

**NOTA PRELIMINAR SÔBRE A CARACTERIZAÇÃO DE UO_2 PARA A
FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS**

*ISAIO NISHIOKA
RICARDO PEDRO DE ANTUNES BUENO
JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI*

PUBLICAÇÃO IEA N.º 194
Novembro — 1969

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

NOTA PRELIMINAR SÔBRE A CARACTERIZAÇÃO DE UO₂ PARA A
FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS*

Isão Nishioka
Ricardo Pedro de Antunes Bueno
José Deodoro Trani Capocchi

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

Publicação IEA Nº 194

Novembro - 1969

* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", Vol. 25, Nº 143, outubro, p.733-739, 1969.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

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

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrao

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

NOTA PRELIMINAR SÔBRE A CARACTERIZAÇÃO DE UO_2 PARA A FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS ⁽¹⁾

ISAÓ NISHIOKA ⁽²⁾

RICARDO PEDRO DE ANTUNES BUENO ⁽²⁾

JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI ⁽³⁾

RESUMO

Tendo em vista o interesse que os combustíveis nucleares à base de UO_2 apresentam e considerando que os processos tecnológicos para a fabricação dos mesmos, no que se refere às operações de calcinação, redução e compactação do pó, estão dominados, é objeto de estudo, presentemente, a caracterização do UO_2 para a determinação da sinterabilidade de óxidos obtidos diferentemente. São descritos os procedimentos experimentais adotados na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo para a preparação de amostras de $UO_2 + x$, a partir de diuranato de amônio nuclearmente puro preparado na Divisão de Engenharia Química, por métodos diferentes. Após uma consideração sobre os ensaios físico-químicos de caracterização do dióxido de urânio, são apresentados e discutidos os resultados de ensaios de análise térmica diferencial, análise química para determinação da relação O/U do $UO_2 + x$ e medidas de superfície específica dos pós.

1. INTRODUÇÃO

A produção industrial e a comercialização do UO_2 são acontecimentos posteriores à II Guerra Mundial. Até 1940 os óxidos de urânio eram empregados somente como pigmentos na indústria cerâmica, sendo obtidos em escala de laboratório.

Os esforços realizados no final da década dos anos trinta e no início da de 1940, com o objetivo precípua de demonstrar experimentalmente a viabilidade da fissão nuclear controlada, motivaram o interesse pelo UO_2 como fonte de urânio. O primeiro reticulado exponencial construído por Fermi em 1941 empregou 7 t de UO_2 natural, colocadas em uma estrutura cúbica de 2,44 m de aresta, em grafita. Posteriormente, 40 t de UO_2 e de U_3O_8 foram socadas no reticulado do reator histórico, construído na Universidade de Chicago e que, aos 2 de dezembro de 1942 manteve, pela primeira vez, uma reação nuclear em cadeia auto-sustentada ⁽¹⁾.

A produção de UO_2 nuclearmente puro, isto é, isento de impurezas com altas secções de choque de absorção de neutrons, bem como o enriquecimento do urânio natural em seu isótopo U-235, passou a ser incrementada. Outrossim, as determinações das propriedades físicas, químicas

e nucleares do UO_2 passaram a ser sistematicamente investigadas.

Presentemente, o uso de UO_2 como combustível nuclear é largamente adotado. A tabela I resume as aplicações de UO_2 em diversos tipos de reatores de potência.

Os reatores do tipo água pesada/urânio natural (na forma de UO_2), desenvolvidos inicialmente no Canadá, mereceram a atenção de todos os países com programas de reatores para produção de energia elétrica. Assim, de 1962 a 1966 entraram em funcionamento seis centrais termo-nucleares desse tipo (duas no Canadá, as restantes nos EE.UU., na Suécia, na República Federal Alemã e na França). Se, por um lado, esses reatores requerem água pesada, relativamente cara, por outro, podem ser carregados com urânio natural, dadas as características de moderação do D_2O . Além disso, tais reatores são muito versáteis quando ao tipo de arranjo para o arrefecimento térmico do núcleo, podendo ser refrigerados por água pesada, fervente ou pressurizada, a gás ou por fluido orgânico. A experiência operacional dessas centrais é, ainda relativamente limitada, diante dos dados acumulados no decorrer dos anos de funcionamento de outros reatores tidos como definitivamente provados. Contudo, dada à semelhança tecnológica existente entre estes reatores e os que usam água leve (do tipo PWR e do tipo BWR) aceitam-se, também, os primeiros como provados ⁽²⁾.

A opção pelos reatores que usam urânio natural seguida, a longo prazo, pela adoção do ciclo plutônio-tório é, sem dúvida, a mais indicada para o País ⁽²⁾. Assim, o estabelecimento de tecnologia nacional para a produção de combustíveis nucleares com o dióxido de urânio reveste-se de grande importância.

(1) Contribuição Técnica n.º 825. Apresentada ao XXIV Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, São Paulo SP; julho, 1969.

(2) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.

(3) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista e Nuclear; Divisão de Metalurgia Nuclear; Instituto de Energia Atômica; São Paulo SP.

TABELA I — Características de reatores de potência que utilizam UO_2

tipo	arrefecedor	moderador	combustível	revestimento
PWR	H_2O	H_2O	pastilhas sinterizadas - baixo enriquecimento - barras	aço inoxidável liga de zircônio
PWR	H_2O	H_2O	pastilhas sinterizadas - solução sólida ThO_2-UO_2 - alto enriquecimento - barras	aço inoxidável
PWR	H_2O	H_2O	briquetes sinterizados - solução sólida ZrO_2-UO_2 - alto enriquecimento - placas	liga de zircônio
PWR	H_2O	H_2O	cermets UO_2 -aço inoxidável - alto enriquecimento - placas	aço inoxidável
PWR	D_2O	D_2O	pastilhas sinterizadas - UO_2 natural ou levemente enriquecido - barras	liga de zircônio
BWR	H_2O	H_2O	pastilhas sinterizadas - baixo enriquecimento - barras	liga de zircônio
BWR	H_2O	H_2O	cermets UO_2 -aço inoxidável - alto enriquecimento - placas	aço inoxidável
BWR	H_2O	H_2O	pastilhas sinterizadas - solução sólida ThO_2-UO_2 - alto enriquecimento - barras	aço inoxidável
BWR	D_2O	D_2O	pastilhas sinterizadas - UO_2 natural - barras	liga de alumínio
GCR	He	C	pastilhas anulares sinterizadas - leve enriquecimento	aço inoxidável

PWR - "Pressurized Water Reactor" BWR - "Boiling Water Reactor" GCR - Gaz Cooled Reactor"

A Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA tem realizado uma série de pesquisas sobre a produção de pastilhas de UO_2 , concentrando-se sobre detalhes tecnológicos básicos relacionados com os processos de redução, de compactação e de sinterização do UO_2 (3-9). Inicia-se agora uma nova fase de estudos experimentais sobre a caracterização de materiais nucleares, visando o estabelecimento de métodos de controle de qualidade que possam ser aplicados à Divisão processar, com inteira segurança, o material nuclearmente puro produzido pela Divisão de Engenharia Química do IEA.

A caracterização do UO_2 compreende a determinação do conjunto de propriedades físicas e químicas que o material apresenta, adquiridas conforme os métodos de preparação do óxido e interferentes com as características de compactabilidade e de sinterabilidade de pastilhas para combustíveis nucleares.

Segundo Clayton (10), as propriedades físicas que caracterizam o UO_2 são: densidade, microestrutura, propriedades de superfície (principalmente superfície específica), tamanho, forma e distribuição dos cristais e propriedades óticas. As características químicas são: desvio da composição estequiométrica, resistência à oxidação e reatividade química.

A presente contribuição técnica objetiva relatar e comentar alguns ensaios de caracterização efetuados com pós de dióxido de urânio, obtidos de fontes diferentes e por vias diversas, enfatizando os resultados dos ensaios e sua implicação no controle e na previsão dos resultados de sinterização.

2. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Embora a caracterização do UO_2 necessite das informações fornecidas por todos os ensaios anteriormente citados, ressalte-se a importância

dos seguintes: análise térmica diferencial (ATD), medida de superfície específica e determinação da relação O/U. Tais ensaios são os mais significativos quanto à descrição do comportamento do material durante as diversas fases de obtenção do óxido, como também no que diz respeito ao seu desempenho como combustível nuclear.

Análise térmica diferencial — Quando se aquece uma substância, ocorrem alterações termodinâmicas provocadas por reações endotérmicas ou exotérmicas. Estas reações correspondem a mudanças de fase e/ou de composição, acompanhadas ou não de variação de massa. A análise térmica diferencial baseia-se nessas alterações termodinâmicas, que são detectadas através de um termômetro diferencial. As curvas de ATD (diferença de temperaturas em mV \times temperatura em $^{\circ}C$) são, pois, registros das reações que se verificam durante o aquecimento de uma temperatura a outra.

Pesquisadores do assunto (11-16) têm constatado a existência de dois picos exotérmicos na ATD do UO_2 , referentes aos estágios: UO_2 a U_3O_7 e U_3O_7 a U_3O_8 . Entretanto, no termograma de dióxido de urânio, há fatores que influem na forma dos dois picos referidos, tais como: velocidade de aquecimento, relação O/U inicial, granulometria e superfície específica, motivo pelo qual, para a reprodutibilidade do ensaio, é necessário mantê-los constantes. Verifica-se apenas um pico exotérmico quando a superfície específica é menor do que $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$, sem formação aparente de U_3O_7 (17).

Sob o ponto de vista da sinterabilidade, conforme Taylor (16), pós tipicamente sinterizáveis mostram o pico de $UO_2 - U_3O_7$ entre $150^{\circ}C$ e $180^{\circ}C$. Este comportamento é característico de pós reduzidos a baixa temperatura, a partir de dióxido de amônio de cristalização fina. A tempera-

turas de pico progressivamente maiores do que 180°C, os pós tornam-se menos sinterizáveis. Chalder e outros ⁽¹⁴⁾ observaram pela ATD que o 1.º estágio (UO₂ - U₃O₇) ocorre a uma temperatura que é marcadamente dependente do tamanho de partícula, enquanto o mesmo não se dá para o 2.º estágio (U₃O₇ - U₃O₈). Assim, não as temperaturas dos picos, mas a diferença entre elas é que permite a melhor avaliação da sinterabilidade dos óxidos. Altas porcentagens da densidade teórica estão, portanto, correlacionadas a intervalos de separação dos picos da ATD entre 150°C a 200°C.

Superfície específica — Os pós de UO₂ apresentam valores diferentes de superfície específica, segundo o processo adotado para a redução do óxido e as condições de precipitação do sal nuclearmente puro que lhe dá origem. Assim, a medida da superfície específica deve permitir um controle sobre os processos de precipitação química do diuranato de amônio e de redução do mesmo a UO₂. A sinterabilidade dos pós pode, também, ser prevista pelos valores encontrados nas determinações de superfície específica. A medida da superfície específica dos pós de UO₂ é geralmente feita por método de absorção gasosa (método BET: BRUNAUER-EMMETT-TELLER) ou por variante do processo convencional.

Stenquist e outros ⁽¹⁸⁾, investigando a correlação entre características superficiais de UO₂ e comportamento no processo de sinterização, concluíram que a sinterabilidade aumenta com a relação superfície específica/diâmetro médio e, assim, pós com superfície específica mais alta tendem a apresentar maior sinterabilidade do que os de mais baixa e pós com menores diâmetros médios de partícula têm maior sinterabilidade do que os de maiores.

É de constatação experimental ⁽¹⁴⁾ que as densidades superiores a 10,44 g/cm³ (95% da densidade teórica) são atingidas quando a superfície específica dos pós de UO₂ está compreendida entre 5 e 8 m²/g.

Relação O/U — Sabe-se que o dióxido de urânio não é uma substância estável ao ar, transformando-se, com o tempo, mesmo à temperatura ambiente, em óxidos superiores do tipo UO_{2+x}. Isto traz, como consequência, a necessidade de se fazer um controle rígido da relação O/U do óxido, na fabricação do combustível, face às implicações que a mesma acarreta no comportamento de sinterização e na condutibilidade térmica do óxido.

Murray e Williams ⁽¹⁹⁾ notaram um efeito mais sensível do desvio da estequiometria sobre a densidade do sinterizado, na faixa de valores de O/U compreendidos entre 2,00 e 2,06, enquanto que para valores superiores o incremento na densidade diminui. Williams e outros ⁽¹⁰⁾ veri-

ficaram, experimentalmente, que para se obter uma dada densidade, a temperatura requerida para sinterização de UO_{2,00} foi 400°C maior do que para a do UO_{2,08}.

Se de um lado a não-estequiometria favorece a sinterização, por outro ela reduz a condutibilidade térmica, prejudicando o desempenho do produto como combustível. Duckworth ⁽²¹⁾ observa que, se admitida a condutibilidade térmica do UO_{2,00} como sendo de 100%, os valores correspondentes para óxidos com relações O/U de 2,08 e 2,16 serão, respectivamente, 67% e 38%. A influência da não-estequiometria sobre a sinterabilidade e condutibilidade térmica reside no fato de que o aumento da relação O/U dá origem a defeitos de reticulado. Estes defeitos, se de um lado vêm a favorecer os mecanismos de sinterização ^(20, 22, 23), por outro diminuem a condutibilidade térmica ⁽²⁴⁾.

A escolha do intervalo ótimo da relação O/U, tal que satisfaça a sinterabilidade do óxido e a condutibilidade térmica do produto final, é dependente das condições da operação de sinterização, uma vez que estas provocam variação de estequiometria do óxido. Por exemplo, sinterizações de óxidos com relação O/U inicial de 2,24, por 2 horas, em argônio a 1410°C; sob vácuo a 1410°C e em hidrogênio seco a 1460°C conduziram a relações O/U finais, respectivamente, de 2,14; 2,06 e 2,01 ⁽²⁰⁾.

A utilização de uma alta relação O/U, entretanto, influencia adversamente na densificação por ocorrer, durante a sinterização do óxido não-estequiométrico, processos de decomposição e de volatilização que acarretam perdas de oxigênio e urânio ^(19, 20). Por exemplo, sinterizações a vácuo, por 2 horas, de pastilhas com a mesma densidade a verde (4,6 g/cm³) conduziram a densidades finais de 10,3 e 9,5 g/cm³, quando as relações O/U iniciais eram de 2,08 e 2,33 respectivamente ⁽²⁰⁾.

Consideram os autores, com base em informações de literatura que, óxidos com valores da relação O/U compreendidos entre 2,06 e 2,16, poderão conduzir a pastilhas de alta densidade e boa condutibilidade térmica.

Pode-se, finalmente, correlacionar O/U com o tamanho de partícula e com a superfície específica do óxido recém-reduzido. Óxidos constituídos de partículas de pequeno diâmetro médio tendem a atingir alta relação O/U, quando expostos ao ar. Por exemplo, um material cujas partículas têm diâmetro médio de 1 μ, depois de exposto ao ar por duas semanas, tornar-se-á UO_{2,20}, enquanto que, com partículas de 50-100 μ de diâmetro médio, transformar-se-á em UO_{2,03} ou UO_{2,04}, para o mesmo tempo de exposição ⁽¹⁴⁾. Pós extremamente finos oxidam-se-ão, pirofôricamente, para U₃O₈, quando expostos ao ar, mesmo à temperatura ambiente.

TABELA II — Dados técnicos da precipitação do diuranato de amônio produzido na Usina Piloto da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica

material	conc. U (g/l)	pH		vazão (l/min)	tempo de precipitação com NH ₃ (min)	temperatura de operação (°C)	EDTA s/ U (%)
		inicial	final				
DUAS-5	65	10,0	6,0	3,05	130	58-60	0,5
DUAN-5	33	1,95	8,2	(*)	23	40-60	0,5

(*) volume empregado: 600 litros.

⊙ Análogamente, pode-se correlacionar o desvio da estequiometria do dióxido de urânio com a superfície específica do pó recém-reduzido. Bel e Carteret⁽²⁵⁾ afirmam que é possível se prever a relação O/U em função da superfície específica afirmando, também, que quanto maior fôr a superfície específica, maior será a relação O/U atingida com o tempo de exposição. Para suas condições experimentais, êsses pesquisadores encontraram valores de O/U de 2,00; 2,21 e 2,29, quando as superfícies específicas eram, respectivamente, de 1,2; 10,5 e 19 m²/g.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de dióxido de urânio, para os diversos ensaios realizados, foram obtidas a partir de diuranato de amônio nuclearmente puro, preparado na Divisão de Engenharia Química do IEA. Empregaram-se dois diuranatos de amônio de origens diferentes. O primeiro, ao qual denominou-se DUA-N, foi precipitado a partir de solução de nitrato de uranila, purificada pelo método de extração por solvente. O segundo, DUA-S, foi precipitado de solução de sulfato de uranila, purificada pelo processo de troca iônica. Alguns dados relativos à precipitação do sal constam da tabela II.

Separaram-se alíquotas de cada um dos sais pertencentes aos respectivos lotes de material nuclearmente puro da Divisão de Engenharia Química, que foram, inicialmente, trituradas em almofariz e classificadas em peneiras com tela de 100 malhas/polegada linear. Os pós resultantes foram, a seguir, calcinados a 500°C por 2 horas, obtendo-se, pela pirólise do diuranato de amônio, uma mistura de óxidos superiores de urânio, denominada calcinado, contendo principalmente UO₃ e U₃O₈ (figs. 1 e 2). Os pós calcinados foram, posteriormente, reduzidos por hidrogênio, a 900°C durante 3,5 h, chegando-se ao produto final, um dióxido de urânio de composição não-estequiométrica e fórmula UO_{2+x}.

A fim de evitar a oxidação dos pós reduzidos, os mesmos foram armazenados em balões de borracha cheios de argônio, logo depois de sua retirada do forno de redução. Contudo, algumas amostras foram propositadamente, deixadas ao

ar para se verificar a variação da relação O/U com o tempo de exposição.

Diversas amostras dos materiais reduzidos foram então enviadas para os ensaios de caracterização. As figuras 3 e 4 mostram as partículas de UO₂-N e de UO₂-S, preparadas a partir de DUA-N e de DUA-S, respectivamente, logo após sua retirada do forno de redução.

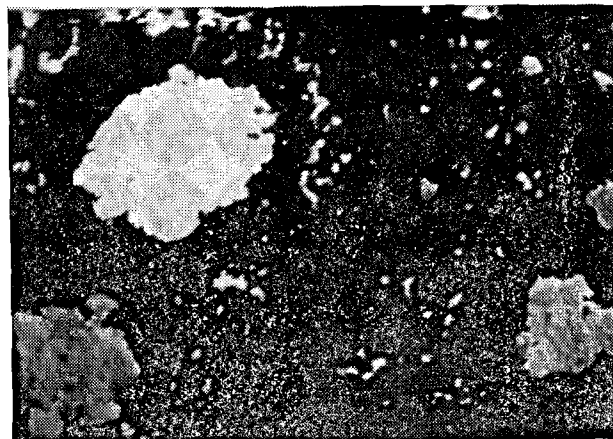
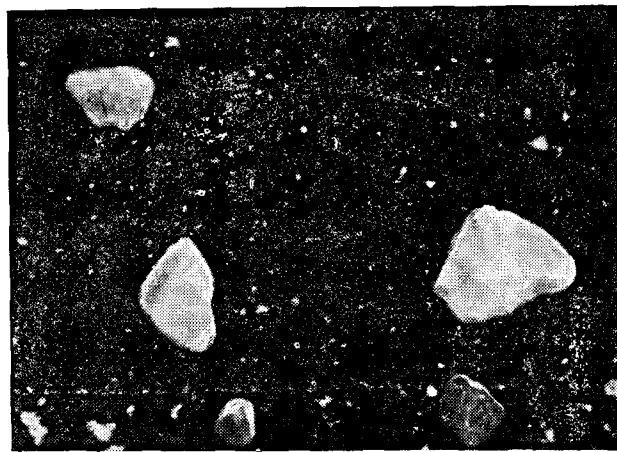


Fig. 1 (ao alto) — Morfologia das partículas do calcinado de DUA-N. As partículas mais claras são de UO₃ e as escuras, de U₃O₈. Observação em laminulas. Dispersante: álcool; 5 min. ao ultra-som; campo escuro. Aumento de 160 ×.

Fig. 2 (em baixo) — Morfologia das partículas de DUA-S. Há partículas claras de UO₃ e partículas de U₃O₈. Observando-se ainda partículas de parcial composição. Idem figura 1.

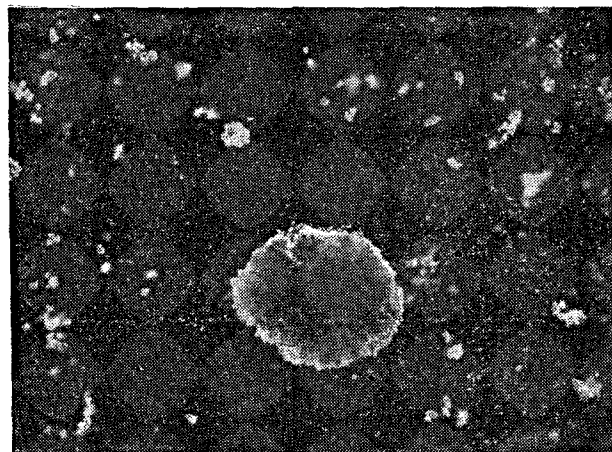
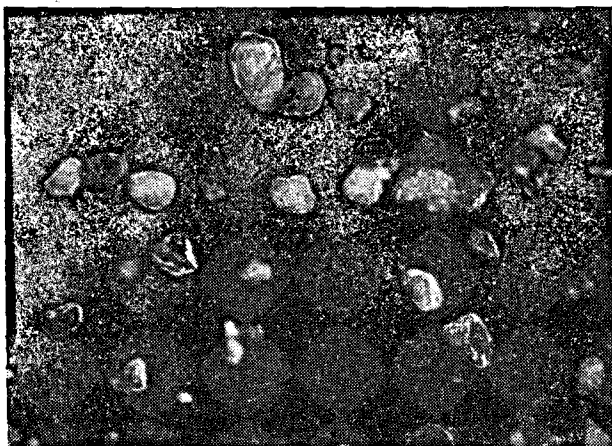


Fig. 3 (ao alto) — Morfologia das partículas de UO_2-N recém-reduzido. Idem figura 1.

Fig. 4 (em baixo) — Morfologia das partículas de UO_2-S recém-reduzido. Idem figura 1.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os termogramas da figura 5 correspondem aos pós recém-reduzidos UO_2-N e UO_2-S , preparados e ensaiados nas mesmas condições experimentais. Em ordenadas estão locadas as diferenças de temperaturas, lidas diretamente em mV, em escala arbitrária. Em abscissas estão locadas as temperaturas de aquecimento.

A amostra UO_2-N não apresentou picos tão nitidamente separados e configurados quanto a de UO_2-S . Pode-se notar, ainda, que o UO_2-S apresentou um pico endotérmico entre $40^\circ C$ e $170^\circ C$, provavelmente, devido à eliminação de umidade adsorvida. Os termogramas mostram que as amostras revelaram comportamentos diversos durante o ensaio. A tabela III resume os resultados obtidos do ensaio realizado. Analisando-se os resultados desta tabela, observa-se que no que se refere ao primeiro pico, a temperatura de máximo para os dois está acima do intervalo $150-180^\circ C$

sugerido por Taylor⁽¹⁶⁾, o que evidenciaria baixa sinterabilidade. Por outro lado, analisando-se segundo o critério de Chalder e outros⁽¹⁴⁾, a amostra de UO_2-N estaria mais próxima da diferença entre picos, correlacionada com alta sinterabilidade.

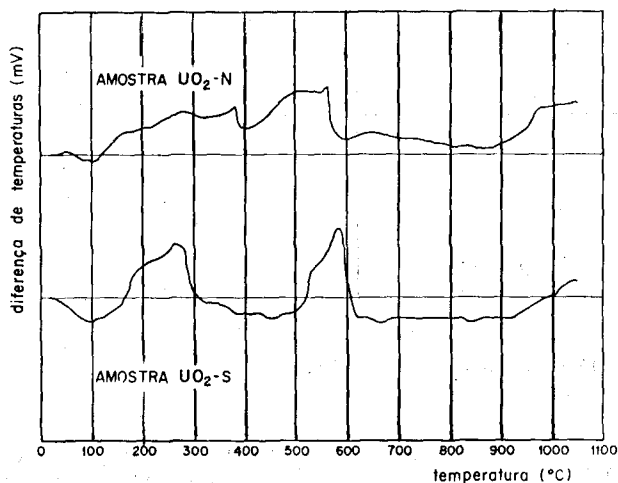


Fig. 5 — Termogramas de amostras de UO_2-N e de UO_2-S . Velocidade de aquecimento: $10^\circ C/min$.

TABELA III — Temperatura inicial, máxima e final dos picos exotérmicos dos termogramas da análise térmica diferencial

amostra	primeiro pico ($^\circ C$)			segundo pico ($^\circ C$)			diferença entre picos ($^\circ C$)
	T_i	T_m	T_f	T_i	T_m	T_f	
UO_2-S	120	300	400	420	520	590	220
UO_2-N	170	270	400	470	580	610	310

T_i = temperatura de início do pico exotérmico
 T_m = temperatura de máximo
 T_f = temperatura final

Os autores, porém, julgam impossível tirar-se conclusões definitivas sobre a sinterabilidade das amostras ensaiadas, apoiados apenas nessa análise, em virtude de ter sido realizada uma única determinação e de não terem sido feitas sinterizações que correlacionassem os resultados.

A tabela IV contém os valores das superfícies específicas dos pós dos sais de origem, dos produtos intermediários de calcinação e dos produtos finais de redução. Nota-se, pelos valores da tabela IV, uma diminuição progressiva da superfície específica com o processamento do pó. O pó proveniente do DUA-S, até a fase da calcinação, apresentou maiores superfícies específicas do que as do DUA-N. É interessante observar, contudo, que houve uma inversão dessa tendência, após a redução sob as mesmas condições experi-

mentais. Tal fato sugere a ocorrência de uma sinterização incipiente mais pronunciada do pó proveniente do DUA-S.

TABELA IV — Valores da superfície específica determinados pelo processo BET

amostra	superfície específica (m^2/g) *
DUA-N	14,8
DUA-S	18,7
Calcinado-N	12,7
Calcinado-S	16,4
$UO_2 + x-N$	7,1
$UO_2 + x-S$	4,8

* Média de três determinações.

As figuras 1 e 2 mostram que os grãos do calcinado de DUA-N apresentam-se mais lisos superficialmente do que os do calcinado de DUA-S, sugerindo mesmo uma superfície específica menor.

As medidas da superfície específica evidenciaram que as do pó UO_2-N encontram-se dentro do intervalo que dá origem a densidades superiores a 95% da teórica⁽¹⁴⁾, enquanto que o UO_2-S está fora desse intervalo, apresentando valor mais baixo. Porém, por razões análogas às anteriores, não se pode concluir, definitivamente, sobre a superioridade de um pó em relação a outro, quando a questão é obtenção de pastilhas sinterizadas tendo altas densidades.

Os valores da relação O/U dos pós recém-calcinados e dos pós expostos ao ar, por cinco dias, constam da tabela V. Não houve diferenças nesses valores, para as mesmas condições experimentais, entre UO_2-S e UO_2-N . Os valores encontrados correspondem aos normalmente associados à obtenção de altas densidades para o sinterizado, conforme a literatura. Acrescente-se que esse ligeiro desvio da estequiometria, além de ser benéfico à sinterização das pastilhas de UO_2 , não

TABELA V — Valores de O/U para os óxidos reduzidos

amostra	O/U *
$UO_2 + xN-a$	2,08
$UO_2 + xN-b$	2,09
$UO_2 + xS-a$	2,08
$UO_2 + xS-b$	2,09

a — indica a amostra como reduzida

b — indica a amostra com 5 dias de exposição ao ar

* — média de três determinações

deverá interferir no desempenho do material como combustível nuclear, uma vez que a relação O/U diminui com a sinterização⁽²⁰⁾.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo permite as seguintes conclusões:

1. Justifica-se o estabelecimento de tecnologia nacional para a produção de UO_2 , dada a importância deste material como combustível nuclear, notadamente para reatores do tipo água pesada — UO_2 natural.

2. Os ensaios de caracterização, que compreendem a determinação do conjunto de propriedades físicas e químicas que o material apresenta, são imprescindíveis para determinar o controle e otimização dos processos de produção de UO_2 .

3. A sinterabilidade de UO_2 pode ser prevista pelo conjunto de informações fornecidas pelos ensaios de análise térmica diferencial, superfície específica e relação O/U, lembrando-se porém, que outros ensaios como determinação do diâmetro médio, forma e textura dos grãos e porosidade dos corpos compactados e sinterizados, complementam essas informações.

4. Os resultados obtidos pela análise térmica diferencial, embora parciais, sugerem que o UO_2-N poderá conduzir a pastilhas sinterizadas com mais altas densidades.

5. As medidas da superfície específica evidenciaram que as do pó UO_2-N encontram-se dentro do intervalo que dá origem a pastilhas de alta densidade, contudo, carecendo esta hipótese de confirmação experimental.

6. As relações U/O determinadas revelaram que os óxidos reduzidos são estáveis ao ar. O desvio da estequiometria corresponde àquela que favorece a obtenção de altas densidades com a sinterização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Alcídio Abrão, Chefe da Divisão de Engenharia Química do IEA e à sua colaboradora, Dra. Ludmilla Federgrun, pelo empenho em executarem as determinações analíticas das relações O/U e pelo fornecimento de dados sobre as condições de preparação dos tipos de diuranatos de amônio empregados.

Ao Dr. Rômulo Ciolla e seu colaborador Lic. Joaquim Gonçalves da Silva Filho, os autores agradecem a ajuda prestada à DMN pela execução de várias medidas de superfície específica, efetuadas nos Laboratórios do Centro de Pesquisas Armando Salles de Oliveira, da Refinaria de Petróleo União, em Capuava, SP.

Ao Eng.º Instr. Luiz Paulo Camargo Ferrão, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos, Chefe da Seção de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, a gratidão dos autores pelas análises térmicas diferenciais das amostras de UO_2 .

Ao colega Eng.º Roberto Barata Tracanella os autores agradecem a grande ajuda prestada nas fotografias dos pós, ao microscópio ótico, pois as mesmas foram obtidas por técnica especial por êle desenvolvida no laboratório de metalografia da DMN.

BIBLIOGRAFIA

1. MANDIL, I. H. e SCOTT, R. G. — "Uranium Dioxide and its applications to Nuclear Power Reactors" — Uranium Dioxide Properties and Nuclear Applications (BELLE, J., Ed.), p. 1-31, Naval Reactors Division of Reactor Development, USAEC, 1961.
2. MELLO, J. C.; URBAN, C. W.; LAGES, G. A. e BRITO, S. S. — "Introdução à geração Núcleo Elétrica" — p. 249-252, Imprensa da Univ. Fed. Minas Gerais, Publicação n.º 472, 1968.
3. SOUZA SANTOS, T. D.; BARCELOS LEITE, P. L. e SIMOES LOPES, I. — "Resultados experimentais de pastilhas de UO_2 para uso em elementos combustíveis" — Trabalho apresentado ao III Congresso Interamericano sobre aplicações pacíficas da Energia Nuclear — Petrópolis, RJ., 1960.
4. PEREIRA DA SILVA, P. S. C.; SOUZA SANTOS, T. D. e FREITAS, C. T. — "Contrôle dimensional de pastilhas de urânio para o reator Re-Suco" — ABM — Bol. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 85, p. 759-770, 1964.
5. SOUZA SANTOS, T. D.; BIDWELL, R. M.; FREITAS, C. T.; HAYDT, H. M. e PEREIRA DA SILVA, P. S. C. — "Estudo experimental das principais variáveis para a produção de pastilhas de UO_2 para o reator sub-crítico Re-Suco" — ABM — Bol. Ass. Bras. Met., v. 20, n.º 85, p. 711-784, 1964.
6. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M. e FREITAS, C. T. — "Fabricação dos elementos combustíveis de UO_2 para o conjunto sub-crítico Re-Suco" — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 21, n.º 88, p. 217-222, 1965.
7. SOUZA SANTOS, T. D.; HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T.; CAPOCHI, J. D. T.; CINTRA, S. H. L.; GENTILE, E. F. e PUCCINI, E. C. — "Principais característicos metalúrgicos dos elementos combustíveis fabricados para o conjunto sub-crítico Re-Suco" — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 23, n.º 112, p. 175-190, 1967.
8. HAYDT, H. M.; FREITAS, C. T. e CAPOCCHI, J. D. T. — "Pastilhas de UO_2 e de elevada densidade" — Metalurgia — Rev. Ass. Bras. Met., v. 24, n.º 123, p. 139-144, 1968.
9. DUSEK, J. T.; WHITE, G. D. e FREITAS, C. T. — "Multispécimen Hot Pressing UO_2 " — Materials Technology — an American Approach — Interamerican Conference on Materials Technology, p. 133-135, San Antonio, Texas, EE.UU., 1968.
10. CLAYTON, J. C. — "Characterization of Uranium Dioxide" — Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications (BELLE, J., Ed.), Cap. 3, p. 91-125, Naval Reactors Division of Reactor Development, USAEC, 1961.
11. MURRAY, P. e THACKRAY, R. W. — "Differential Thermal Analysis of Uranium Oxide" — Rep. AERE M/R 632, 1951.
12. JOHNSON, J. R.; DONEY, L. M.; FULKERSON, S. D.; TAYLOR, A. J.; WAEDE, J. M. e WHITE, G. D. — "The Technology of UO_2 : a Reactor Material" — Rep. ORNL-2011, 1956.
13. CLAYTON, J. C. e ARONSON, S. — "Some preparation methods and physical characteristics of Uranium Dioxide Powders" — Rep. WAPD-178, 1958.
14. CHALDER, G. H.; BRIGHT, N. F. H.; PATERSON, D. L. e WATSON, L. C. — "The fabrication and properties of uranium dioxide fuel" — Proc. II Int. Peac. Uses Atom. Ener. Conf., Genebra, v. 6, p. 590-604, ONU, 1958.
15. Division of Reactor Development — USAEC — "Nuclear fuels and materials development" — Rep. TID-11295, p. 84-87, 1962.
16. TAYLOR, A. J. — "Characterization of Uranium Dioxide Powders for Sintering" — Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, Re. TID 7637, p. 31-37, 1961.
17. SCOTT, K. T. e HARRISON, K. T. — "Some Studies of the Oxidation of Uranium Dioxide" — Journal of Nuclear Materials, v. 8, n.º 3, p. 307-319, 1963.
18. STENQUIST, D. R.; MASTEL, B. e ANICETTI, R. J. — "Note on correlation of Surface Characteristics of Uranium Dioxide Powders with their Sintering Behavior" — J. Am. Cer. Soc., v. 41, n.º 7, p. 273-274, 1958.
19. MURRAY, P. e WILLIAMS, J. — "Ceramics and cermet fuels" — Proc. II Int. Conf. Peac. Uses of Atom. Energ., v. 6, p. 538-542, Genebra, 1958.
20. WILLIAMS, J.; BARNES, E.; SCOTT, R. e HALL, A. — "Sintering of uranium oxides of composition UO_2 to U_3O_8 in various atmospheres" — Journal of Nuclear Materials, v. 1, p. 28-38, 1959.
21. DUCKWORTH, W. H. — "Physical properties of UO_2 and nuclear applications" — UO_2 : Properties and nuclear applications, Ed. J. Belle, p. 186, USAEC, 1961.
22. BURKE, J. E. — "The science and technology of sintering" — Physics and chemistry of ceramics, Ed. Klinsberg, p. 165, Gordon Breach, 1962.
23. SCOTT, R.; HALL, A. e WILLIAMSH, J. — "The plastic deformation of uranium oxides above 800°C" — Journal of Nuclear Material, v. 1, p. 39-48, 1959.
24. READEY, D. W. e HANDWERK, J. H. — "Nuclear fuel materials" — Proc. of the American Ceramic Society Symposium, p. 47-60, abr., Washington, 1966.
25. BEL, A. e CARTERET, Y. — "Contribution to the study of sintering of uranium dioxide" — Proc. II Int. Conf. Peac. Uses Atom. Ener., v. 6, p. 612-619, Genebra, 1958.

R E S U M E N

Teniendo en vista el interés que presentan los combustibles nucleares que emplean UO_2 y considerando que los procesos tecnológicos para la fabricación de los mismos, en lo que se refiere a las operaciones de tostación, reducción y compactación de los polvos, fueran determinados, es objetivo de este trabajo la caracterización del UO_2 obtenido a partir de diuranato de amonio preparado en la División de Engenharia Química del Instituto de Energia Atômica, en diferentes condiciones de precipitación. Son descriptos los procedimientos experimentales adoptados en la División de Metalurgia Nuclear para la preparación de probetas de UO_{2+x} . Después de una consideración acerca de los ensayos químico-físicos de caracterización del óxido de uranio, son presentados y discutidos los resultados de los ensayos de análisis térmico diferencial, medida de superficie específica y determinación de la relación O/U .

R É S U M É

Les combustibles nucléaires à base de UO_2 présentent un très grand intérêt.

Les auteurs étudient actuellement la caractérisation du UO_2 pour la détermination de la propriété de frittage des oxydes obtenus, étant donné que les opérations de calcination, réduction et compactage de la poudre sont connues.

On décrit les procédés expérimentels utilisés pour l'obtention d'échantillons de UO_{2+x} à partir de diuranate d'ammonium et préparé par différentes méthodes à la División de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

Après les essais physico-chimiques pour la caractérisation de l'oxide d'uranium, on décrit et on discute les résultats d'analyse thermique différentielle aussi bien que l'analyse chimique pour la détermination du rapport O/U du UO_{2+x} et les mesures de surface spécifique des poudres.

A B S T R A C T

The characterization of UO_2 for the determination of the sintering properties of oxides, obtained from different ways, is the purpose of this paper. Experimental procedures adopted by the División de Metalurgia Nuclear for the preparation of UO_{2+x} samples are described, beginning with reactor grade ammonium diuranate prepared by different methods at the División de Engenharia Química of the Instituto de Energia Atômica. After considering physical-chemical tests of uranium dioxide characterization, results of the tests of differential thermal analysis, chemical analysis for the determination of the O/U ratio, and surface area measurements are presented and discussed.