

# SINTERIZAÇÃO DE $U_3O_8$ (1)

Nestor Fogaça Filho(2)  
Ivan Gilberto Sandoval Falleiros(3)

## Resumo

Este trabalho consiste em uma contribuição ao estudo da sinterização de um óxido de urânio, o  $U_3O_8$ , compactado sob a forma de pequenos corpos de prova cilíndricos.

Como introdução é feita uma análise dos fatores principais que influem na sinterização.

No que se refere aos materiais e métodos utilizados faz-se uma descrição do processo de fabricação e caracterização dos pós de  $U_3O_8$ , do processo de confecção das pastilhas para o ensaio de dilatométrie e do emprego de microscopia para análise das microestruturas. Foram utilizados dois tipos de pós de  $U_3O_8$ , obtidos através da calcinação do diuranato de amônio (DUA) e do tricarbonato de amônio e urânio (ATCU). As pastilhas foram produzidas por compactação em prensa manual. A sinterização foi conduzida num dilatômetro ótico, onde se obtém um registro fotográfico da retração linear axial da pastilha em função da temperatura. O tempo foi medido independentemente. A análise ceramográfica foi feita empregando-se microscopia ótica e eletrônica de varredura. Foram determinados, para pastilhas de ambos os pós de  $U_3O_8$ , parâmetros como a densidade sinterizada, índice de sinterização, retração linear axial e retração volumétrica observada durante o processo, em função da temperatura e do tempo de sinterização. Foram obtidas, também, algumas micrografias que mostram a evolução da microestrutura da pastilha, durante a sinterização.

## INTRODUÇÃO

O interesse na produção dos óxidos de urânio surgiu após a segunda guerra mundial. Até 1940 esse tipo de óxido era empregado somente como pigmento na indústria cerâmica, tendo um consumo da ordem de 100 toneladas por ano(1). O consumo atual, sob a forma de  $U_3O_8$ , é da ordem de 100000 toneladas por ano(2).

As formas mais comuns de utilização dos óxidos de urânio como combustível em reatores nucleares, atualmente, são (1, 3 e 4):

- pastilhas sinterizadas, encapsuladas em tubos de aço inoxidável ou ligas de Zircônio;
- dispersão em matriz metálica, constituindo o núcleo de um elemento sob a forma de placa;
- microesferas revestidas por camadas de carbono e carbonetos.

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica e teve por objetivo estudar o processo de sinterização de um óxido de urânio, o  $U_3O_8$ , sob a forma de pastilhas, empregando-se

a técnica de dilatométrie. Nesse sentido foi efetuada uma primeira série de ensaios visando obter a variação de parâmetros como retração linear e volumétrica, densidade e índice de sinterização de um corpo de prova, em função de suas dimensões e densidade iniciais, da temperatura e do tempo de sinterização. Uma segunda série de experiências foi realizada com o objetivo de estudar a cinética do processo.

## 1. FATORES QUE INFLUEM NA SINTERIZAÇÃO

Há uma série de parâmetros físicos e químicos que interferem no resultado de uma sinterização. De acordo com a literatura(5, 6), esses fatores podem ser reunidos em três grupos principais: relativo ao material, à partícula e ao processo.

1.1. Fatores relativos ao material — são as propriedades intrínsecas do material, tais como coeficientes de difusão, energia livre de superfície, desvio da composição estequiométrica e reatividade química.

1.2. Fatores relativos à partícula — os principais a serem considerados, neste caso, são: distribuição granulométrica, tamanho médio de partícula, forma e estado da superfície.

1.3. Fatores relativos ao processo — neste item, da sinterização devem ser considerados os aspectos ligados aos processos de preparação e compactação do material. A preparação do pó influi diretamente nos fatores forma, distribuição granulométrica e tamanho médio de partícula. A pressão utilizada na compactação determina a densidade "a verde" do corpo de prova, sendo que a melhor distribuição de pressões é conseguida utilizando-se matriz do tipo dupla-ação. Na sinterização os parâmetros mais importantes são: tempo, temperatura, atmosfera do forno e velocidade de aquecimento.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Fig. 1 mostra a seqüência de operação e os diversos ensaios adotados no desenvolvimento do trabalho.

2.1. Fabricação e preparação do pó — foram utilizados dois tipos de pós de  $U_3O_8$ , provenientes de origens diversas. O primeiro deles foi obtido por calcinação do diuranato de amônio (DUA) e o segundo a partir do tricarbonato de amônio e urânio (ATCU). Ambos foram preparados e entregues ao Centro de Metalurgia, como sais nuclearmente puros, pelo Centro de Engenharia Química do mesmo Instituto (IEA). A calcinação do DUA foi conduzida a uma temperatura de  $750^{\circ}C$ , por 11 horas. O ATCU foi calcinado a  $700^{\circ}C$ , por 9 horas. Os  $U_3O_8$  obtidos foram passados em peneira de 65 malhas por polegada e homogeneizados em um misturador de tambor giratório.

(1) Apresentado ao XXII Congresso Brasileiro de Cerâmica, realizado em abril de 1978 — Rio de Janeiro, RJ.

(2) Pesquisador do Centro de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica (atual IPEN — Instituto de Pesquisas de Energia Nuclear), São Paulo, SP.

(3) Coordenador de Desenvolvimento e Pesquisa de Aços Villares S.A.

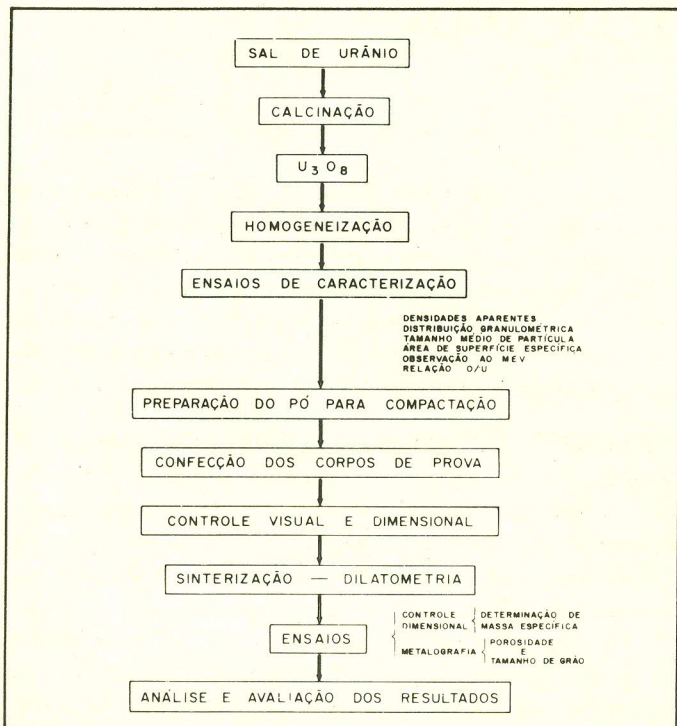


Fig. 1 — Fluxograma simplificado indicando a seqüência de operações e ensaios adotados no trabalho.

2.2. Caracterização do pó — compreendeu a determinação das propriedades físico-químicas do pó, adquiridos durante o processo de fabricação e preparação e que podem alterar o resultado final da sinterização(7,8). Foram determinados: distribuição granulométrica, densidades aparentes, área de superfície específica, diâmetro médio de partícula, forma dos grãos e relação O/U. Esses ensaios foram, com exceção do último, realizados nos Laboratórios do Centro de Metalurgia do IEA, empregando-se métodos elaborados pelo corpo técnico desse Centro(9). Os resultados encontrados estão apresentados nas tabelas I e II.

A análise granulométrica foi efetuada através do ensaio de peneiramento e nota-se, da tabela I, que o  $U_3O_8$  de ATCU possui maior quantidade de finos (fração abaixo de 325 malhas por polegada) do que o  $U_3O_8$  de DUA.

Foram determinadas as densidades aparentes solta, batida e limite e observa-se, da tabela II, que não há uma diferença significativa entre os valores obtidos para o  $U_3O_8$  de ATCU e o  $U_3O_8$  de DUA.

A área de superfície específica foi determinada utilizando-se a técnica de adsorção gasosa, baseada no método BET modificado. Pode-se ver, pela tabela II, que o pó com maior área de superfície específica é o  $U_3O_8$  de ATCU.

O diâmetro médio de partícula foi levantado utilizando-se um aparelho "Fisher sub-sieve sizer", cujo princípio de funcionamento se baseia na alteração do escoamento de um fluido provocado por partículas sólidas, no interior de um tubo. O resultado desse ensaio, mostrado na tabela II, indicou que o  $U_3O_8$  de DUA é o pó mais fino, ou seja, de menor diâmetro médio. A análise granulométrica, entretanto, mostrou o contrário e pela observação da morfologia dos pós (Figs. 2 e 3), verificou-se que a forma da partícula do  $U_3O_8$  de DUA e

ATCU são diferentes. O resultado obtido neste ensaio, portanto, deve ser considerado com restrições.

A forma de grão foi observada através de microscopia eletrônica de varredura. As figuras 2 e 3 são micrografias obtidas através dessa técnica. Nota-se que as partículas de  $U_3O_8$  com origem no processo ATCU apresentam formas geométricas simples, próximos à paralelepípedica (Fig. 2). As partículas de  $U_3O_8$  de DUA parecem ser constituídas por aglomerados, com bordas arredondadas e sem uma forma geométrica simples (Fig. 3). Isto conduz a uma maior facilidade de acomodação entre as partículas de  $U_3O_8$  de DUA durante a prensagem para obtenção do corpo de prova.

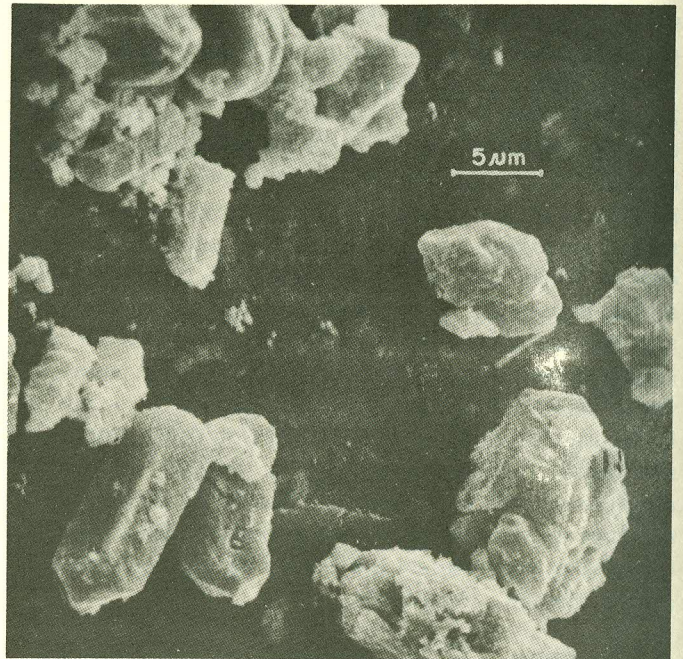


Fig. 2 — Micrografia eletrônica de varredura de pó de  $U_3O_8$  de ATCU. Aumento: 2200 X.

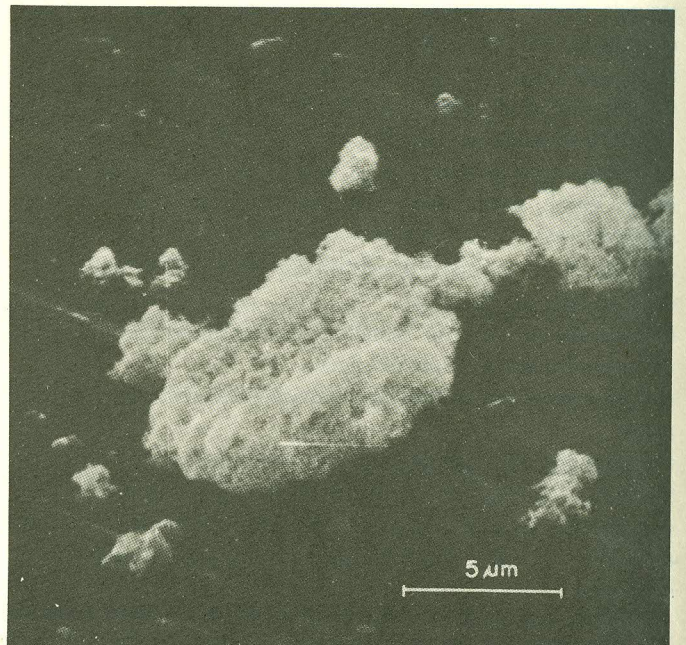


Fig. 3 — Micrografia eletrônica de varredura de pó de  $U_3O_8$  de DUA. Aumento: 4100 X.

TABELA I

Distribuição Granulométrica dos Pós  
Obtida por Peneiramento

Fração Granulométrica (malhas/polegada linear)		Fração Retida (%)		Porcentagem Acumulada	
		U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (DUA)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ATCU)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (DUA)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ATCU)
- 65	+ 100	13,0	9,2	13,0	9,2
- 100	+ 200	40,5	17,7	53,5	26,9
- 200	+ 270	22,9	10,7	76,4	37,6
- 270	+ 325	5,7	5,2	82,1	42,8
- 325		17,9	57,2	100,0	100,0

2.5. Microscopia — foram utilizadas como técnica auxiliares, para o desenvolvimento deste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura e a ótica convencional.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os primeiros ensaios realizados tiveram um caráter tecnológico e visavam a determinação de parâmetro como retração linear e volumétrica, densidade e índice de sinterização, em função das dimensões e densidade iniciais do corpo de prova, da temperatura e do tempo de sinterização, para uma mesma velocidade de aquecimento e atmosfera do forno. As principais características dos ensaios dessa primeira fase foram: sinterização ao ar, com o corpo de prova na zona central do forno e aquecimento lento (8°C/min, no máximo).

TABELA II

Característicos dos Pós de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> usados

Parâmetro	Densidades (g/cm <sup>3</sup> )			Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio (μ)	Relação O/U
	Material	Solta	Batida			
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ATCU)	1,6	2,1	2,2	2,10	1,60	2,67
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (DUA)	1,5	2,0	2,1	0,70	1,30	2,67

A relação oxigênio/urânio dos pós utilizados foi determinada por via úmida, no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica. O valor encontrado (tabela II) mostrou que, à temperatura ambiente, tem-se U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> em ambos os casos.

2.3. Fabricação dos corpos de prova — os corpos de prova utilizados foram obtidos por compactação do pó em prensas manuais, empregando-se uma matriz para compactação em duplo-efeito. A tabela III apresenta os valores médios obtidos pela análise dimensional dos corpos de prova, antes da sinterização. Procurou-se, usando uma única pressão, obter corpos de prova com densidade "a verde" muito próximas.

2.4. Ensaios de dilatométrica — o estudo foi realizado empregando-se um dilatômetro LEITZ, de registro fotográfico(10). O forno utilizado possui resistência elétrica de KANTHAL e temperatura máxima de 1150°C. O controle da temperatura durante o ensaio foi feito através de dois termopares: um de Pt/Pt-Rh e outro de Cr-Al. O primeiro termopar foi posicionado sobre o corpo de prova e o segundo foi colocado no centro da zona quente do forno, na parede externa da mufla. O resultado do ensaio é obtido sob a forma de um gráfico da variação dimensional linear do corpo de prova contra a temperatura, impresso sobre uma chapa fotográfica 13 x 18 cm. O tempo foi medido independentemente, por meio de um cronômetro. O forno no dilatômetro está montado sobre um carro móvel e isto permitiu atingir velocidades de aquecimento dos corpos de prova até cerca de 400°C/min. As experiências foram conduzidas a temperaturas entre 800 e 1050°C.

Para a segunda fase de trabalho modificou-se a técnica de ensaio, visando estudar a cinética do processo à temperatura constante. Os ensaios passaram a ter as seguintes características: sinterização ao ar, com aquecimento lento (8°C/min) do corpo de prova, da temperatura ambiente até 600°C; aquecimento do forno, de 600°C até a temperatura desejada, mantendo o corpo de prova a 600°C através de deslocamento do forno; aquecimento rápido (400°C/min) do corpo de prova até a temperatura de ensaio, por transferência do mesmo para a zona quente do forno. A figura 4 mostra uma curva típica obtida num ensaio dilatométrico, para uma temperatura de sinterização de 1000°C. Pode-se distinguir, nessa curva, quatro regiões. Na primeira (região I), com início à temperatura ambiente e término próximo de 700°C, verificou-se apenas uma dilatação térmica do sistema. A segunda (região II), que abrange o início da retração até a temperatura de ensaio, tem extensão variável com a velocidade de aquecimento, com a temperatura de ensaio, com o comprimento inicial do corpo de prova e com as características do pó. A terceira (região III) compreende o patamar isotérmico à temperatura de ensaio e a sua extensão é função do tempo a essa temperatura e da cinética do processo. A última região (IV) corresponde ao resfriamento do corpo de prova, ou seja, o término do ensaio.

Foram realizadas ao todo cerca de 100 experiências, numa faixa de temperatura entre 800 e 1050°C e levantaram-se os seguintes parâmetros: retração linear axial e volumétrica, densidade sinterizada e índice de sinterização. Todos eles

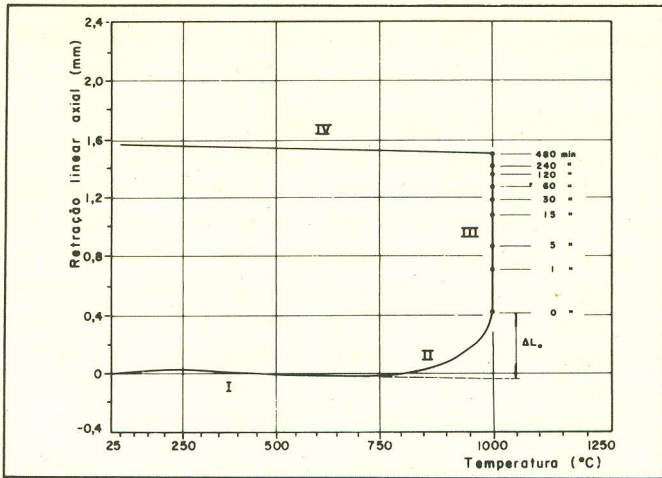


Fig. 4 - Curva de retração linear axial de um corpo de prova em função da temperatura, obtido por dilatometria.

foram determinados em função das variáveis tempo e temperatura de sinterização. A cinética do processo foi determinada medindo-se, a temperatura constante, a retração linear axial do corpo de prova em função do tempo. Os resultados, tanto para o  $U_3O_8$  de DUA como para o  $U_3O_8$  de ATCU, estão mostrados nas figuras 5, 6 e 7. Os parâmetros apresentados nessas curvas foram definidos da seguinte maneira: índice de sinterização ( $I_s$ )

$$I_s = \frac{d_s - d_v}{d_t - d_v}$$

onde  $d_s$  e  $d_v$  são respectivamente, a densidade sinterizada e "a verde" do corpo de prova e  $d_t$  é a densidade teórica do  $U_3O_8$  ( $8,42 \text{ g/cm}^3$ ).

- Retração volumétrica ( $R_v$ )

$$R_v = 1 - \left(\frac{\phi_s}{\phi_v}\right)^2 \cdot \frac{h_s}{h_v} \cdot 100$$

onde  $\phi_v$  e  $\phi_s$  são os diâmetros e  $h_s$  e  $h_v$  são as alturas dos corpos de prova a verde e sinterizado respectivamente.

- Retração linear ( $R_l$ )

$$R_l = \frac{\Delta L_c}{L_v} \cdot 100$$

onde  $\Delta L_c = \Delta L_i + \Delta L_o$

sendo  $\Delta L_c$  e  $\Delta L_i$  os valores de retração linear do corpo de prova durante o aquecimento e o patamar isotérmico respectivamente, lidos no gráfico da chapa fotográfica obtida no ensaio;  $L_v$  é a altura do corpo de prova "a verde".

Nota-se, da Fig. 5, que os valores dos parâmetros densidade sinterizada, índice de sinterização e o retração volumétrica e linear, aumentou com a temperatura e para uma mesma temperatura crescem com o tempo. O índice de sinterização foi definido com o objetivo de se ter um parâmetro de avaliação do desempenho do corpo de prova quanto a sinterização, em função de sua densidade "a verde" e da densidade teórica do  $U_3O_8$ .

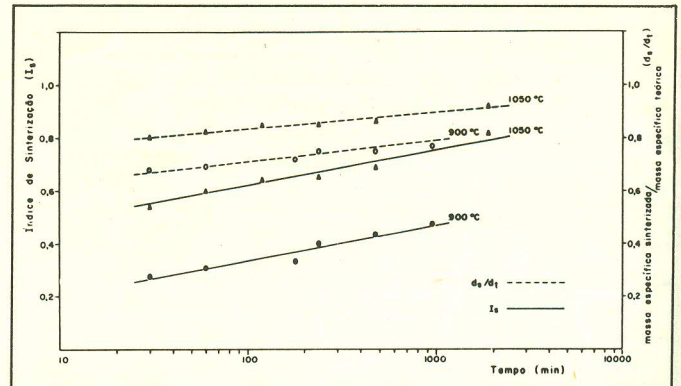


Fig. 5 (a) - Curva de variação da densidade sinterizada/densidade teórica do material e índice de sinterização com o tempo para corpo de prova de  $U_3O_8$  de DUA.

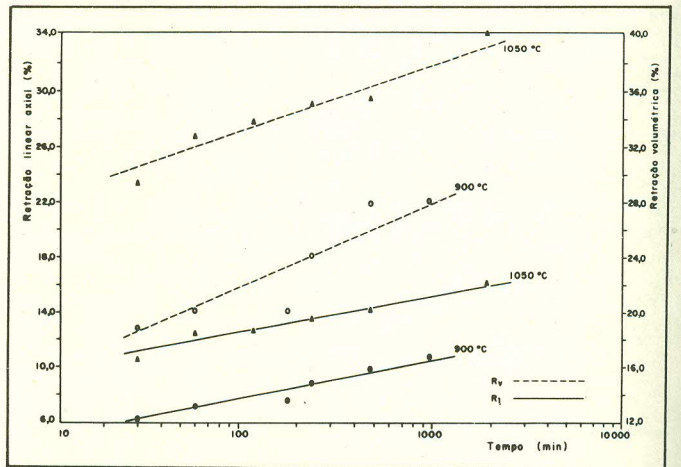


Fig. 5 (b) - Curvas de retração linear e volumétrica contra o tempo, para corpo de prova de  $U_3O_8$  de DUA.

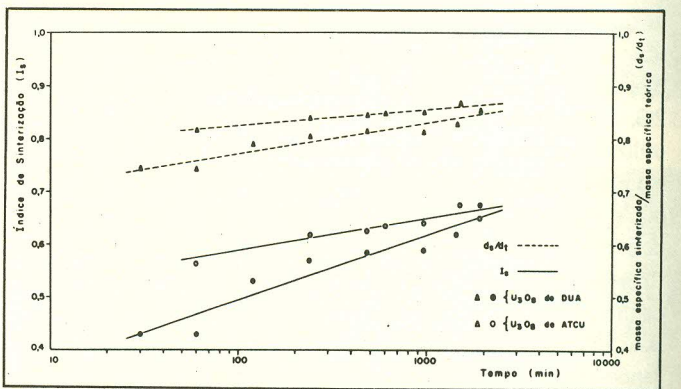


Fig. 6 - Curvas de variação da densidade sinterizada/densidade teórica e índice de sinterização com o tempo, para  $U_3O_8$  de DUA e ATCU, sinterizados a  $1000^\circ\text{C}$ .

Procurou-se, durante os ensaios, obter pelo menos dois valores distintos de tempo ( $t$ ) para cada temperatura e, para um mesmo conjunto de tempo e temperatura, fazer-se ao menos duas determinações. Foram incluídos também alguns resultados de uma única determinação, por serem considerados úteis e após se verificar que a técnica empregada permitia obter uma reprodutibilidade razoável. Chegou-se essa conclusão após uma série de sinterizações a  $1050^\circ\text{C}$  por uma hora, realizadas tanto para o  $U_3O_8$  de DUA como para o  $U_3O_8$  de ATCU. Os resultados dessas experiências encontram-se mostrados na tabela IV.

TABELA III

Característicos dos corpos de prova

Parâmetro	Altura (mm)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Massa específica verde (g/cm <sup>3</sup> )	(*) (d <sub>v</sub> /d <sub>t</sub> ) <sup>100</sup> (%)	Pressão de compactação (t/cm <sup>2</sup> )
Material						
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ATCU)	11,90 ± 0,67	0,737 ± 0,043	4,10	4,67 ± 0,16	55,5	1,0
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (DUA)	11,83 ± 0,36	0,725 ± 0,024	4,10	4,69 ± 0,12	55,7	1,0

(\*) Massa específica teórica do U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (d<sub>t</sub>) – 8,42 g/cm<sup>3</sup>.

TABELA IV

Valores de retração linear axial durante as fases de aquecimento e isotérmica,  
para o ensaio de sinterização a 1050<sup>o</sup>C por hora

Pó	ΔL <sub>a</sub> (mm)	ΔL <sub>i</sub> (mm)	ΔL (mm)	R <sub>l<sub>a</sub></sub> (%)	R <sub>l<sub>i</sub></sub> (%)	R <sub>l</sub> (%)	d <sub>s</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	d <sub>s</sub> /d <sub>t</sub> (%)	l <sub>s</sub>
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>									
D	62,0 55,5	11,0 16,5	73,0 72,0	10,4 9,25	1,85 2,75	12,3 12,0	7,14 6,80	84,8 80,8	0,642 0,561
U	58,0 59,0	18,0 16,0	76,0 75,0	9,58 10,0	3,02 2,71	12,6 12,7	6,96 6,90	82,7 81,9	0,608 0,598
A	52,0 58,0	14,0 13,0	66,0 71,0	9,80 10,2	2,64 2,28	12,4 12,5	6,97 6,89	82,8 81,8	0,597 0,595
média	57,4	14,7	72,2	9,87	2,54	12,4	6,94	82,5	0,600
desvio padrão	3,4	2,6	3,5	0,42	0,41	0,2	0,11	1,3	0,026
A	81,0 78,0	18,0 24,0	99,0 102,0	13,5 12,3	3,00 3,78	16,5 16,1	7,47 7,58	88,7 90,0	0,754 0,774
T	83,0	14,0	97,0	13,2	2,22	15,4	7,67	91,1	0,796
C	82,0	16,0	98,0	13,0	2,54	15,5	7,69	91,3	0,801
U	71,0 77,0	10,0 8,0	81,0 85,0	12,4 13,3	1,74 1,38	14,1 14,7	7,46 7,50	88,6 89,1	0,739 0,740
média	78,7	15,0	93,7	13,0	2,44	15,4	7,56	89,8	0,767
desvio padrão	4,4	5,8	8,5	0,5	0,87	0,9	0,10	1,2	0,027

Para a determinação da cinética do processo foram realizados nas temperaturas de 850, 900 e 1000<sup>o</sup>C. Tomando-se os valores médios de retração linear em função do tempo, obtidos através das curvas de sinterização a temperatura constante, tornou-se possível traçar as curvas que representam o com-

portamento cinético dos pós de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, quanto ao processo de sinterização, nas temperaturas citadas (Fig. 7).

Verificou-se, através das curvas, que a variação da retração em função do tempo era do tipo:

$$R_l = B \cdot t^m$$

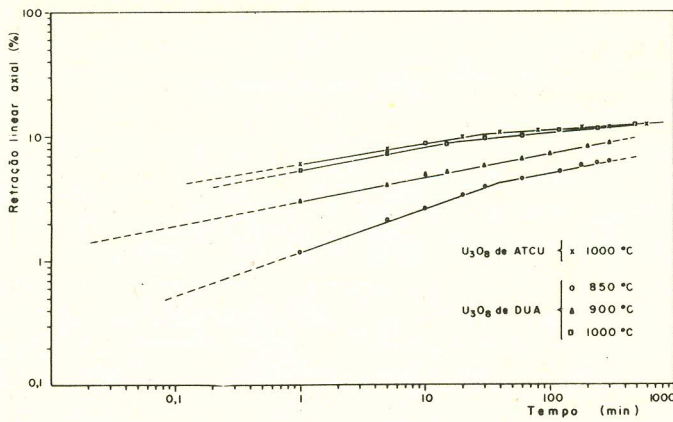


Fig. 7 - Retração linear axial em função do tempo de sinterização para corpo de prova de  $U_3O_8$  de DUA e de ATCU.

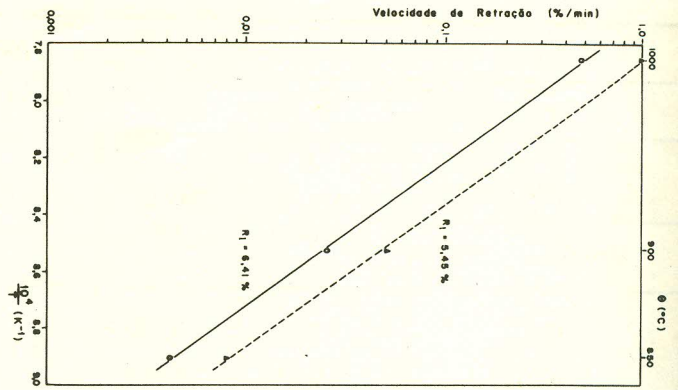


Fig. 8 - Curvas de velocidade de retração em função do inverso da temperatura absoluta.

Os valores da constante B e do expoente m foram obtidos através de ajustagem dos resultados por curva potencial, empregando o método de regressão linear. Utilizando-se esses valores e sendo a velocidade de retração dada por:

$$V_s = \frac{d(R1)}{dt} = m \cdot B t^{m-1}$$

levantou-se a curva de variação da velocidade de retração em função do inverso da temperatura absoluta (Fig. 8).

Após o ensaio de dilatometria os corpos de prova eram cortados numa secção transversal e embutidos para posterior polimento e observação metalográfica. As figuras de 9 a 12 mostram as microestruturas típicas do material sinterizado aos estágios II e III respectivamente. Verificou-se, quanto a microestrutura, que o  $U_3O_8$  de DUA apresentava maior tamanho de grão em relação ao  $U_3O_8$  de ATCU e com quase toda a porosidade distribuída no interior dos grãos; enquanto que no  $U_3O_8$  de DUA os poros aparecem, em sua maioria, ao longo dos contornos de grãos (Figs. 11 e 12).

#### 4. DISCUSSÃO

Os ensaios foram efetuados a uma temperatura acima de  $800^\circ C$ , pois, observou-se que, para ambos os pós utilizados, a densificação tinha início a aproximadamente  $750^\circ C$  (Fig. 4). Os resultados das experiências mostraram que os valores dos parâmetros densidade sinterizada, índice de sinterização e retrações volumétrica e linear variam com a temperatura e o tempo de sinterização (Figs. 6 e 7). Esses resultados são coerentes, pois, o processo é controlado (11, 12) por mecanismos termicamente ativados.

Os resultados apresentados na tabela IV indicam que a reprodutibilidade do método empregado é razoável pois, com exceção dos valores médios de retração durante o isotérmico obtidos para o caso de aquecimento lento ( $8^\circ C/min$  no máximo), os desvios padrões atingidos para os demais parâmetros foram menores que 6% da média. Com esses resultados (tabela IV) pode-se comparar a diferença de sinterabilidade entre os pós de  $U_3O_8$  utilizados. Verificou-se que o  $U_3O_8$  de ATCU apresentam, até o estágio atingido, maior densificação do que o  $U_3O_8$  de DUA. Uma análise estatística desses

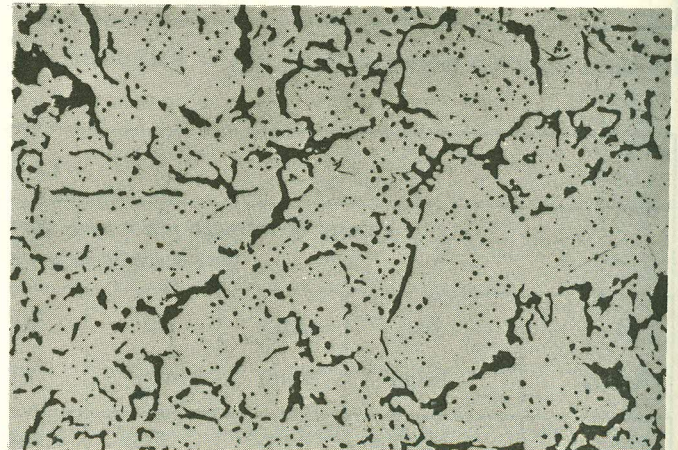


Fig. 9 - Micrografia ótica de secção transversal de um corpo de prova de  $U_3O_8$  de ATCU sinterizada a  $1000^\circ C$  por 8 horas, com  $d_s = 0,84 dt$ . Aumento: 190 X.

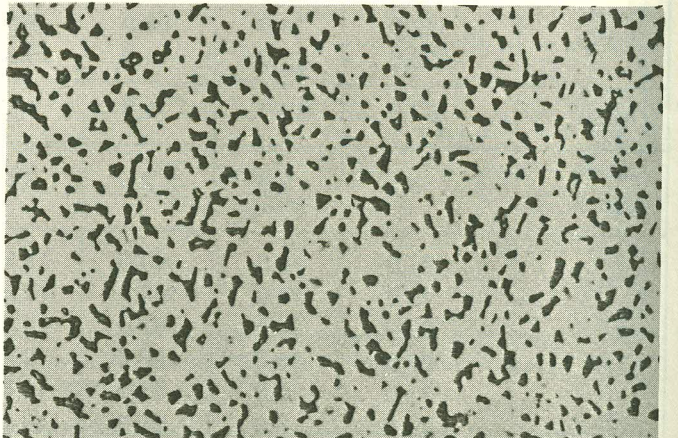


Fig. 10 - Micrografia ótica de secção transversal de pastilhas de  $U_3O_8$  de DUA sinterizada a  $1000^\circ C$  por 8 horas com  $d_s = 0,81 dt$ . Aumento: 875 X.

resultados (tabela IV) indicou-se que, para um nível de confiança de 99%, pode-se aceitar a hipótese de que os valores de  $R_1$  (DUA) e  $R_1$  (ATCU) são diferentes e que  $R_1$  (ATCU)  $>$   $R_1$  (DUA). Isto conduz, para a mesma densidade inicial a:

$$d_s \text{ (ATCU)} > d_s \text{ (DUA)}$$

onde  $d_s$  é a densidade do corpo de prova sinterizado. Pro-

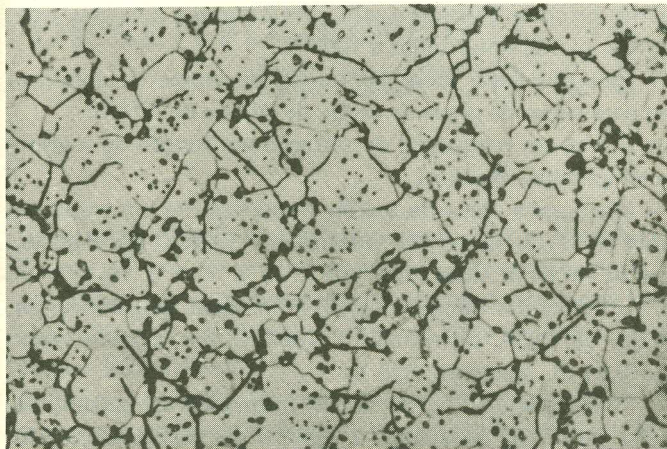


Fig. 11 – Micrografia ótica de secção transversal de pastilha de  $U_3O_8$  de ATCU sinterizada a  $1050^\circ C$  por 60 minutos, com  $d_s = 0,90 dt$ . Ataque com  $HNO_3/H_2SO_4$  (1:10). Aumento: 1200 X.

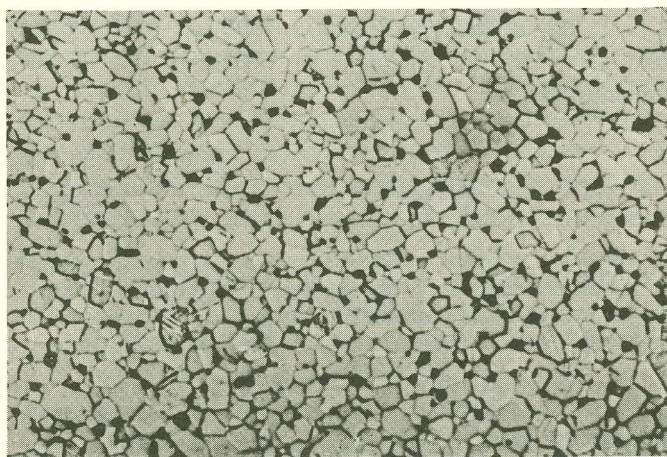


Fig. 12 – Micrografia ótica de secção transversal de corpo de prova de  $U_3O_8$  de DUA, sinterizado a 1050 por 1920 minutos com  $d_s = 0,92 dt$ . Ataque com  $HNO_3/H_2SO_4$  (1:10). Aumento: 960 X.

põe-se como explicação para este comportamento, a maior área de superfície e a menor porosidade das partículas de  $U_3O_8$  de ATCU, em relação ao  $U_3O_8$  de DUA.

Para que fosse possível determinar a cinética do processo a temperatura "constante" e identificar os mecanismos predominante na sinterização do  $U_3O_8$  passou-se a utilizar de aquecimentos rápidos ( $400^\circ C/min$ ) dos corpos de prova, a partir de  $600^\circ C$ . A análise dos resultados encontrados mostrou que, para cada temperatura de ensaio, pode-se chegar a uma relação entre os valores de retração e o tempo, do tipo  $R_l = B \cdot t^m$ . Para a sinterização conduzida a  $850^\circ C$  obtiveram-se dois valores tanto para a constante B como para a expoente m. Neste caso para o intervalo de tempo compreendido entre 0 (zero) e 39,3 minutos, os valores encontrados foram:  $B = 1,20$  e  $m = 0,347$ . Para o intervalo de tempo compreendido entre 39,3 e 300 minutos determinou-se que:  $B = 2,06$  e  $m = 0,199$ , ou seja,  $R_l = 2,06 t^{0,199}$ . Para primeiro intervalo citado, a retração linear acumulada máxima é de 4,27%, atingida aos 39,3 minutos. Pode-se sugerir, então, de acordo com a literatura, (13, 14, 15) que o mecanismo de transporte de matéria, predominante neste estágio e a essa temperatura de sinterização, é o da difusão pelo contorno de grão. Os demais valores de m encontrados não permitiram

a identificação de outros mecanismos, de sinterização, pois, não foi possível a utilização dos modelos encontrados na literatura.

Os resultados levantados através dos ensaios de dilatométrica sugerem que a cinética do processo pode ser representada por uma equação do tipo:

$$V_s = C e^{-Q/RT}$$

onde C é uma constante, Q é a energia de ativação aparente para sinterização, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Os parâmetros C e Q/R podem ser extraídos da curva de velocidade de retração linear em função do inverso da temperatura absoluta (Fig. 8). A energia de ativação aparente obtida para a sinterização do  $U_3O_8$  foi de aproximadamente  $90,0 Kcal/mol$ .

A análise metalográfica mostrou que o  $U_3O_8$  de ATCU atingia, mais rapidamente do que o  $U_3O_8$  de DUA, uma microestrutura mais estável, com poros isolados localizados no interior do grão (de difícil desaparecimento), que impediam uma densificação posterior.

## 5. CONCLUSÕES

A – Para ambos os pós de  $U_3O_8$  utilizados, a densificação dos corpos de prova iniciou-se a uma temperatura de, aproximadamente,  $750^\circ C$ .

B – Foram determinados, tanto para corpos de prova de  $U_3O_8$  de DUA como de  $U_3O_8$  de ATCU, os valores dos parâmetros densidade sinterizada, índice de sinterização e retração linear e volumétrica, em função da temperatura e do tempo de sinterização (Figs. 5, 6 e 7).

C – Para sinterizações conduzidas sob condições idênticas observou-se que corpos de prova de  $U_3O_8$  de ATCU apresentaram, no primeiro estágio, uma taxa de densificação maior do que aqueles de  $U_3O_8$  de DUA. Para os demais estágios ocorre o contrário, com o  $U_3O_8$  de DUA mostrando uma velocidade de retração maior do que o  $U_3O_8$  de ATCU.

D – Para sinterização de  $U_3O_8$  proveniente do DUA, a cinética observada sugere que o mecanismo predominante no primeiro estágio do processo é o da difusão pelo contorno de grão.

E – A velocidade de sinterização dos corpos de prova cresce exponencialmente com a temperatura, de acordo com uma equação do tipo:

$$V_s = C \exp(-Q/RT)$$

com uma energia de ativação aparente de  $Q \approx 90,0 Kcal/mol$ .

F – As micrografias dos corpos de prova sinterizadas a cerca de 90% da densidade teórica mostraram que, no caso do  $U_3O_8$  de DUA, os poros aparecem distribuídas ao longo do contorno de grão, enquanto que no  $U_3O_8$  de ATCU a maior parte fica isolada no interior dos grãos.

## LISTA DE TABELAS

I – Distribuição granulométrica dos pós obtidos por peneiramento.

II – Características dos pós de  $U_3O_8$  utilizados.

- III – Características dos corpos de prova a verde.  
 IV – Valores de retração linear axial durante as fases de aquecimento ( $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) e isotérmica para o ensaio de sinterização a  $1050^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

#### LISTA DE FIGURAS

- 1 – Fluxograma simplificado indicando a seqüência de operações e ensaios adotados no trabalho.
- 2 – Micrografia eletrônica de varredura de pó de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de ATCU. Aumento 2200 X.
- 3 – Micrografia eletrônica de varredura de pó de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA. Aumento: 4100 X.
- 4 – Curva de retração linear axial de um corpo de prova em função da temperatura, obtido por dilatometria.
- 5 – a) Curva de variação da densidade sinterizada/densidade teórica do material e índice de sinterização com o tempo para corpo de prova de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA. b) Curvas de retração linear e volumétrica contra o tempo, para corpo de prova de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA.
- 6 – Curvas de variação da densidade sinterizada/densidade

teórica e índice de sinterização com o tempo, para  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA e ATCU, sinterizados a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

7 – Retração linear axial em função do tempo de sinterização para corpo de prova de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA e de ATCU.

8 – Curvas de velocidade de retração em função do inverso da temperatura absoluta.

9 – Micrografia ótica de secção transversal de um corpo de prova de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de ATCU sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 8 horas, com  $d_s = 0,84$  dt. Aumento: 190 X.

10 – Micrografia ótica de secção transversal de pastilhas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 8 horas com  $d_s = 0,81$  dt. Aumento: 875 X.

11 – Micrografia ótica de secção transversal de pastilha de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de ATCU sinterizada a  $1050^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos, com  $d_s = 0,90$  dt. Ataque com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10). Aumento: 1200 X.

12 – Micrografia ótica de secção transversal de corpo de prova de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de DUA, sinterizado a  $1050$  por 1920 minutos com  $d_s = 0,92$  dt. Ataque com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10). Aumento: 960 X.

## Referências

1. Mandil, I. H. e SCOTT, R. G. – "Uranium dioxide and its applications to nuclear power reactor". Uranium Dioxide – Properties and Nuclear Applications, Ed. por J. Belle; Naval Reactor, Division of Reactor Development, USAEC, p. 1-31, 1961.
2. ERDA report: 1976 uranium activities examined; Nuclear News, American Nuclear Society, v. 20, nº 20, p. 67, 1977.
3. Cintra, S. H. L., Gentile, E. F., Nishioka, I, Abrão, M. A. S., Ambrozio, F. F. – "Análise de variáveis do processo de fabricação de plans com núcleo de dispersões  $\text{Al-U}_3\text{O}_8$ ". Metalurgia – ABM, v. 26, nº 146, p. 31, 1970.
4. Goeddel, W. V. e Bokros, J. C. – "The HTGR coated particle fuel". High Temperature Nuclear Fuels, Ed. por R. H. Holden, Metallurgical Society Conferences, v. 42, p. 102-104, 1968.
5. Thümmler, F. e Thomma, W. – "The sintering process". Metallurgical Reviews, nº 115, p. 69, 1967.
6. Hansner, H. M. e Dedrick, J. K. – "Electrical properties as indication of the degree of sintering". The Physics of Powder Metallurgy. Ed. por W. Kingston, p. 320, 1951.
7. Galvão, C. R., Gentile, E. F., Souza Santos, T. D. e Haydt, H. M. – "Compactabilidade de pós de  $\text{UO}_2$ ". Metalurgia – ABM, v. 32, p. 589, 1976.
8. Haydt, H. M. et alli – "Sintering of uranium dioxide: influence of the characteristics of the powders". Interamerican Approach for the serventies materials technology – I, 2nd Interamerican Conference on Materials Technology, México, p. 203, 1970.
9. Normas internas CMN-IEA – "Métodos de ensaio de pós e de pastilhas de  $\text{UO}_2$ ". Instituto de Energia Atômica, São Paulo, agosto de 1974.
10. Fogaça F.º, N., Gentile, E. F., Souza Santos, T. D. e Haydt, H. M. – Estudo de Sinterização de  $\text{U}_3\text{O}_8$  por dilatometria. Metalurgia – ABM, v. 32, p. 35, 1976.
11. Kuczynski, G. C. – "Theory of Solid State Sintering. Metallurgy, Ed. por W. Leszynski, Interscience Publishers/N. York-London, p. 11, 1961.
12. Ashby, M. F. – "A first report on sintering diagrams". Acta Met., v. 22, p. 275, 1974.
13. Coble, R. L. – "Diffusion sintering in the solid state". Kinetics of high temperature process; Ed. por W. D. Kingery, p. 147, 1959.
14. Kuczynski, G. C. – "Self-diffusion in sintering of metallic particles". Metals Transactions-AIME, p. 169, 1949.
15. Rockland, J. G. R. – "The determination of the mechanism of sintering". Acta Met. v. 15, p. 227, 1967.