. A segunda etapa consiste na sinterização de pastilhas de UO_3 , obtidas por compactação a frio de pós caracterizados.

Através dessas duas etapas há a possibilidade de, por análise dos resultados dos ensaios e de sinterização, procurar uma evidência ou tendência, que permitam uma correlação: dados de matéria-prima e resultados de sinterização.

No âmbito deste trabalho, estudar-se-á, por meio de ensaios de caracterização, a influência da origem do diuranato de amônio na sinterabilidade dos pós de UO_2 , escolhendo o conjunto de ensaios que pareceram ser os mais adequados e que melhor refletissem as variáveis em consideração.

O fluxograma da figura 4 procura dar uma idéia global da parte experimental, considerando todas as operações básicas até se chegar à caracterização final, comparando-se resultados de sinterização das pastilhas e de ensaios de pós dos quais provieram.

Processamento do pó

Condições experimentais de obtenção — Tomaram-se duas partidas de diuranato de amônio, sais de produção normal na usina piloto da Divisão de Engenharia Química do IEA:

- precipitado com amônia de uma solução de sulfato de uranila e purificado pelo processo de troca iônica, ao qual se denominou DUA-S; e
- precipitado com amônia de uma solução de nitrato de uranila e purificado pelo processo de extração por solvente, ao qual se denominou DUA-N.

Preparo do DUA para a calcinação — O sal recebido pela Divisão de Metalurgia Nuclear apresenta muitos grumos, pois é produto de precipitação, em meio líquido, apenas secado. Por este motivo, quando em pequena quantidade é triturado em almofariz; caso contrário é passado em moinho de bolas e em seguida peneirado. No presente caso, usou-se a peneira de 100 malhas/polégada.

Calcinação do diuranato de amônio — Os pós foram carregados em bandejas de Fe-Al e calcinados a $500^\circ C$, por 2 h à temperatura, no forno de laboratório Thermolyne. Os pós, originalmente de

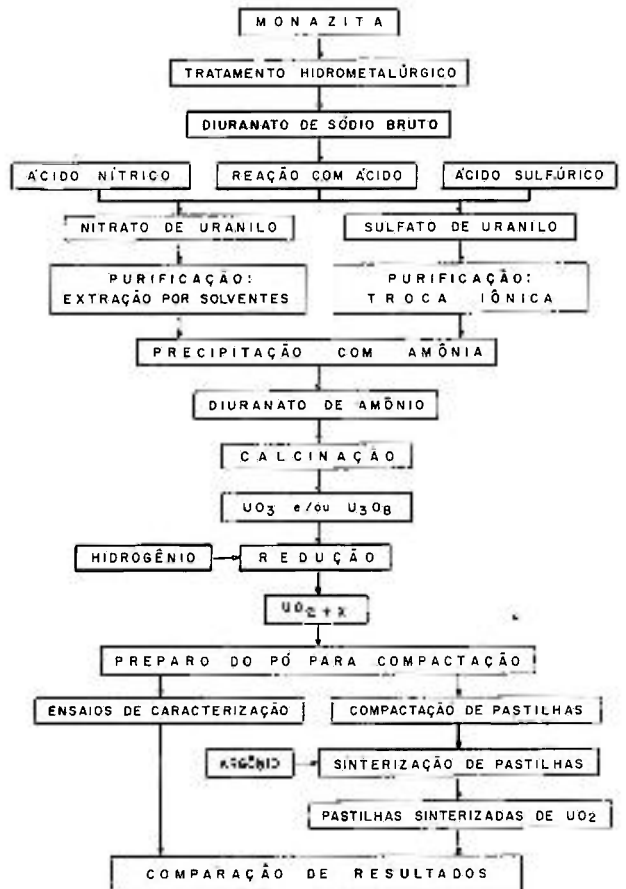


Fig. 4 — Sequência de operações desde a monazita até ensaios de caracterização do pó e pastilha sinterizada

coloração amarela, após calcinados apresentaram cores alaranjado — típica de UO_3 — e negra — característica de U_3O_8 . Assim, na realidade, com esta temperatura de calcinação, conseguiu-se uma mistura de óxidos, aos quais se denominarão Calcinado-S e Calcinado-N, respectivamente, para os pós provenientes do DUA-S e DUA-N.

Redução do calcinado — Os pós obtidos foram carregados em potes de grafita e reduzidos em atmosfera de hidrogênio, à temperatura de 900°C , 3,5 h à temperatura, obtendo-se, assim, o UO_2 -S e o UO_2 -N, provenientes, respectivamente, do calcinado-S e calcinado-N.

Ensaio de caracterização realizados

Procurou-se mostrar a diferença de características existentes entre os pós obtidos a partir de DUA de diferentes processos de obtenção. Tendo em vista este fato, os ensaios de caracterização escolhidos foram: determinação da relação O/U; análise térmica diferencial; microscopia ótica e eletrônica; e determinação da superfície específica, que pareceram ser os mais adequados para ressaltar a diferença das características entre ambos os pós.

Separaram-se, pois, as amostras para esses ensaios de caracterização, sempre obedecendo as mesmas condições experimentais e de ensaio, para que a comparação posterior dos dados fosse a mais real possível.

A relação O/U foi determinada por via úmida, na Divisão de Engenharia Química, por meio de um processo que dá uma precisão de $\pm 0,01$, calculando urânio total e urânio-VI, obtendo urânio-IV por diferença.

A análise térmica diferencial da amostra foi efetuada na Seção de Cerâmica do IPT, usando-se uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A micrografia ótica foi por técnica de laminula, no banco metalográfico Leitz-MM5, da Divisão de Metalurgia Nuclear. A laminula foi preparada usando o álcool como dispersante e colocada ao ultrassom por 5 min.

A microscopia eletrônica do pó foi efetuada no Siemens Elmiskop I, do Centro de Microscopia Eletrônica da USP. Empregou-se técnica da réplica de carbono pré-sombreada para o preparo do espécime. Dispersa-se uma pequena porção do material sobre uma lâmina de vidro; esta, depois de seca, é levada a um metalizador de alto vácuo, onde se faz uma deposição de um filme de platina de cerca de 100 \AA de espessura, sob ângulo de 30° e, a seguir, com incidência normal, um filme contínuo e espesso de carbono. Retira-se então, a réplica da lâmina de vidro em água destilada, recorta-se e coloca-se em HF concentrado para a dissolução do UO_2 . A seguir, a réplica é levada em água destilada, retalhada e pescada em telas para microscopia eletrônica e levada ao microscópio ele-

trônico para ser examinada, com tensão aceleradora de 80kV , em aumentos fixos de 1.000 e 5.000 X.

A determinação da superfície específica foi efetuada no Centro de Pesquisas "Dr. Armando de Salles Oliveira", da Refinaria de Petróleo União, em Capuava. A técnica de determinação foi a de adsorção gasosa, usado um aparelho BET modificado. Usou-se o método de três pontos, determinando-se a reta da equação BET. A condição de degaseificação empregada foi um aquecimento a 150°C , durante 30 min. O gás de arraste empregado foi o hélio (canadense) e o de adsorção, nitrogênio (tipo R, puríssimo, da Oxigênio do Brasil), à temperatura do nitrogênio líquido.

Produção das pastilhas

Compactação — Os pós caracterizados foram compactados em prensa hidráulica, semi-automática, Fred Frey, usando-se matriz cilíndrica fluante projetada na DMN e executada na ferramentaria da Vigorelli. Antes de se estabelecer o critério de compactação, ou melhor, as condições experimentais de compactação, efetuou-se um ensaio de compactabilidade, usando-se matrizes de diâmetro e pressões diferentes, medindo-se a seguir a densidade a verde do compacto obtido.

Uma vez efetuado o ensaio de compactabilidade, definiu-se a matriz de diâmetro igual a 12 mm e pressão de compactação de 1,3 e 2,7 t/cm^2 para a confecção das pastilhas. Na compactação, usou-se lubrificante apenas na matriz, evitando-se o emprêgo de aglomerante e lubrificante no pó. O carregamento da matriz foi feito em capela, usando-se funil de vidro. Obtida a pastilha, esta foi controlada visualmente, examinando a existência ou não de defeitos superficiais, notadamente, distorções e laminações, e anotada a densidade a verde.

Sinterização — As pastilhas que passaram pela inspeção visual foram carregadas em tubos de alumina, mergulhadas em pó de alumina estabilizada pura. O tubo foi colocado, então, na zona quente do forno elétrico de mufla, tubular, aquecido à resistência de carboneto de silício.

A operação de sinterização foi realizada a 1400°C , sob atmosfera de argônio, por 4 horas à temperatura. A velocidade de aquecimento era lenta para ter-se: um aquecimento homogêneo da pastilha e para evitar choque térmico, consequência da baixa condutibilidade térmica do UO_2 , fato esse acentuado com o aumento de temperatura.

Controlou-se, também, a velocidade de resfriamento até 1000°C , depois da qual a própria massa térmica do forno impedia o resfriamento em velocidade superior a $120^\circ\text{C}/\text{h}$.

O ciclo de sinterização da tabela V tem produzido, normalmente, bons resultados.

TABELA V — Ciclo total de sinterização

faixas de temperaturas (°C)	tempo (h)
20 a 1200	9,7
1200 a 1400	3,5
1400 a 1000	3,3
1000 a 20	48,5

Contrôle das pastilhas sinterizadas — As pastilhas sinterizadas foram examinadas visualmente para a constatação de trincas, verificação de acabamento superficial e de possíveis distorções. Passada a inspeção visual, examinaram-se através de ensaios a relação O/U final e a densidade final obtida.

Apresentação e discussão de resultados — Comparativamente, os pós durante o processamento tiveram comportamentos diferentes, desde a fase de calcinação. Notou-se, de início, que o pó de DUA-N possuía uma densidade aparente maior do que o DUA-S, conclusão esta chegada pelo volume ocupado de igual quantidade de massa carregada em recipientes iguais.

Os pós de UO_2 , segundo o processamento sofrido, mostraram uma estabilidade grande, à temperatura ambiente, com variação na relação O/U desprezível após cinco dias de exposição ao ar. Numericamente, a relação O/U de ambos os pós recém-reduzidos foi de 2,08, passando a 2,09 após cinco dias de exposição ao ar. Esta variação pode ser considerada desprezível pela precisão do método empregado em sua determinação.

A análise térmica diferencial dos pós de UO_2 apresentou-se de forma completamente diferente. No caso do UO_2 -N, os termogramas não registraram uma separação nítida dos picos de oxidação: $UO_2 \rightarrow U_3O_7$ e $U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$, enquanto o mesmo não ocorreu com o UO_2 -S: seus termogramas registraram nitidamente os dois picos exotérmicos.

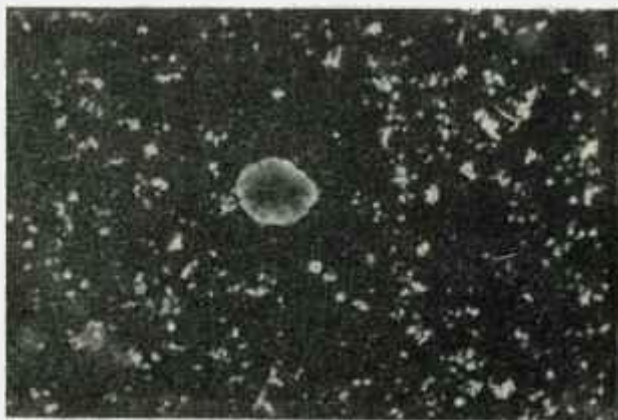
A determinação da superfície registrou também valores com diferença significativa entre os pós de UO_2 . O UO_2 -S apresentou uma superfície específica de $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto o UO_2 -N, $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os valores determinados da relação O/U, temperatura dos picos exotérmicos e de superfície específica de pós de UO_2 , recém-produzidos, estão indicados na tabela VI.

TABELA VI — Resultados experimentais de ensaios de caracterização de pós

pó	superfície específica (m^2/g)	relação O/U	análise térmica diferencial		
			1º pico (°C)	2º pico (°C)	diferença (°C)
UO_2 -N	7,1	2,08	300	520	220
UO_2 -S	4,8	2,08	270	580	310

Os resultados de microscopia mostram, também, diferenças fundamentais entre os pós de UO_2 . As figuras 5 e 6 são micrografias de pós de UO_2 -S e UO_2 -N, respectivamente, obtidas por microscopia ótica, revelando uma grande diferença de formato dos mesmos.

Fig. 5 — Pós UO_2 -S. Campo claro. 160 X.Fig. 6 — Pó UO_2 -N. Campo claro. 160 X.

As figuras 7 e 8 são resultados de microscopia eletrônica de pós de UO_2 -S e UO_2 -N, respectivamente, obtidos em condições experimentais próximas dos pós trabalhados, pois foram calcinados a 500°C por 3 h e reduzidos a 900°C por 3 h, sem moer os diuranatos de amônio no início para efeito comparativo sob o aspecto da microscopia eletrônica. Nota-se que, para o UO_2 -S, as partículas que constituem o aglomerado, praticamente perdem a independência, mostrando alto estágio de coalescimento, com espessura superior a 1μ . O UO_2 -N, por outro lado, apresenta-se em estágio de coalescimento menos intenso, sendo menor a espessura do seu aglomerado com as partículas não chegando a perder o grau de independência no nível do UO_2 -S.

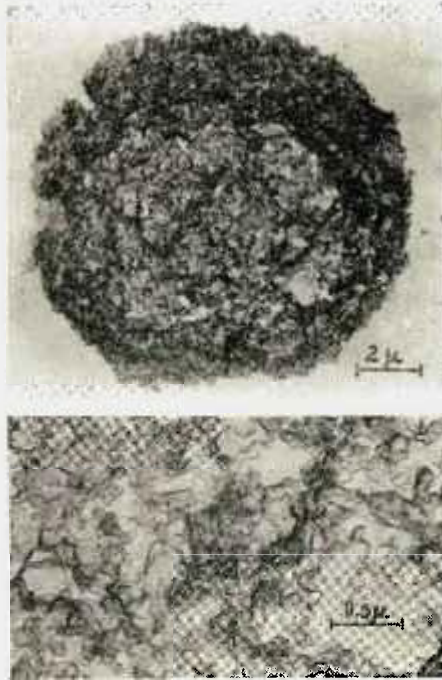


Fig. 7 — Réplica de carbono pré-sombreada (UO_2 -S). Aumento: 7.500 X. Aumento do encaixe: 17.500 X.

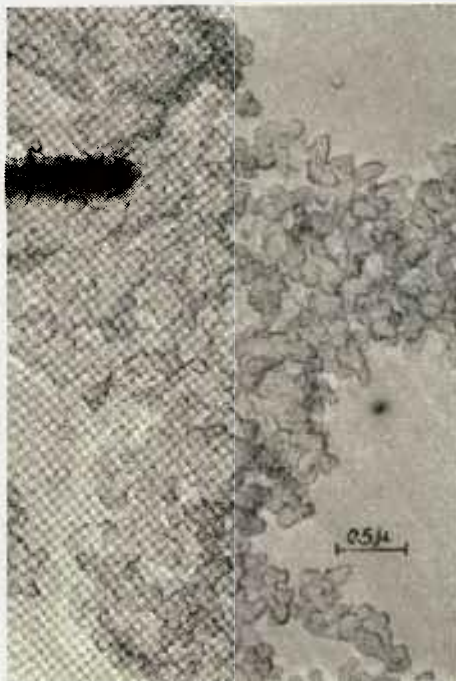


Fig. 8 — Réplica de carbono pré-sombreada (UO_2 -N). Aumento: 17.500 X.

A tabela VII resume os principais dados para a pastilha a verde e sinterizada, onde se pode notar em pastilhas provenientes de pós de UO_2 -N resultados superiores às de UO_2 -S, tanto no que se refere à densidade final, bem como na relação O/U para condições similares de processamento.

TABELA VII — Resultados experimentais obtidos nas pastilhas

pó	compactação			sinterização		
	pressão (t/cm ²) ^a	densidade (g/cm ³)	% * D.T.	densidade (g/cm ³)	% * D.T.	relação O/U
UO_2 -N	1,3	4,45	40,6	10,36	94,5	2,02
UO_2 -S		4,94	45,1	9,63	87,9	2,02
UO_2 -N	2,7	5,37	49,0	10,56	96,4	2,01
UO_2 -S		5,72	52,2	9,74	88,9	2,04

^a Admitiu-se a densidade teórica como sendo 10,96 g/cm³.

5. CONCLUSÕES

1. Resumindo, pois, os dados obtidos nos ensaios de caracterização, pode-se concluir que o UO_2 -N deverá, provavelmente, conduzir as pastilhas sinterizadas de densidades mais elevadas, pois;

a) sua relação O/U está compreendida na faixa considerada favorável para se alcançar altas densidades;

b) sua superfície específica apresenta-se na faixa considerada favorável, segundo os critérios de Chalder;

c) diferença de temperaturas em que ocorrem os picos exotérmicos está mais próxima do critério de Chalder, enquanto o UO_2 -S não se enquadra em nenhum dos critérios; e

d) micrografia eletrônica mostra aglomerados com partículas em estágio de coalescimento sensivelmente mais baixo do que o UO_2 -S.

2. Os resultados experimentais de compactação, confirmado o ensaio de compactabilidade de que foi precedida a confecção de pastilhas, mostraram que o UO_2 -S apresenta maior compactabilidade do que o UO_2 -N, atingindo valores de densidade a verde mais elevados do que o UO_2 -N. Os pós de UO_2 -N apresentaram maior problema na compactação, requerendo maiores cuidados.

3. Após sinterizadas, as pastilhas de UO_2 -N apresentaram densidades mais elevadas do que as de UO_2 -S, e a diferença, no caso, é bastante sensível. De outro lado, em geral, pastilhas com densidade a verde maior apresentam densidades após sinterização maiores: este fato não ocorreu neste caso. As relações O/U das pastilhas sinterizadas caíram, como se pode verificar na Tabela VII, que resume os principais resultados obtidos nas pastilhas.

4. Com os resultados de sinterização, concluiu-se a tendência revelada pelo grupo de ensaios de caracterização realizado sobre os pós para a parte experimental de que pastilha proveniente de pó de UO_2-N deveria alcançar valores de viscosidade mais elevados.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é parte da Dissertação de Mestrado "Da caracterização de pós de UO_2 para sinterização" apresentada pelo autor à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Nestas condições, o autor agradece ao Prof. Dr. Tharciso Lamy de Souza Santos, a quem pertenceu à orientação da mesma, e a todo corpo técnico-científico da Divisão de Metalurgia Nuclear, onde foram totalmente executadas as pesquisas.

BIBLIOGRAFIA

TABEAU DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES CENTRALES NUCLEAIRES DE PUISSANCE DANS LE MONDE — "L'Economie Electrique", 58, 1968, Boletim da UNIPED, compilado pela Revista Eletricidade, 64, p. 114-124.

MANDIL, I. H. e SCOTT, R. C. — "Uranium Dioxide and its Applications to Nuclear Power Reactor", p. 9, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, J. Belle ed., Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.

LOCH, L. D. e QUIRK, J. F. — "Ceramics", p. 293-296, Reactor Handbook, 2nd Edition, v. 1, Materials, Interscience Publishers, 1960.

HOLDEN, R. H. — "Ceramic Fuel Elements", p. 13 e 63, ASM — USAEC Monograph, Gordon & Breach, 1966.

GOEDDEL, W. V. e BOKROS, J. C. — "The HTGR Coated Particle Fuel", p. 102-104, High Temperature Nuclear Fuels, Holden Ed., Metallurgical Society Conferences, v. 42, 1968, Gordon & Breach.

HOLDEN, H. N. — "Dispersion Fuel Elements", American Society for Metals, Gordon & Breach, 1967.

KELLER, D. L. — "Dispersion Fuels", p. 304-330, Reactor Handbook, 2nd Edition, v. 1, Materials, Interscience Publishers, 1960.

DUCKWORTH, V. H. — "Physical Properties of Uranium Dioxide", p. 173-177, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Application, J. Belle ed., Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.

CLAYTON, J. C. — "Characterization of Uranium Dioxide", p. 91-112, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.

CLAYTON, J. C. & ARONSON, S. — "Some Preparative Methods and Physical Characteristics of Uranium Dioxide Powders", p. 43-51, Journal of Engineering Data, v. 6, 1961.

NISHIOKA, I., BUENO, R. P. A. e CAPOCCHI, J. D. T. — "Nota preliminar sobre a caracterização de UO_2 para a fabricação de elementos combustíveis", p. 734, Metalurgia, v. 25, 143, 1969.

12. LUSTMAN, B. e BELLE, J. — "Properties of UO_2 ", WAPD-184, 1957, Paris Fuel Element Technology Conference.
13. SCOTT, K. T. e HARRINSON, K. T. — "Some Studies of the Oxidation of Uranium Dioxide", p. 307-319, Journal of Nuclear Materials, v. 8, 1963.
14. MURRAY, P. e WILLIAMS, J. — "Ceramic and Cermets Fuels", p. 540, II Int. Conf. on Peac. Uses of At. En., Genebra, 1958.
15. WILLIAMS, J., BARNES, E., SCOTT, R. e HALL, A. — "Sintering of Uranium Oxides of Composition UO_2 to U_3O_8 in Various Atmospheres", p. 29, Journal of Nuclear Materials, v. 1, 1959.
16. ROSS, A. M. — "The Dependence of Thermal Conductivity of Uranium Dioxide, on Density, Microstructure, Stoichiometry and Thermal Neutron Irradiation", p. 30, AECL-1096, 1960.
17. BURKE, J. E. — "The Science and Technology of Sintering", p. 165, Physics and Chemistry of Ceramics, Klinsberg ed., Gordon & Breach, 1965.
18. CHALDER, G. H., BRIGHT, N. F. H., PATERSON, D. L. e WATSON, L. C. — "The Fabrication and Properties of Uranium Dioxide Fuel", p. 591, II Int. Peac. Uses of At. En., Genebra, 1958.
19. BEL, A. e CARTERET, Y. — "Contribution to the Study of Sintering of Uranium Dioxide", p. 614, II Int. Peac. Uses of At. En., Genebra, 1958.
20. Citado na Ref. (13), p. 308.
21. CALMON COSTA, E. — Comunicação verbal após regresso da visita a usinas europeias em 1969.
22. TAYLOR, A. J. — "Characterization of Uranium Dioxide Powders for Sintering" p. 35, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, p. 35, 1961.
23. Ref. (9), p. 112.
24. Ref. (18), p. 592.
25. ALLEN, T. — "Particles Size Measurement", p. 110-112, Chapman & Hall, 1968.
26. EGGERTSEN, F. T. e NELSEN, F. M. — "Determination of Surface Area Adsorption Measurements by a Continuous Flow Method", p. 1387-1390, Analytical Chemistry, v. 30, 8, 1958.
27. ETRE, L. S. e CIEPLINSKI, E. W. — "The Determination of Specific Surface Areas with Gas Chromatographic Methods", p. 393, Ultra Fine Particles", John Wiley & Sons, 1963.
28. HAERTLEIN, J. e SACHSE, J. F. — "The Fisher Sub Sieve: a Rapid Method for Estimating Particles Size" — Handbook of Metal Powders, Ed. Arnold R. Poster, p. 63-67, Reinhold Pu. Co., 1966.
29. CARPENTER, J. F., KUHLMAN, K. e NELSON, R. A. — "Uranium Dioxide Powder Characteristics and Ceramic Performance", p. 155, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, 1961.
30. STENQUIST, D. R., MASTEL, B. e ANICETTI, R. J. — "Correlation of Surface Characteristics with the Sintering Behavior of Uranium Dioxide Powder", HW-51612, 1957.
31. CLAYTON, J. C. e BERRIN, L. — "A Study of the Sintering Behavior of Some Uranium Dioxide Powders", p. 24, WAPD-BT-20, 1960.

ABSTRACT

The determination of the significant physical and chemical indexes of UO_2 powders for ceramic use, for high-density pellets, has been extensively investigated at the Divisão de Metalurgia Nuclear of the Instituto de Energia Atomica. The correlation of those indexes with the sintering behavior of the powders was established for operation at $1400^\circ C$ under argon. Important indexes were found to be: O/U ratio, differential thermal analysis, particle size, specific surface and indications obtained from electron microscopy.

RÉSUMÉ

La détermination des données les plus significatives pour des poudres de UO_2 destinées à être employées dans la fabrication de pastilles céramiques à haute densité, a été soigneusement étudiée à la Divisão de Metalurgia Nuclear de l'Instituto de Energia Atomica. On a établi la corrélation avec le comportement de frittage sous argon à $1400^\circ C$. On a trouvé que les variables importantes sont: la relation O/U, l'analyse thermique différentielle; la dimension moyenne des grains, la surface spécifique et les indications qu'on peut obtenir de l'examen dans le microscope électronique.

RESUMEN

La determinación de los datos más significativos para los polvos de UO_2 que deben ser empleados en la fabricación de pastillas de UO_2 de alta densidad, fue extensivamente estudiada en la División de Metalurgia Nuclear del Instituto de Energia Atomica. Establecióse la correlación entre el comportamiento, en la sinterización a $1400^\circ C$ en atmósfera de argón, con las variables. Comprovoése que las variables importantes son: un análisis térmico diferencial, la relación O/U, la dimensión media de las partículas, la superficie específica y, por fin, las indicaciones que pueden ser obtenidas a partir de la microscopia electrónica.