

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA (Th, U) O₂*

Roberto Tomasi (**)
Clauer Trench de Freitas (**)
Kengo Imakuma (***)

Introdução

Os materiais combustíveis nucleares de óxidos mistos, como

o (Th, U) O₂, são usualmente preparados a partir dos pós dos dois óxidos puros misturados mecanicamente. Estes são compactados em forma de pastilhas e sinterizados a altas temperaturas. Nesse processo a sinterização é uma das fases mais importantes, pois determina muitas das propriedades e características do produto final. Dentre as principais variáveis que afetam a sinterização estão: as características do pó, a atmosfera de sinterização e a presença de impurezas. O conhecimento do efeito dessas variáveis é de grande utilidade para o controle do processo de fabricação. Além disso, a caracterização dos mecanismos de transporte de matéria que atuam durante a sinterização e da evolução da microestrutura do material, principalmente nos estágios finais de sinterização, é de grande importância para a previsão do comportamento do material durante o funcionamento do reator. A densificação do combustível no reator pode ser considerada como uma continuidade do processo de sinterização, induzida tanto termicamente quanto atermicamente (por irradiação e/ou fissão) e é diretamente afetada pela microestrutura^(1,2). A microestrutura também afeta a retenção de produtos de fissão e o inchamento devido à acomodação de produtos de fissão⁽³⁾.

Durante a sinterização da mistura de óxidos, também ocorre uma interdifusão, com o aumento do grau de homogeneização do material e a formação de solução sólida.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar o efeito de algumas variáveis no processo de sinterização de (Th, U) O₂. Assim, foram consideradas misturas de pós de ThO₂ com UO₂ e U₃O₈, tendo ainda como variáveis as características de cada um dos pós. As experiências foram realizadas no sentido de obter informações sobre a cinética de sinterização e a evolução da microestrutura, particularmente durante os últimos estágios do processo. A formação de solução sólida foi acompanhada pela utilização da técnica de difratometria de raio-X.

SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

A maior parte da densificação de um corpo de pó compactado ocorre no segundo estágio de sinterização, onde a porosidade diminui de mais de 30% para 5 a 10% em volume de poros. Nesse estágio os contornos de grão atingem um tamanho apreciável em relação ao diâmetro das partículas e

pode começar o crescimento de grão. Durante esse estágio, ocorre a retração dos poros, estes assumindo a forma de canais interconectados. Somente os mecanismos de difusão pelo reticulado e difusão pelos contornos de grão, com os contornos de grão como absorvedores de vacâncias, podem contribuir para a retração dos poros. O modelo de Coble⁽⁴⁾, de difusão pelo reticulado, para o segundo estágio de sinterização, constitui uma base razoável para a interpretação dos dados de sinterização. Ele relaciona a variação da porosidade (dP/dt) com várias constantes do material, pela equação:

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

onde N é uma constante dependente da geometria do sistema, P é a fração em volume de poros, t é o tempo de sinterização isotérmica na temperatura absoluta T, γ é a energia superficial do material, Ω é o volume de material associado à transferência, por difusão de um átomo, D é o coeficiente de difusão do elemento que se move mais lentamente, d é o tamanho médio dos grãos e k é a constante de Boltzmann. A validade da equação I pode se estender desde o início do segundo estágio até que a porosidade se torne zero ou antes que se forme uma grande proporção de poros fechados ou ocorra um crescimento de grão descontínuo (ou secundário). Recentemente novos modelos foram propostos para esse estágio⁽⁵⁾, com resultados funcionalmente similares. Neste trabalho, vamos considerar o modelo simplificado de Coble. As curvas de variação da densidade com o tempo devem ser determinadas em uma faixa de condições, em que as características do crescimento de grão também possam ser simultaneamente avaliados. Para a lei de crescimento de grão, durante a sinterização isotérmica, na presença de poros,

$$d^3 - d_0^3 = At \quad (II)$$

onde A é uma constante dependente da temperatura, tem sido encontrada em vários trabalhos e foi explicada teoricamente por Kingery e François⁽⁶⁾. Essa expressão, desde que seja válida, pode ser incorporada à equação (I). Para $d \gg d_0$ e integrando a equação I, temos:

$$P = K' + K'' \frac{ND \gamma \Omega \ln t}{A k T}$$

onde K' e K'' são constantes.

(*) Trabalho apresentado no XXIII Congresso Brasileiro de Cerâmica - realizado em Salvador - Ba. Março/79.

(**) Instituto de Energia Atômica - Centro de Metalurgia Nuclear São Paulo - Brasil.

(***) Instituto de Energia Atômica - Centro de Engenharia Química Área de Processos Especiais - São Paulo - Brasil.



PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparados dois tipos de pós de cada um dos óxidos. Os pós de ThO_2 foram obtidos da calcinação de oxalato de tório a 500° e 750°C , por 2 horas, ao ar. Os pós de U_3O_8 foram obtidos da calcinação de diuranato de amônio (DUA) a 660 e 750°C , por 2 horas, ao ar e os pós de UO_2 foram preparados da calcinação de DUA e de tricarbonato de amônio e urânio (ATCU) e redução em atmosfera de hidrogênio. Esses pós foram caracterizados por ensaios de recalcinação, densidades aparentes, relação O/U, área específica pelo método BET (de adsorção de nitrogênio), difratometria de raio-X e microscopia eletrônica de varredura.

Os óxidos foram misturados a seco em um misturador "Mixer-R-Mill" (Spex Industries, Inc.) para obter alto grau de homogeneização. As proporções foram todas calculadas para produzir uma composição final, nas pastilhas sinterizadas, de 10% em peso de UO_2 . Foram preparadas sete tipos diferentes de misturas, como segue:

- Mistura nº 1 — ThO_2 (500) + U_3O_8 (660)
- Mistura nº 2 — ThO_2 (500) + U_3O_8 (750)
- Mistura nº 3 — ThO_2 (750) + U_3O_8 (660)
- Mistura nº 4 — ThO_2 (750) + U_3O_8 (750)
- Mistura nº 5 — ThO_2 (500) + UO_2 (DUA)
- Mistura nº 6 — ThO_2 (500) + UO_2 (ATCU)
- Mistura nº 7 — Oxalato de tório + diuranato de amônio.

Obs.: Os números entre parênteses representam a temperatura de calcinação utilizada na preparação desses óxidos. DUA e ATCU são os sais de origem dos dióxidos de urânio. A mistura nº 7 foi calcinada a 700°C por 2 horas, ao ar, para produzir uma mistura de ThO_2 , U_3O_8 e uma certa quantidade de solução sólida (Th, U) O_2 , formada durante a calcinação.

Os corpos de prova, em forma de pastilhas cilíndricas com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 5 mm altura, foram obtidos pela compactação das misturas em prensa manual, a uma pressão constante de 4.000kgf/cm^2 . Após a compactação, foi determinada a densidade a verde das pastilhas.

As sinterizações foram feitas nas temperaturas de 1.400 , 1.500 , 1.600 e 1.700°C por 1, 2, 3 e 4 horas, sob uma atmosfera de argônio. Utilizou-se um forno elétrico "Wild-Barfiel" (NRC) de resistência de tubular de tungstênio. A velocidade de aquecimento foi a maior possível, dentro de um limite controlável, ou seja, de $\sim 400^\circ\text{C/min}$. em média até 1.000 a 1.100°C e caindo rapidamente para $\sim 30^\circ\text{C/min}$ no final do aquecimento. A atmosfera de argônio foi mantida com pressão e vazão constantes de aproximadamente 3 psi e 21/min, respectivamente. Para o controle da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de forno, foi utilizado um sistema de "trap" de limalha de urânio metálico, aquecido a 400°C .

As pastilhas sinterizadas apresentaram trincas devido ao forte gradiente de temperatura a que estiveram submetidas durante os instantes iniciais de aquecimento, por outro lado, não se constatou nenhuma diferença na microestrutura final, causa-

da por esse gradiente. Devido à ocorrência das trincas, a densidade aparente das pastilhas sinterizadas foi determinada pelo método hidrostático, utilizando como meio líquido o xilol. Antes da determinação da densidade, as pastilhas foram quebradas em pedaços menores, de modo que as rupturas ocorressem nas trincas existentes e os pedaços individuais se tornassem livres de trincas.

Para a análise microestrutural das pastilhas sinterizadas foi utilizada a microscopia óptica. Empregou-se o microscópio óptico "Zeiss-Photomicroscope III" e as amostras foram preparadas através da técnica de embutimento por impregnação a vácuo, polimento mecânico e ataque químico.

Para estudar o processo de formação de solução sólida durante a sinterização, foi desenvolvida uma técnica de difratometria de raio-X.

Os detalhes dessa técnica foram apresentados em trabalho anterior⁽⁷⁾. O difratograma da mistura ThO_2 - UO_2 não sinterizada apresenta para cada plano cristalográfico de reflexão, um par de picos correspondentes a cada um dos componentes. A Figura 1 mostra dois perfis obtidos para a reflexão (220), de pastilhas constituídas pela mistura nº 6, sinterizadas. A curva padrão, utilizada na análise, para a variação de $I_U/(I_U + I_T)$ com a intensidade de UO_2 , é mostrada na Figura 2, onde I_U e I_T são as intensidades integradas dos picos de UO_2 e ThO_2 , respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são apresentados alguns dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos pós. As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam as micrografias eletrônicas dos pós de ThO_2 (500), U_3O_8 (750) e UO_2 (ATCU), respectivamente. Pela microscopia eletrônica de varredura, observou-se que as pastilhas de ThO_2 , U_3O_8 e UO_2 (DUA) são constituídas por agregados irregulares de partículas menores, originadas do processo de precipitação dos sais. Nessas partículas, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre um arredondamento das arestas, indicando um início de sinterização, com a diminuição da rugosidade superficial e possivelmente, com o aumento do contacto entre as partículas menores. Isso está de acordo com os resultados obtidos das medidas de área específica. A diminuição da área específica é devido principalmente à diminuição da rugosidade superficial e ao aumento da área de contacto entre as partículas. O aumento da densidade aparente dos pós, com a temperatura de calcinação, é uma indicação de que ocorre a densificação dos aglomerados. A grande diferença de característica do UO_2 (ATCU) em relação ao UO_2 (DUA) é determinada pelo tipo de sal do qual se originou. O ATCU produzido durante a precipitação apresenta-se como pequenos cristais com uma forma aproximadamente paralelepípedica. Também é evidente o maior tamanho e a menor porosidade das partículas de UO_2 (ATCU), o que também pode ser concluído pela menor área específica. Os difratogramas de raio-X dos pós apresentam os picos correspondentes às reflexões características das estruturas cristalinas de cada um dos pós analisados,

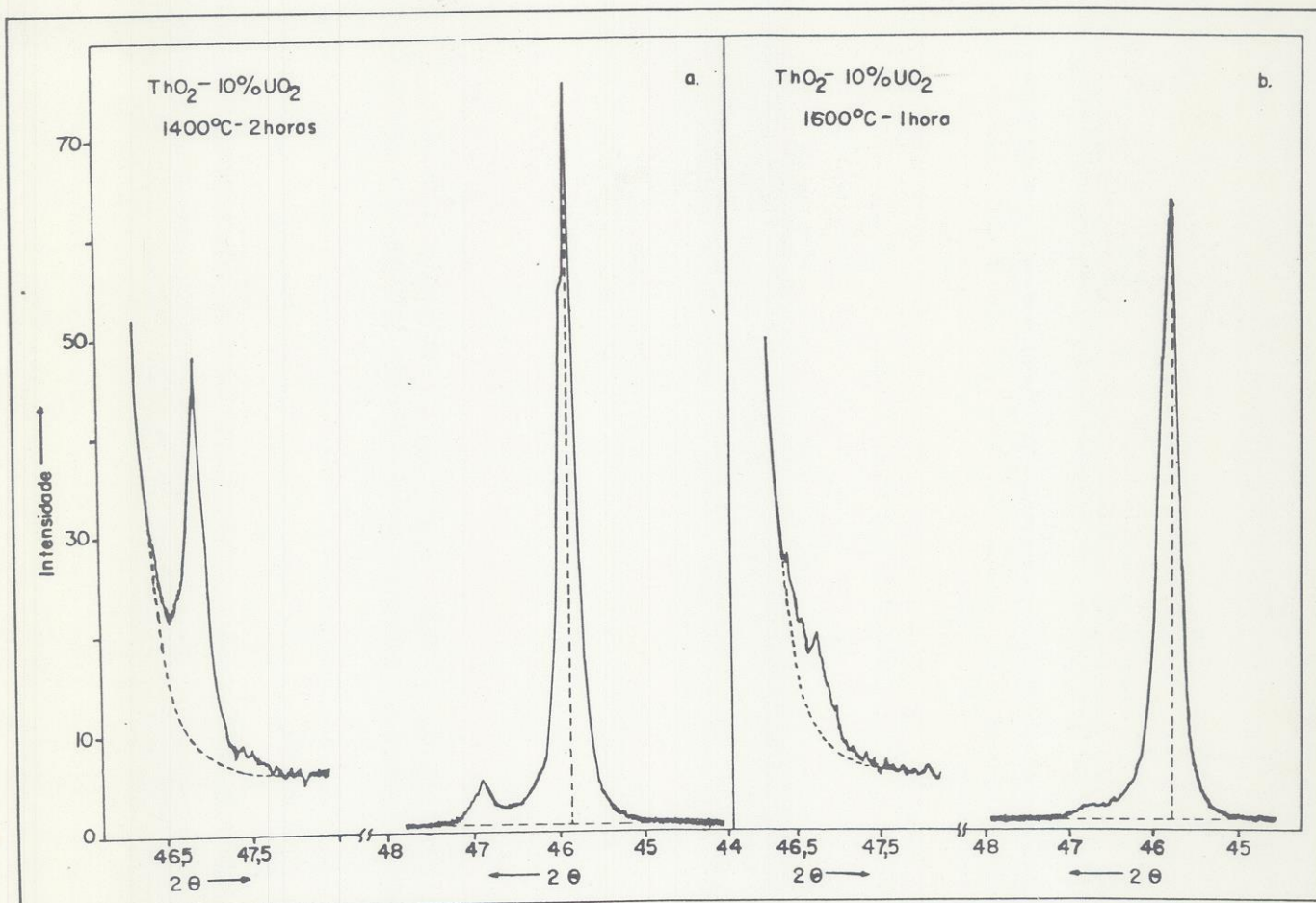


Figura 1 — Perfis de difração, para as reflexões (220), das pastilhas compostas pela mistura 6, sinterizadas a: (a) 1400°C por 2 horas e (b) 1600°C por 1 hora.

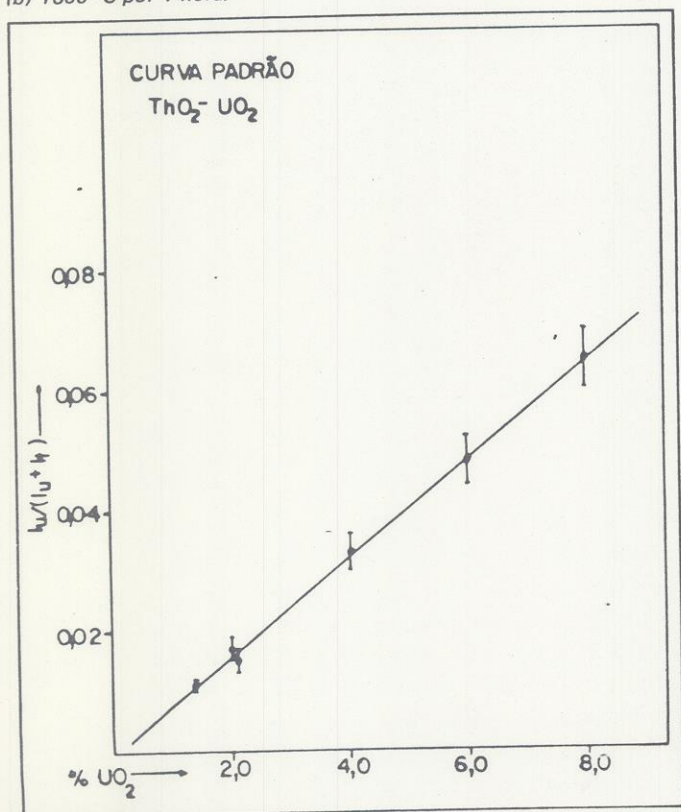


Figura 2 — Curva padrão para determinação de UO_2 .

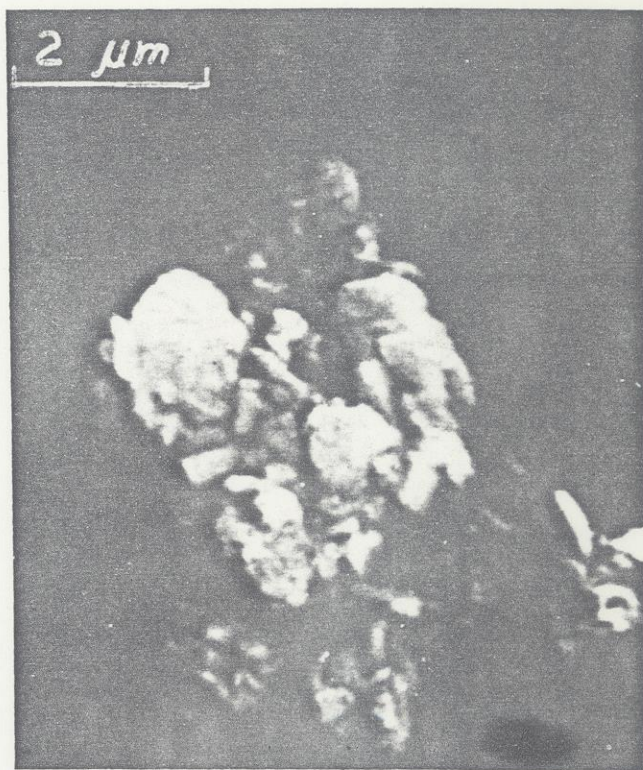


Figura 3 — Micrografia eletrônica do pó de ThO_2 obtido da calcinação do oxalato de tório a 500°C por 2 horas.

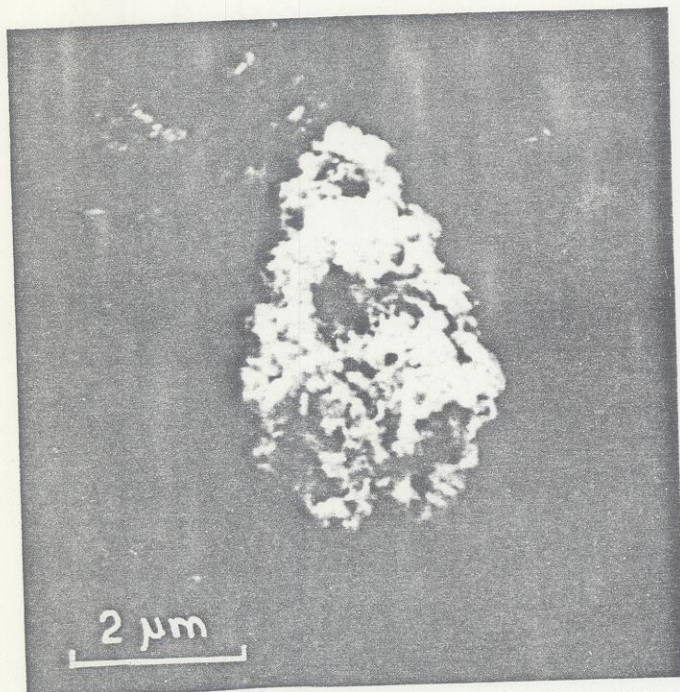


Figura 4 – Micrografia eletrônica do pó de U_3O_8 obtido de calcinação do DUA a $660^\circ C$ por 2 horas.

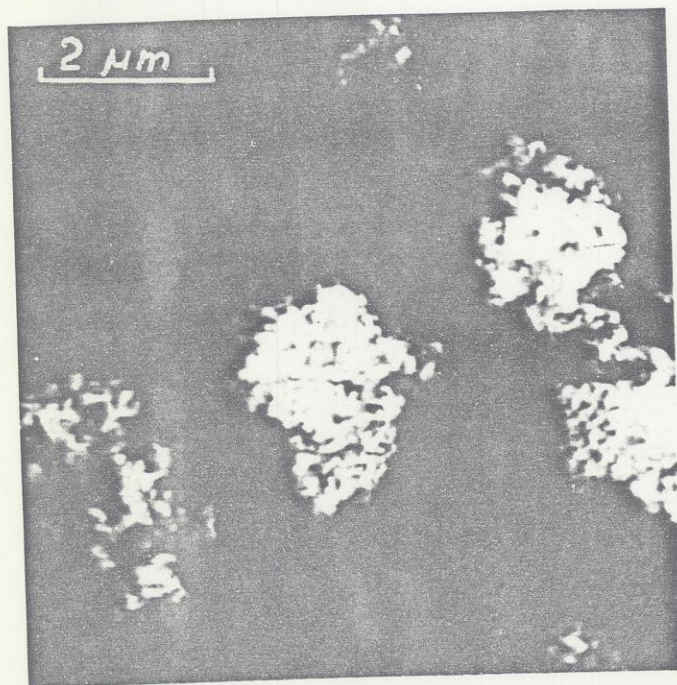


Figura 5 – Micrografia eletrônica do pó de U_3O_8 obtido da calcinação do DUA a $750^\circ C$ por 2 horas.

não indicando a presença de nenhuma outra fase cristalina. Apesar de não terem sido realizadas medidas quantitativas, pelo estreitamento dos picos observa-se que o tamanho dos cristalitos aumenta com a temperatura de calcinação e o UO_2 (ATCU) apresenta o maior tamanho de cristalitos. A diminuição da superfície específica e o aumento do tamanho de cristalitos caracterizam a diminuição da atividade dos pós. A Tabela II apresenta os valores de densidades e verde das pastilhas. O efeito do óxido de tório é predominante, desde que é o principal constituinte das misturas, sendo que a

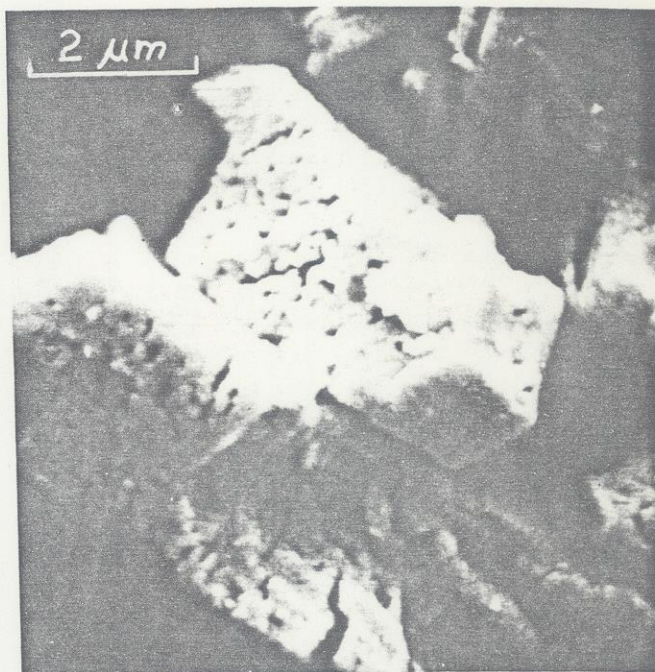


Figura 6 – Micrografia eletrônica do pó de UO_2 obtido da calcinação do ATCU a $750^\circ C$ por 2 horas.

TABELA I

RESULTADOS OBTIDOS PARA ALGUNS DOS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Material	Perda de Massa na Recalцинаção (%)	Densidades Aparentes (g/cm^3)			Área Específica (m^2/g)	Relação O/U
		Solta	Batida	Límite		
U_3O_8 (660)	0,67	0,57	0,86	1,14	1,83	-
U_3O_8 (750)	0,31	0,58	0,91	1,23	1,48	-
UO_2 (DUA)	-	-	-	-	1,28	2,15
UO_2 (ATCU)	-	-	-	-	0,32	2,04
ThO_2 (500)	1,34	1,15	1,84	2,19	5,95	-
ThO_2 (750)	0,21	1,34	1,94	2,35	3,74	-

densidade aumenta com a temperatura de calcinação. Isso é devido à densificação dos aglomerados.

A Figura 7 apresenta os resultados de densificação com o tempo, para a sinterização a $1.600^\circ C$, na forma de índice de sinterização (I_s), dado por:

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

onde D.A. é a densidade aparente do corpo sinterizado, D.V. é a densidade o verde e D.T. é a densidade teórica da solução sólida ($Th_{0,9}, U_{0,1}$) O_2 . Os números nos extremos das curvas representam a mistura correspondente. Observa-se que a densificação é inversamente proporcional à temperatura de calcinação com predominância da influência do ThO_2 . Assim, temos que apesar do aumento da densidade o verde

TABELA II
DENSIDADE A VERDE DAS PASTILHAS COMPACTADAS

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

das pastilhas, a diminuição da atividade dos pós tem um efeito mais importante na densidade final. Para as misturas 1, 5 e 6 as diferenças não são muito grandes, não aparecendo a influência de utilização de U₃O₈ na mistura 1.

Os resultados das medidas de densidade aparente das pastilhas compostas pelas misturas 1, 5, 6 e 7 são apresentados na Tabela III. Desses resultados, pode-se obter as curvas isotérmicas de variação da porosidade (ΔP) com o tempo. A Figura 8 mostra, como exemplo, a variação da porosidade

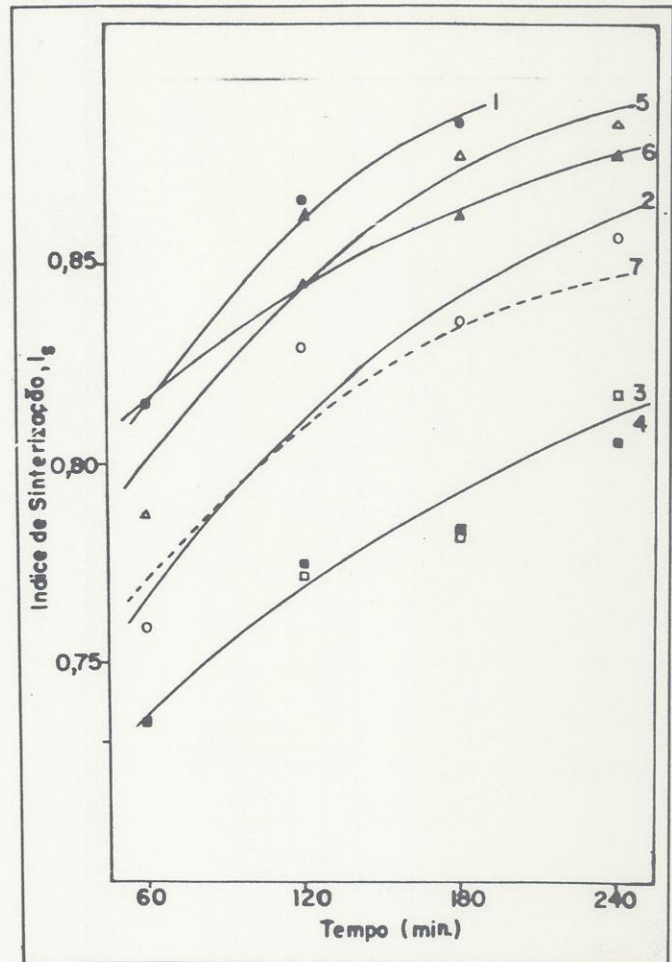


Figura 7 — Variação do índice de sinterização com o tempo, durante as sinterizações a 1600°C. Os números nas extremidades das curvas representam as diferentes misturas.

TABELA III
DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE DAS PASTILHAS SINTERIZADAS

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

com o logaritmo do tempo, para as pastilhas de misturas 1 e 5. Nessas curvas, o número de pontos experimentais é pequeno, no entanto, de uma maneira geral, grande parte dessas curvas, para todas as misturas, puderam ser aproximadas para linhas retas. Observa-se que as diferenças de incli-

nação entre as retas é pequena, mesmo entre as pastilhas de composições diferentes. A principal diferença no comportamento das misturas pode ser observada pela posição relativa das curvas isotérmicas. Na Figura 8, observa-se que a mistura 1 atinge densidades bem maiores que a mistura 5, para as

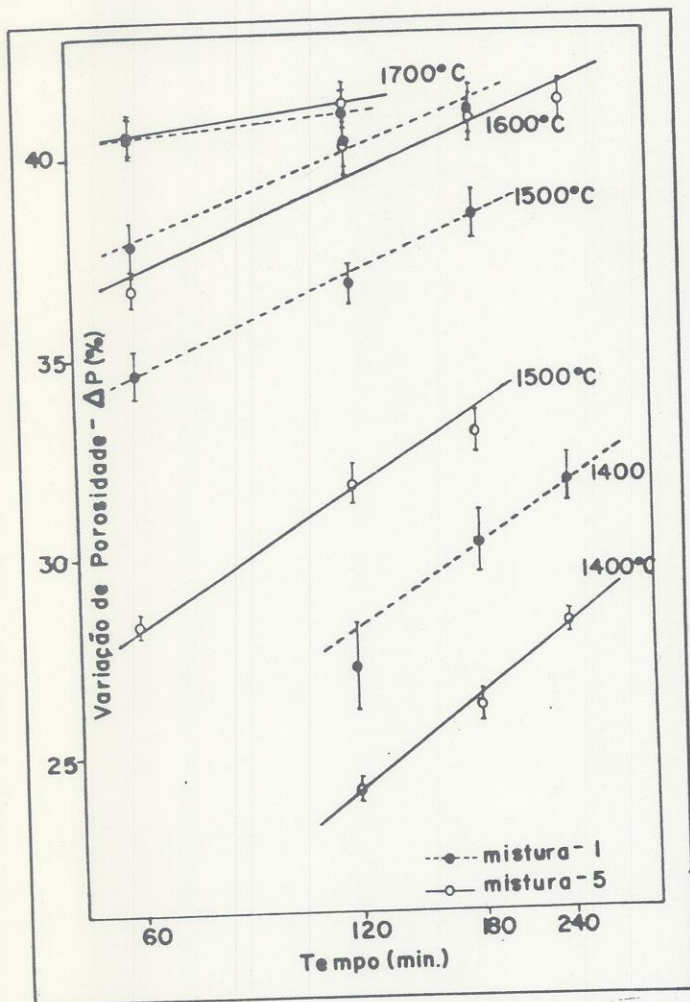


Figura 8 — Curvas isotérmicas da variação da porosidade com o logarítmo do tempo, para as sinterizações das pastilhas compostas pelas misturas 1 e 5.

menores temperaturas de sinterização. Entre as misturas 1 e 7 observa-se que o comportamento de ambas é bastante parecido, sendo que as curvas obtidas para a mistura 7 estão deslocadas para baixo por valor aproximadamente constante, em torno de 5%, o que é em grande parte devido à diferença na densidade-a verde, de aproximadamente 4,4%.

Na análise microestrutural das pastilhas, observa-se que todas aquelas sinterizadas a 1.400°C apresentam uma estrutura uniforme de grãos muito finos, tal que a microscopia óptica não possibilitou uma resolução suficiente para distingui-las. Para as pastilhas de misturas 5 e 6, a Figura 9 apresenta a variação do tamanho de grão com o tempo. Nessas pastilhas o tamanho de grão se apresenta bastante uniforme para toda a extensão de uma secção transversal das mesmas e o crescimento de grão ocorre de maneira normal (Figura 10). Uma diferença mais marcante entre os dois tipos de misturas é representado pelo maior tamanho de grão nas pastilhas de mistura 6, sendo que a 1.500°C atinge valores bem maiores que para a mistura 5. Isso pode ser comparado com as curvas isotérmicas de variação da porosidade, em que o comportamento é parecido. Além disso, observa-se que para a mistura 6, sinterizada a 1.700°C, o número de poros que ficam isolados no interior dos grãos é muito maior, indicando inclusi-

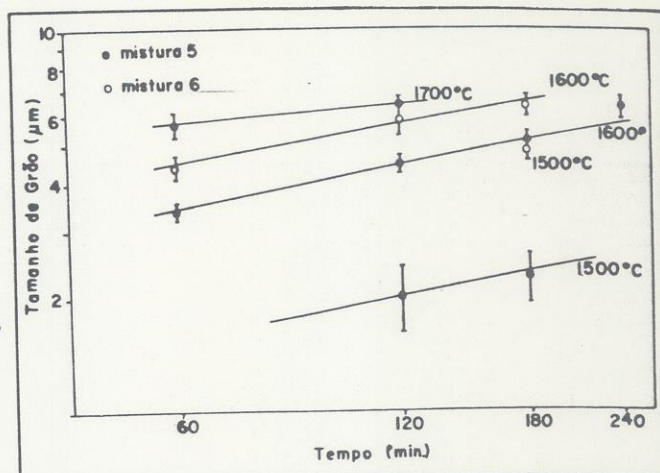


Figura 9 — Gráfico log-log do crescimento de grão com o tempo, durante as sinterizações isotérmicas.

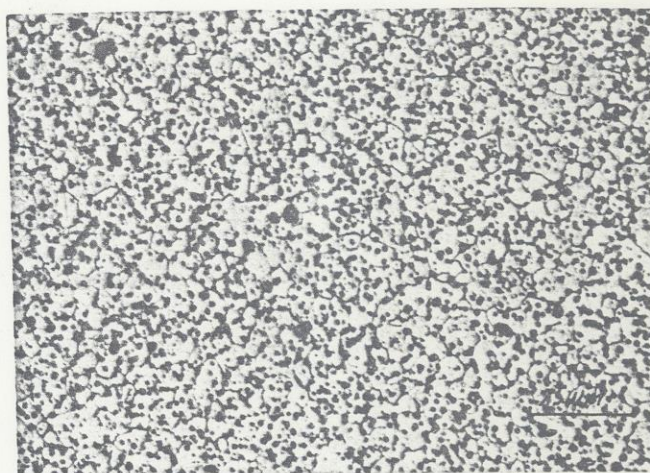


Figura 10a — Micrografia da pastilha constituída de mistura 5, sinterizada a 1600°C por 1 hora.



Figura 10b — Micrografia de pastilha constituída de mistura 5, sinterizada a 1700°C por 2 horas.

ve, um início de crescimento de grão secundário, o que deve levar a uma maior porosidade residual (Figura 11). Na Figura 9, como $\ln d$ versus $\ln t$ é representado por uma linha reta, uma lei de crescimento de grão dada por $d^n = A t$ deve

ser válida. Os valores de n calculados para as curvas de 1.600°C são:

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

e

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

o que está em bom acordo com a equação II.

Nas pastilhas de mistura 1, sinterizada a 1.500°C (Figura 12),

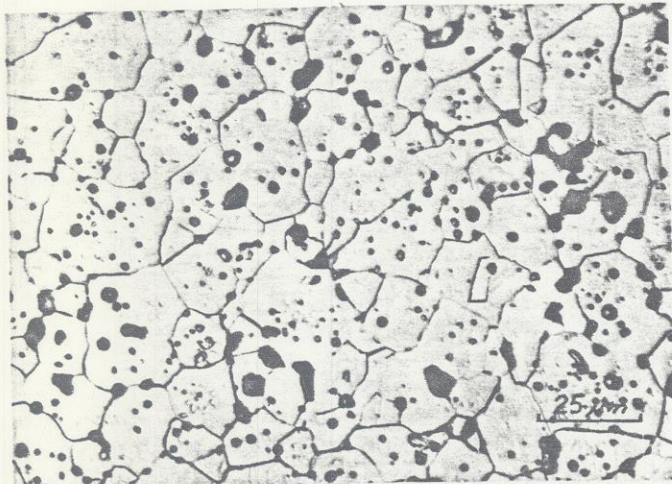


Figura 11 — Micrografia da pastilha constituída de mistura 6, sinterizada a 1700°C por 2 horas.



Figura 12a — Micrografia de uma posição central da pastilha constituída de mistura 1, sinterizada a 1500°C por 1 hora.

observa-se grãos exageradamente grandes na região central. O tamanho dos grãos diminui através de uma região intermediária estreita e na lateral a estrutura é parecida com aquela observada nas pastilhas sinterizadas a 1.400°C . Para pastilhas sinterizadas a temperaturas maiores, observa-se um crescimento de grão normal e uniforme em toda a extensão da secção transversal. O crescimento de grão exagerado no centro das pastilhas sinterizadas a 1.500°C pode ser explicado da seguinte maneira: a) o U_3O_8 presente na mistura deve ser reduzido para UO_2 durante a sinterização, no entanto, a saída de oxigênio é dificultada nas pastilhas compactadas; b) a 1.500°C , sua presença no centro da mesma, tem forte influência aumentando a velocidade de sinterização e promovendo o crescimento de grão nessa região; c) a 1.400°C

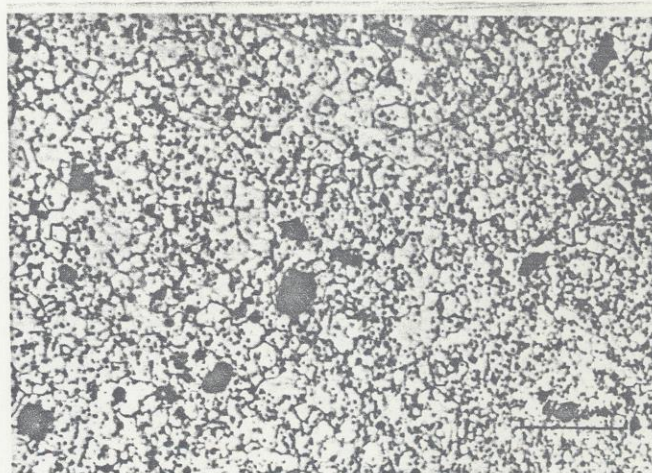


Figura 12b — Micrografia de uma posição intermediária, da mesma pastilha da figura anterior.

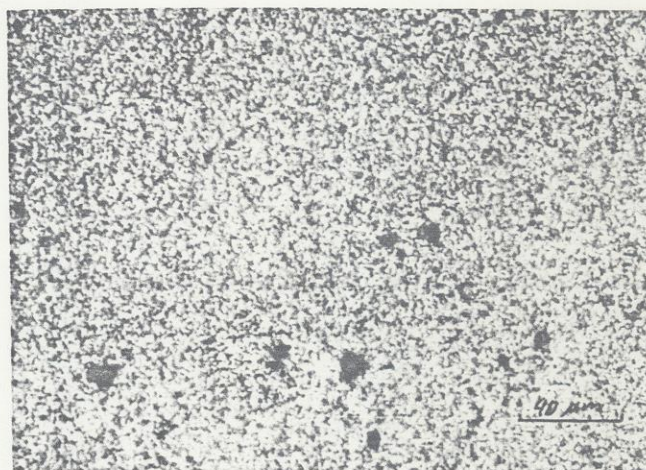


Figura 12c — Micrografia de uma posição lateral da mesma pastilha da figura anterior.

e velocidade de liberação de oxigênio deve ser menor, no entanto, o crescimento de grão não ocorre por essa temperatura não ser suficientemente alta; d) por outro lado, a 1.600°C a liberação de oxigênio pode ser tão rápida que este não permanece na pastilha por tempo suficiente para influenciar no crescimento de grão. Assim, é de se esperar que, se a velocidade de aquecimento fosse menor, esse efeito não seria observado.

Para as pastilhas de mistura 7, sinterizadas a 1.500°C , observa-se apenas pequenas regiões, em seus centros, onde aparecem grãos maiores, no entanto, o efeito do U_3O_8 é muito menor. Isso pode ser explicado pela menor quantidade de U_3O_8 nessa mistura.

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

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

onde a e b são constantes e podem ser calculadas das curvas isotérmicas, pelo método de regressão linear. Essa equação é

do mesmo tipo da equação cinética de Coble (equação III), que pode ser aplicada admitindo $d^3 = At$, como encontrado para as misturas 5 e 6. Das equações III e V, temos que:

$$\frac{dP}{dt} \times T = \frac{b}{t} \times T = K'' N \frac{D \gamma \Omega}{A k} \frac{1}{t} \quad (VI)$$

Do lado direito dessa equação D e A são termicamente ativados de modo que podemos escrever uma equação do tipo Arrhenius:

$$\frac{dP}{dt} \times T = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (VII)$$

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

Para o cálculo de Q, devemos ter valores de dP/dt para uma porosidade constante. Isso pode ser obtido através das equações V e VI tendo calculado os valores de a e b. A Tabela IV apresenta os valores de $(dP/dt) T$ calculados para 7 e 10% de porosidade. A Figura 13 mostra um gráfico de logaritmo de $(dP/dt) T$ versus $1/T$, para a mistura 1. A inclinação das curvas desse tipo é igual a $-Q/R$ e pode ser calculada por regressão linear. A Tabela V apresenta os valores de Q para as diferentes misturas.

TABELA IV

VALORES DE $(dP/dt) \times T$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO, CALCULADOS PARA 7 E 10% DE POROSIDADE

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

TABELA V

Energias de ativação aparente para sinterização, calculadas para 7 e 10% de porosidade

Mistura nº	1	5	6	7
Q (P = 7%) (Kcal/mol)	53,4 ± 0,04	60,0 ± 4,0	51,4 ± 8,9	64,9 ± 1,6
Q (P = 10%) (Kcal/mol)	67,1 ± 3,0	75,5 ± 10,1	62,8 ± 5,4	59,0 ± 6,2

Devido ao pequeno número de pontos experimentais obtidos para cada uma das misturas, os cálculos acima estão sujeitos a erros consideráveis. Isso pode ser visto pelas grandes diferenças entre os valores de Q calculados para porosidades dife-

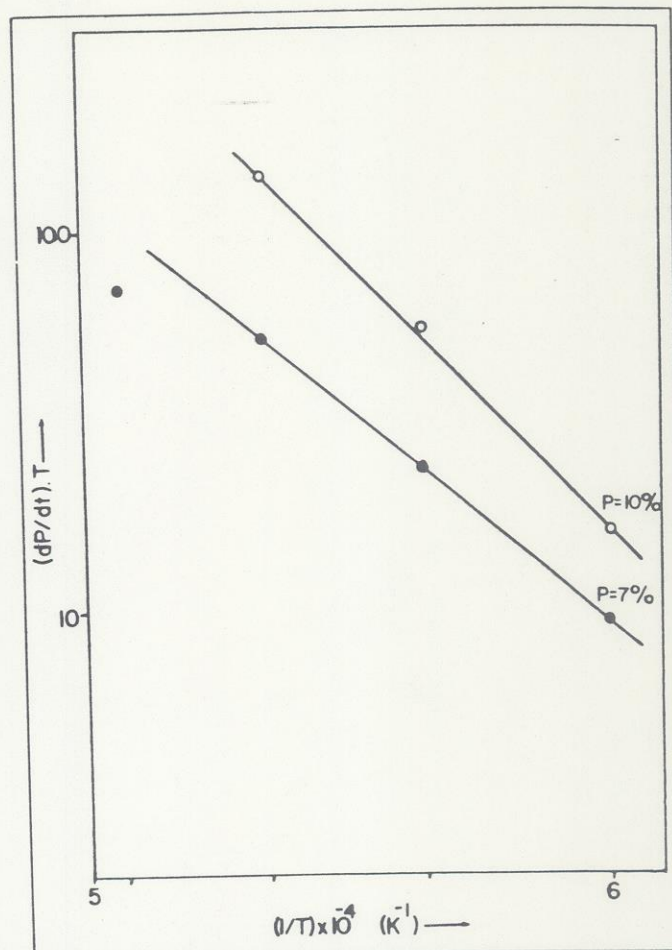


Figura 13 - Log $(dP/dt) T$ versus $1/T$, calculado para 7 e 10 por cento de porosidade, para as pastilhas compostas pela mistura 1.

rentes, o que provavelmente é devido as extrapolações das curvas isotérmicas. Segundo o modelo de Coble, e concordância dos resultados de densificação com a equação 3, indica a atuação do mecanismo de transporte por difusão pelo reticulados. No entanto, a difusão por contorno de grão também pode estar contribuindo para a densificação. Na análise microestrutural, para as pastilhas de maiores densidades, o número de poros fechados, no interior dos grãos, já é grande, mas os dados de densificação não permitem a identificação de uma mudança na cinética desinterização. Apesar dessas considerações, os valores obtidos para Q, em torno de 60kcal/mol, não apresentam grandes discrepâncias comparados com valores encontrados na literatura. Furuya⁽⁸⁾ encontrou 76,4kcal/mol para difusão de urânio em ThO_2 e 85,9kcal/mol para difusão de urânio em $(Th_{0,5}, U_{0,5})O_2$, pela técnica de traçador.

Da difratometria de raio-X das pastilhas sinterizadas, pôde-se determinar a porcentagem de solução sólida (% S.S) formada durante a sinterização. Os resultados são apresentados na Tabela 6. Deve ser lembrado que esses valores estão sujeitos a várias aproximações que introduzem alguns erros sistemáticos. Os difratogramas das pastilhas sinterizadas mostram uma variação na posição do pico menor, indicando que este não corresponde ao UO_2 puro, mas sim a uma solução sólida de alto teor de UO_2 , sendo que esse teor vai diminuindo

TABELA VI

PORCENTAGEM DE SOLUÇÃO SÓLIDA FORMADA PELAS PASTILHAS COMPOSTAS PELAS VÁRIAS MISTURAS

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

com o aumento da temperatura e tempo de sinterização. Para as pastilhas de misturas contendo U_3O_8 , após a sinterização, observa-se que todo o U_3O_8 ou foi consumido para formar solução sólida ou é reduzida para UO_2 , formando também solução sólida de alto teor de UO_2 . Isso ocorre mesmo para os menores tempos e temperatura de sinterização.

Na Tabela VI, observa-se que em todos os casos, o processo de formação de solução sólida se completou em tempos menores que aqueles necessários para atingir o último estágio de sinterização. As misturas 1 e 5 formam grandes quantidades de solução sólida mesmo com os menores tempos e temperaturas de sinterização, enquanto nas misturas 6 e 7 a formação ocorre com maior dificuldade. Isso está diretamente relacionado com os tamanhos de partículas e com a atividade dos pós. As duas primeiras misturas são constituídas dos pós de maior atividade. A mistura 6 é constituída pelo óxido de tório de maior atividade, mas o UO_2 (ATCU) é constituído de partículas com área específica muito baixa. Como a formação de solução sólida depende da interdifusão de ambos os componentes, a presença de UO_2 (ATCU) é que deve controlar o processo. A mistura 7, antes da sinterização já apresenta uma certa quantidade de solução sólida formada. Por difração de raio-X, encontrou-se que nessa mistura, 43,4% S. S. foi formada durante a calcinação a 700°C . No entanto, essa calcinação a temperatura maior, foi suficiente para diminuir a atividade do pó, de modo a prejudicar o processo de formação de solução sólida durante a sinterização.

Para a mistura 6, a Figura 14 mostra as curvas isotérmicas de % S.S. em função do tempo. Vamos analisar esses resultados através do método derivado por Jander, considerando a reação entre partículas esféricas. Assim, devemos aplicar a equação:

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

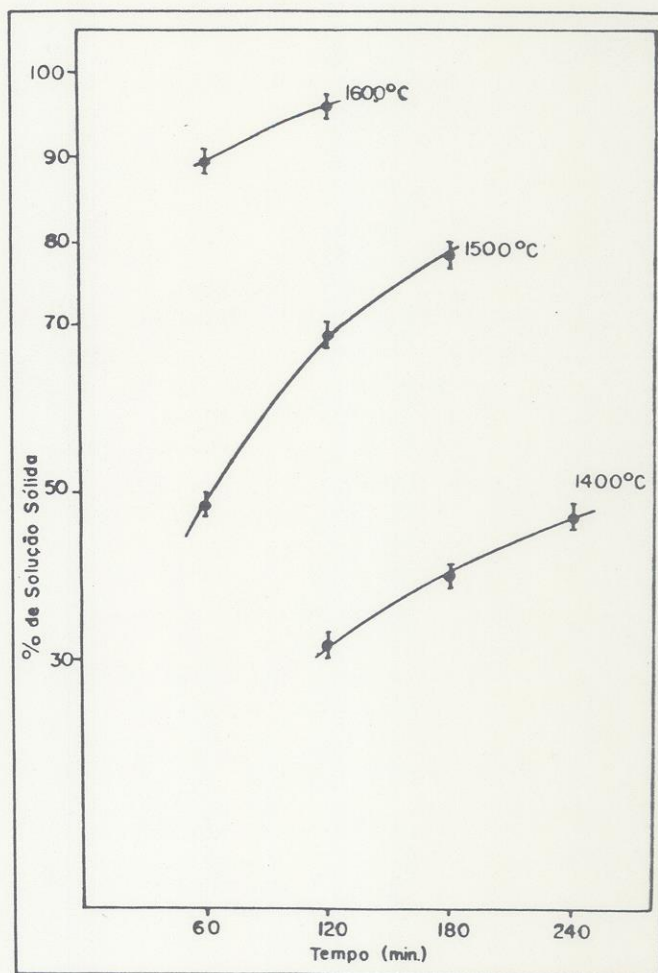


Figura 14 - Curvas isotérmicas de variação da porcentagem de solução sólida com o tempo, na sinterização das pastilhas compostas pela mistura 6.

onde α é a fração volumétrica de solução sólida formada. O valor de K para cada temperatura pode ser calculado por regressão linear. Temos:

$$\begin{aligned} T = 1.400^\circ\text{C} & \quad K = 1,9 \times 10^{-4} & \quad r^2 = 0,9950 \\ T = 1.500^\circ\text{C} & \quad K = 10,11 \times 10^{-4} & \quad r^2 = 0,9986 \\ T = 1.600^\circ\text{C} & \quad K = 26,0 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

onde r^2 é o coeficiente de determinação. Como K é proporcional aos coeficientes de difusão (D), considerando o tamanho das partículas (r) constante, podemos escrever uma equação do tipo de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{IX})$$

onde Q é a energia de ativação para a formação de solução sólida. Por regressão linear temos:

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

Esse valor é bem próximo dos valores obtidos por Furuya, citados acima. No entanto, deve ser lembrado que a aplicação do método de Jander é restrita, desde que considera partículas esféricas de tamanho uniforme e constante.

CONCLUSÕES

a) Com a maior temperatura de calcinação do óxido de tório, a conseqüente diminuição de sua atividade tem um efeito mais importante sobre a densidade final que o aumento da densidade a verde.

b) Nas sinterizações das pastilhas contendo U_3O_8 , e $1.500^\circ C$, com alta velocidade de aquecimento, a presença de oxigênio tem forte efeito sobre o processo, produzindo um crescimento de grão exagerado. No entanto, se for utilizada uma velocidade de aquecimento menor, o U_3O_8 deve ser reduzido para UO_2 antes do início do crescimento de grão, podendo-se esperar, para essas pastilhas, um comportamento similar àquela das pastilhas contendo UO_2 , como ocorre para as pastilhas sinterizadas a $1.600^\circ C$. Assim, nas sinterizações feitas em argônio, e utilização de U_3O_8 para a produção de pastilhas de $(Th_{0,9}, U_{0,1})O_2$ deve resultar em propriedade parecidas àquelas produzidas de misturas com UO_2 , tanto em termos de densidade quanto de microestrutura.

c) As pastilhas contendo UO_2 (ATCU) apresentam maiores tamanhos de grãos que aquela contendo UO_2 (DUA), sendo que a altas densidades, grande quantidade de poros se encon-

tram isolados no interior dos grãos. Por outro lado, nas pastilhas contendo UO_2 (DUA) a maior parte dos poros se encontram nos contornos de grãos. Assim, pode-se esperar que as primeiras apresentem uma porosidade residual maior que as segundas, enquanto estas devem necessitar de maior tempo de sinterização, a mesma temperatura, para atingir a estabilidade dimensional.

d) O modelo de Coble se aplicou, com uma aproximação razoavelmente boa. Os valores calculados de energia de ativação aparente para a sinterização, não apresentaram diferenças significativas com respeito aos diferentes tipos de misturas, sendo a média igual a 62 ± 8 kcal/mol.

e) O processo de formação de solução sólida se completou em tempos mais curtos que aqueles necessários para uma boa densificação. Além disso, o processo se mostrou fortemente dependente da atividade dos pós e para a mistura 6, pôde-se calcular a energia de ativação para a formação de solução sólida, sendo esta igual a $81,5 \pm 10$ kcal/mol. A calcinação da mistura de sais a $700^\circ C$, apesar de produzir uma certa quantidade de solução sólida, foi também responsável pela diminuição da atividade do pó, prejudicando a formação de solução sólida durante a sinterização e diminuindo sua sinterabilidade.

Referências

1. Freshley, M. D. — Irradiation-induced densification of UO_2 pellet fuel. *J. nucl. Mater.*, 62: 138, 1976. —
2. Assmann, H. & Stehle, H. — Densification modelling of UO_2 . *Atomwirtschaft*, 21: 239-41, 1976. —
3. Turnbull, J. A. — The relation between microstructure and the release of unstable fission products during high temperature irradiation of uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 71: 238-48, 1978. —
4. Coble, R. L. — Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. *J. appl. Phys.*, 32: 787-92, 1961. —
5. Beere, W. — The second stage sintering kinetics of metallic particles. *Acta Met.*, 23: 139-45, 1975.
6. Kingery, W. D. & François, B. — Grain growth in porous compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48: 546-7, 1965. —
7. Tomasi, R.; Imakuma, K. & Freitas, C. T. — Aplicação de difratometria de raio-X no estudo da formação de solução sólida ThO_2-UO_2 . In: Anais do 3º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Rio de Janeiro, dezembro de 1978.
8. Furuya, H. — Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in ThO_2 and ThO_2-UO_2 solid solution. *J. nucl. Mater.*, 26: 123-28, 1968. —