

ISÃO NISHIOKA

DA CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE UO_2 PARA SINTERIZAÇÃO

dióxiido de urânio

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de "Mestre em Engenharia"



Orientador: PROF. DR. THARCISIO DAMY DE SOUZA SANTOS

À minha mãe e irmãos,
com respeito e cari-
nho

e a

Célia Serí Kawai,
com amizade e ter
nura.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos quanto contribuíram na execução e colocação, em termos definitivos, da presente dissertação, bem como àqueles que lhe souberam inculcar apoio e incentivo nas horas mais difíceis durante as experiências.

Em especial, o autor agradece .

Ao Professor Thárcisio Damy de Souza Santos, pela orientação firme e esclarecida como orientador e pelos esforços que fez no sentido de facilitar, o máximo possível, a execução da parte experimental, fornecendo todas as condições necessárias à conclusão da presente dissertação.

Aos colegas e amigos Eng. José Deodoro Trani Capocchi, Eng. Erberto Francisco Gentile, Eng. Eduardo Moraes, Eng. Francisco Ambrozio Filho e Comandante Heliton Motta Haydt pela troca de idéias, revisão e coordenação da impressão na gráfica do Instituto de Energia Atômica.

Aos senhores Domingos de Oliveira e Nelson Gomes da Seção de Cerâmica Nuclear, pelo auxílio na execução da parte experimental.

Aos senhores Waldemar Corvello da Silva, Arioswaldo de Azevedo, Rubens Cima Pezzo e Aparecido Ferreira na complementação de serviços em suas áreas.

Ao Sr. Romildo de Menezes pelo trabalho brilhante e exaustivo na confecção dos desenhos.

À Srta. Gláucia Maria Jorge Ribeiro pelo trabalho impecável e exaustivo na datilografia.

Ao Eng. Luis Paulo Camargo Ferrão e Dr. Pêrsio Souza Santos, pelos termogramas da análise térmica diferencial, obtidos na Seção de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

Ao Sr. Joaquim Gonçalves da Silva Filho e Dr. Rêmulo Ciolla, do Centro de Pesquisas "Dr. Armando Salles de Oliveira", da Refinaria de Petróleo União, pela determinação da superfície específica no aparelho BET modificado.

Ao Dr. Egon Raimann, Chefe do Laboratório de Analítica da Administração da Produção da Monazita e ao químico industrial Walter Vicentin pelas medidas do tamanho médio de partículas no permeômetro Fisher.

À Prof. Lic. Cecília Alvarenga Pimentel, ao Eng. Ricardo Pedro de Antunes Bueno e Eng. Roberto Barata Tracmella pela confecção das micrografias eletrônicas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade de São Paulo, e a todo o seu pessoal, na pessoa do seu Diretor, Dr. Paulo R. Arruda

Ao Professor Rômulo Ribeiro Pieroni, pela facilidade concedida na elaboração da presente dissertação, impressa e montada na Gráfica do Instituto de Energia Atômica.

Finalmente, ao Dr. Fábio Décourt Homem de Mello, Secretário Executivo da Associação Brasileira de Metais, pelo apoio e incentivo na fase mais difícil do seu trabalho, o autor é imensamente grato.

ÍNDICE GERAL

	Pág.
1. Introdução	1
1.1 Aplicações e importância do dióxido de urânio como combustível nuclear	1
1.2 Formas usuais de emprêgo do dióxido de urânio	1
1.3 Objetivos	2
2. Características desejáveis numa pastilha de UO_2 para emprêgo em reatores nucleares	3
2.1 Propriedades gerais do UO_2	3
2.2 Fatores que influem na condutibilidade térmica do UO_2	3
2.2.1 Relação O/U	3
2.2.2 Porosidade	5
2.2.3 Microestrutura	6
2.2.4 Danos de radiação	7
3. Propriedades desejáveis para os pós de UO_2 para sinterização ...	9
3.1 Relação O/U	9
3.2 Superfície específica	12
4. Métodos de caracterização de pós de UO_2 para sinterização	15
4.1 Relação O/U	15
4.2 Análise térmica diferencial	16
4.3 Tamanho de partículas	17
4.4 Superfície específica	17
4.5 Microscopia	19
5. Parte experimental	20
5.1 Descrição dos equipamentos	20

5.1.1	Processamento dos pós e fabricação das pastilhas	20
5.1.2	Ensaio dos pós	22
5.2	Descrição das experiências	23
5.2.1	Influência da origem do diuranato de amônio na superfície específica	25
5.2.1.1	Condições experimentais de obtenção do diuranato de amônio	25
5.2.1.2	Preparo do DUA para a calcinação	25
5.2.1.3	Calcinação do diuranato de amônio	25
5.2.1.4	Redução do calcinado	27
5.2.1.5	Ensaio de caracterização realizados	27
5.2.1.6	Produção das pastilhas	28
5.2.1.7	Apresentação e discussão de resultados	30
5.2.2	Influência da temperatura e do tempo à temperatura de calcinação e redução sobre a superfície específica dos pós	33
5.2.2.1	Calcinação do pó	33
5.2.2.2	Redução dos pós	33
5.2.2.3	Nomenclatura dos pós obtidos	34
5.2.2.4	Preparo dos pós para compactação	35
5.2.2.5	Ensaio realizados	35
5.2.2.6	Compactação, sinterização e controle das pastilhas sinterizadas.	36
5.2.2.7	Apresentação e discussão dos resultados	36
5.2.3	Efeito da moagem sobre a superfície específica do pó	38
5.2.3.1	Escolha e preparo do diuranato de amônio	38
5.2.3.2	Calcinação e redução	39
5.2.3.3	Moagem do pó de UO_2 obtido	39
5.2.3.4	Ensaio realizados	40
5.2.3.5	Compactação, sinterização e controle das pastilhas sinterizadas.	40
5.2.3.6	Apresentação e discussão dos resultados	40
6.	Conclusões	43

7. Indicações para futuros trabalhos	46
APÊNDICE	47
REFERÊNCIAS	51
FIGURAS	59

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 APLICAÇÕES E IMPORTÂNCIA DO DIÓXIDO DE URÂNIO COMO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

O emprego do dióxido de urânio como elemento combustível de reatores nucleares de potência é grandemente difundido, como se pode deduzir da tabela I ⁽¹⁾, que agrupa uma lista de vários reatores de potência em operação ou em construção, empregando o dióxido de urânio como elemento combustível, sob formas as mais diversas.

A razão da difusão do seu emprego é consequência de uma série de vantagens que o dióxido de urânio apresenta e que podem ser enumeradas da seguinte maneira ⁽²⁻⁴⁾:

- a)- estabilidade excepcional à radiação;
- b)- baixa secção de choque de captura de neutrons térmicos;
- c)- alto ponto de fusão; e
- d)- fabricação e reprocessamento relativamente fáceis.

1.2 FORMAS USUAIS DE EMPREGO DO DIÓXIDO DE URÂNIO

As formas usuais de dióxido de urânio como elemento combustível podem ser resumidas da seguinte maneira ⁽⁵⁻¹¹⁾:

- a)- pastilha sinterizada, seladas em tubo;
- b)- disperso em matriz metálica, constituindo cermet, como combustível de placa; e
- c)- microesferas revestidas, forma recentemente empregada em reatores resfriados a gás.

Deve-se ter em mente que, para cada forma de aplicação do dióxido de urânio, exigem-se de matéria-prima propriedades adequadas e que devem ser controladas, quando se visa o estabelecimento de processo de fabricação de elemento combustível. Assim, para se ter uma pastilha de elevada densidade, os característicos da matéria-prima a serem controlados devem ser diferentes das para UO_2 disperso em matriz metálica, ou para soluções sólidas ou ainda

TABELA I

Lista de alguns reatores nucleares que utilizam UO_2 como elemento combustível (Ref. 1)

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

para UO_2 revestido.

Verifica-se, dessa maneira, a importância da caracterização da matéria-prima conforme o processamento que ela deve sofrer para se chegar a uma determinada maneira de aplicação como elemento combustível.

1.3 OBJETIVOS

Tendo em vista as várias maneiras que o dióxido de urânio pode ser empregado como elemento combustível e os problemas envolvidos em sua fabricação, procurar-se-á dar, na presente dissertação, ênfase nas propriedades que o dióxido de urânio deve apresentar como pastilha sinterizada de alta densidade; os característicos que a matéria-prima deve ter para se conseguir tal objetivo; os ensaios de caracterização mais comumente empregados à matéria-prima, com ênfase especial à superfície específica, e, finalmente, tentar correlacionar os resultados dos ensaios de caracterização efetuados com os de sinterização em condições determinadas.

CAPÍTULO 2 - CARACTERÍSTICOS DESEJÁVEIS NUMA PASTILHA DE UO_2 PARA EMPREGO EM REATORES NUCLEARES

2.1 PROPRIEDADES GERAIS DO UO_2

Dados já compilados através de experiências exaustivas (12-14) mostram uma série de vantagens para o emprego de UO_2 como combustível nuclear. Seu ponto de fusão extremamente elevado, de cerca de 2800 °C; sua elevada resistência aos danos de radiação e sua capacidade de retenção de produtos de fissão; sua baixa secção de choque de absorção de neutrons térmicos são, sem dúvida, seus característicos mais importantes.

Por outro lado, em contraposição a essas grandes vantagens, o dióxido de urânio apresenta uma grande desvantagem em relação aos metais: condutibilidade térmica muito baixa (15-19), como consequência de o mecanismo de transporte de calor ser inteiramente por fônons (20). Tendo em vista que o reator, essencialmente, é uma máquina térmica, é muito importante que, no núcleo do reator, os elementos combustíveis tenham uma capacidade de transferência de calor bastante elevada. Deve-se em outras palavras, procurar minimizar o gradiente térmico entre a parte central do elemento combustível e sua parte periférica.

2.2 FATORES QUE INFLUEM NA CONDUTIBILIDADE TÉRMICA DO UO_2

A condutibilidade térmica do UO_2 é baixa. Além disso, ela pode ser afetada por variáveis a ela intrínsecas, que devem ser controladas, a fim de que não se diminuam ainda mais, tais como: relação O/U, porosidade, microestrutura e danos de radiação.

2.2.1 RELAÇÃO O/U

O UO_2 desvia-se facilmente de sua forma estequiométrica, combinando-se com o oxigênio, mesmo à temperatura ambiente. Essa tendência de se desviar da estequiometria se de um lado é favorável - pois torna o pó mais sintetizável (21), de outro é pernicioso, pois afeta a condutibilidade térmica, reduzindo-a (22).

Os estudos realizados por vários pesquisadores não conseguem expli

car ainda, com clareza, qual a causa principal da diminuição da condutibilidade térmica quando aumenta a relação O/U. Um trabalho muito interessante sob este aspecto foi apresentado por ROSS ⁽²³⁾, que chegou às seguintes conclusões:

- a) há uma diminuição de periodicidade térmica do reticulado com a presença de íons oxigênio, em excesso, em forma de solução sólida.
- b) o oxigênio em excesso provoca a formação e aumento da concentração de U_4O_9 , que possui uma condutibilidade térmica menor do que o UO_2 . Por consequência, tem-se a formação de uma matriz de duas fases, com uma condutibilidade térmica menor.

Nas condições experimentais e nos óxidos trabalhados por ROSS, chegou-se à conclusão de que o segundo efeito é mais importante.

Em termos numéricos, dados experimentais ⁽²⁴⁾ revelaram que o UO_2 é cerca de quatro vezes mais condutor do que o U_3O_8 . Isto significa que, se for atribuído arbitrariamente o valor 100 para a condutibilidade térmica do UO_2 estequiométrico, a do U_3O_8 será 25.

O gráfico da figura 1, que contém resultados experimentais obtidos por ROSS, mostra a lei de variação da condutibilidade térmica com o aumento da relação O/U. Pode-se notar que a condutibilidade térmica do UO_2 cai abruptamente com o aumento da relação O/U.

Fica, assim, registrada a importância da relação O/U na condutibilidade térmica do UO_2 e o motivo pelo qual a relação O/U se constitui em uma medida do controle de qualidade do produto final sinterizado.

De outro lado, convém lembrar que um aumento na temperatura diminui sensivelmente a condutividade térmica ⁽²⁵⁾, fato este comum a todos os materiais de maneira geral. O gráfico experimental da figura 2 mostra a lei de variação da condutividade térmica do UO_2 com o aumento de temperatura.

A lei de variação da condutividade térmica do UO_2 com o aumento de temperatura é importante na fase de sinterização da pastilha e serve como o

rientação para a determinação da velocidade de aquecimento nessa operação.

2.2.2 POROSIDADE

Vários pesquisadores (26-27) têm estudado a influência dessa variável sobre a condutibilidade térmica em óxidos cerâmicos. Uma das equações que procuram relacionar a porosidade com a condutibilidade térmica é a de LOEB (28).

A fórmula de LOEB foi aplicada ao caso do UO_2 para a determinação da condutividade térmica, mas as experiências mostraram que uma forma simplificada - baseando-se no fato de que, na fórmula de LOEB, se a temperatura na qual se faz determinação da condutividade térmica, pode-se eliminar o termo de transporte de calor por radiação - é mais adequada (29-30). A forma simplificada pode ser, então, escrita da seguinte maneira:

$$K_T = K_M (1 - P) ,$$

onde K_T é a condutividade térmica propriamente dita; K_M , a condutividade térmica medida; e P é a fração volumétrica de poros.

Outra equação que relaciona a condutividade térmica com a porosidade é a de MAXWELL-EUCKEN que, quando aplicada para a determinação da condutividade térmica, mostrou-se mais adequada segundo a modificação (31);

$$K_T = K_M (1 - P) / (1 + BP)$$

sendo B uma constante.

Na realidade, pode-se ter idéia da porosidade existente numa pastilha de UO_2 através de sua densidade. Assim, relacionando a porosidade com a densidade, tem-se:

$$P = (1 - D_M / D_T) ,$$

sendo D_M a densidade medida e D_T , a densidade teórica.

Dessa maneira, podem-se empregar as equações modificadas e determi

nar-se a condutividade térmica do dióxido de urânio, levando-se em consideração o fator porosidade.

Ao relacionar da maneira descrita a porosidade com a condutibilidade térmica, as experiências realizadas ⁽³²⁾ indicaram uma série de incoerências e dificuldades. A causa está em que a porosidade relacionada diretamente com a densidade, como o foi, não significa muito. A explicação está em que densidade elevada de pastilha significa menor porosidade e vice-versa, densidade baixa, maior porosidade. No entanto, apesar da importância em se saber se a pastilha é pouco ou muito porosa interessa, também, conhecer a distribuição, tamanho e forma de poros, pois a experiência tem mostrado a importância desses fatores.

A figura 3 resume os resultados experimentais obtidos por ROSS, revelando alguns pontos completamente incoerentes.

Em conclusão, além de a densidade da pastilha ser importante para a condutibilidade térmica, ela por si mesma é insuficiente para determinar ou prever o comportamento da pastilha sob o aspecto da condutibilidade térmica. Há necessidade de um exame da microestrutura.

2.2.3 MICROESTRUTURA

Através da microscopia óptica e eletrônica pode-se examinar o tamanho do grão, tamanho, forma e distribuição de poros, entre outros fatores.

Para as suas condições experimentais, ROSS ⁽³³⁾ chegou às seguintes conclusões:

- a) os tamanhos de grão variam de 1 μ a 15 μ e que, quanto maior a densidade da pastilha, maior é o seu tamanho de grão, como se pode deduzir do gráfico da figura 4.
- b) pastilhas de tamanho de grão maiores apresentaram maior condutibilidade térmica. Quanto a esta conclusão, pode-se também explicar pelo mecanismo de transporte de calor por "fonon": quanto maior o tamanho de grão, menor será o número de contornos de grão. Sendo o contorno de grão uma região onde se tem uma con-

centração de impurezas, tensões e defeitos e como todos êsses fatores afetam o mecanismo de transporte de calor no sentido de opor resistência, quanto maior o tamanho de grão, maior será a condutibilidade térmica, pois menor será o número de contornos de grão.

- c) quando se estudam os poros, sua distribuição deve ser admitida como aleatória e não-orientada, com uma certa distribuição de probabilidades.
- d) pastilha de baixa densidade tem como obstáculos poros de forma irregular e anisométrica nos contornos de grão, considerando-se o mesmo volume de poros de distribuição.
- e) pastilhas de densidade elevada contêm, principalmente, poros esféricos, forçados para o interior dos grãos, em virtude do crescimento dos mesmos.

Dos estudos de ROSS, cujas conclusões foram brevemente resumidas, e, também, de outros pesquisadores ⁽³⁴⁾, pode-se notar a importância exercida em se conhecer a microestrutura da pastilha sinterizada na análise e interpretação de resultados experimentais ligados à condutibilidade térmica da mesma.

2.2.4 DANOS DE RADIAÇÃO

Analisaram-se até agora variáveis da condutibilidade térmica ligadas às características iniciais do UO_2 , sem se considerar o fato de que, quando a pastilha de UO_2 é colocada no reator, ela estará sujeita a radiação. Considerando-se que é na própria substância UO_2 que ocorre o processo de fissão nuclear, o UO_2 também estará sujeito diretamente aos danos de radiação, acompanhados de todas as suas consequências, tais como: alteração nas propriedades mecânicas, físicas e químicas; efeitos de ionização; deslocamento atômico ou molecular, entre outras.

Note-se, aqui, que os materiais cerâmicos, em relação aos metais, são menos resistentes a êsses efeitos ⁽³⁶⁾ em virtude de:

- a) serem, principalmente, compostos iônicos ou covalentes; e

- b) não terem, como consequência, elétrons livres, podendo sofrer mudanças mais ou menos permanentes, já que os elétrons liberados pela ionização podem ser retidos nos vários defeitos do reticulado.

Convém, pois, analisar os efeitos causados ao UO_2 - um óxido cerâmico - pela radiação e suas consequências sobre a condutibilidade térmica.

Pode-se enumerar as seguintes variáveis ligadas aos danos de radiação sofridos pela pastilha de UO_2 : fluxo de neutrons, tempo de exposição; taxa de queima e densidade da pastilha, entre as mais importantes.

ARAGONES (37), estudando as alterações dimensionais causadas pela radiação e ligando-as à densidade da pastilha, notou que as pastilhas de maior densidade apresentaram expansão volumétrica e diâmetro maior do que as de menor densidade, mas que tais resultados poderiam não ser significativos, como consequência de possíveis erros que acompanham os métodos de medidas. Ligando, por outro lado, a condutibilidade térmica resultante de pastilhas irradiadas à densidade, chegaram à conclusão de que as pastilhas com densidades maiores apresentavam uma condutibilidade térmica cerca de 10% maior do que as de menor densidade. Tais diferenças podem ser causadas por dois fatores: pequenas alterações na relação O/U; e diferenças na densidade.

ROSS (38), estudando pastilhas de UO_2 irradiadas, notou que a condutibilidade térmica do UO_2 diminui com a irradiação segundo um fluxo neutrônico determinado, mas que o fator tempo de exposição não influi muito, tal que a redução na condutividade térmica se estabiliza em exposições maiores, desde que mantido o fluxo neutrônico. O gráfico da figura 5, levantado a partir de dados experimentais obtidos por ROSS, mostra que à medida que se aumenta o fluxo neutrônico, a condutividade térmica vai decrescendo até se estabilizar. Definindo um fator R - ao qual denominou fator de recuperação - como sendo a relação:

$$R = (K_{\text{recozido}} - K_{\text{irradiado}}) / (K_{\text{não irradiado}} - K_{\text{irradiado}}),$$

onde os diversos K são as condutividades térmicas, ROSS notou que grande parte da condutividade térmica, diminuída pelo efeito da radiação, pode ser recuperada por tratamento de recozimento. Seus resultados experimentais estão resumidos no gráfico da figura 6.

CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES DESEJÁVEIS PARA OS PÓS DE UO_2 PARA SINTERIZAÇÃO

Os pós de UO_2 para sinterização devem ter um conjunto de propriedades físico-químicas determinadas, que permitam o estabelecimento do processo ou linha de fabricação das pastilhas.

Esse conjunto de propriedades deve visar a sinterabilidade do pó, ou seja, deve estar diretamente ligado ao mecanismo de sinterização.

No processo de sinterização de pastilhas de UO_2 , apresentam grande importância as seguintes propriedades ligadas aos pós (38-41): tamanho médio da partícula e distribuição granulométrica; reatividade química; densidade da partícula; microestrutura; relação O/U; e superfície específica.

Nota-se que essas propriedades, quando analisadas em maior profundidade, apresentam uma interdependência bastante grande. Tentar-se-á, pois, analisar algumas delas, consideradas as mais importantes.

3.1 RELAÇÃO O/U

O UO_2 tem uma grande tendência de se desviar da estequiometria (42-43); reagindo com o oxigênio do ar e transformando-se em óxido com maior teor de oxigênio UO_{2+x} não estequiométrico, mesmo à temperatura ambiente.

Há um número muito grande de pesquisas que analisam a oxidação ao ar do UO_2 desde $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ até temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, desde quando se inicia a adsorção (44) até a oxidação. Evidentemente, há interesse em se analisar o comportamento do UO_2 a partir da temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) a temperaturas superiores, já que a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode-se notar o início de uma oxidação superficial, conforme ANDERSON e colaboradores (45), que se transforma em volumétrica acima de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nas condições climáticas do Brasil, normalmente a temperatura ambiente está compreendida entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, motivo pelo qual há necessidade de se tomar cuidado no armazenamento do UO_2 .

Dada a facilidade de oxidação do UO_2 , pode-se notar a dificuldade que se deve ter no carregamento de um UO_2 absolutamente estequiométrico, seja na operação de compactação do UO_2 , como de sinterização da pastilha.

Tendo em vista esses fatos, vários estudos foram realizados por diversos pesquisadores a respeito da influência da relação O/U na sinterização e os primeiros pesquisadores chegaram a conclusões antagônicas, podendo-se citar, segundo BELLE ⁽⁴⁶⁾, as experiências de PADDEN e MURRAY e THACKRAY. O primeiro chegou à conclusão de que não se devia ter um UO_2 com oxigênio em excesso, já que suas experiências mostravam um efeito prejudicial desse excesso. Por outro lado, MURRAY e THACKRAY chegaram à conclusão de que, para temperaturas baixas de sinterização, o excesso de oxigênio era favorável na obtenção de pastilhas de alta densidade. WILLIAMS e colaboradores ⁽⁴⁷⁾, acompanhando os trabalhos de MURRAY e THACKRAY, chegaram a conclusões interessantes e que corroboram as afirmações dos pesquisadores citados. Ressaltam ainda que, tendo-se dois pós de UO_2 , obtidos nas mesmas condições, um estequiométrico e o outro ligeiramente oxidado, este último apresentará maior superfície específica e, pois, maior sinterabilidade. MURRAY e WILLIAMS ⁽⁴⁸⁾ resumem, no gráfico da figura 7, o resultado da influência da relação O/U sobre a sinterabilidade, traduzida em forma de densidade da pastilha sinterizada, sinterização essa realizada a 1450 °C, por 2 horas, em atmosfera de argônio.

Jogando-se com o desvio da estequiometria no sentido da relação O/U maior do que 2,00 para favorecer a sinterização, tem-se a queda de sua condutibilidade térmica, como já se discutiu anteriormente. Felizmente, experiências ⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾ têm mostrado que a relação O/U cai com a sinterização, desde que não se empregue, como atmosfera de sinterização, o gás carbônico. Este fato é compreensível, observando-se o diagrama de equilíbrio U-O da fig. 8

Acreditam WILLIAMS e seus colaboradores ⁽⁵¹⁾ que o efeito benéfico do oxigênio em excesso sobre a estequiometria é devido principalmente ao aumento da plasticidade do UO_{2+x} , quando comparado com o $UO_{2,00}$. Outros efeitos adicionais por eles citados são: aumento da superfície específica acompanhando as mudanças de fase nos óxidos de O/U acima de 2,06, aumento da volatilidade do UO_{2+x} em relação ao $UO_{2,00}$, e ao oxigênio em excesso elimina o hidrogênio adsorvido ou absorvido.

Ressalte-se que o transporte de massa, durante o processo de sinterização, pode ser efetuado tanto por mecanismo de difusão como de escoamento plástico.

Há dois fatores que influem consideravelmente no desvio da estequiometria do UO_2 e, portanto, que devem ser levados em consideração na fase de armazenamento: tamanho médio de partícula e superfície específica.

O primeiro foi muito bem pesquisado por CHALDER e colaboradores (52). Suas conclusões permitem afirmar que pós muito finos se oxidam muito mais rapidamente do que os mais grossos, alcançando relação O/U muito maior, quando expostos ao ar. Como exemplo, eles citam alguns dados experimentais que estão resumidos na tabela II.

TABELA II

Variação da relação O/U com o tamanho de partícula (*)

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

(*) Dados compilados da ref. (52)

O segundo fator foi analisado por BEL e CARTERET (53). Partindo da hipótese de que a oxidação se realiza sob condições tais que não há mudança cristalográfica, estes pesquisadores correlacionaram a fórmula química e a superfície específica para os pós por eles trabalhados (tabela III).

TABELA III

Relação entre superfície específica e relação O/U (*)

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

(*) Dados compilados da ref. (53)

onde se pode notar o aumento da relação O/U com a superfície específica.

Conforme HOEKSTRA (54), pós de superfície específica muito alta (30 m²/g) se oxidam à temperatura ambiente, a um composto de composição UO_{2,5}, que se demonstrou se constituir de UO₂, com uma camada superficial de 10 Å de UO₃.

3.2 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Um dos mecanismos de transporte de massa envolvido numa sinterização é a difusão superficial, considerada um dos estágios, ao lado da difusão volumétrica, da evaporação-condensação, do escoamento viscoso e do escoamento plástico. Sabe-se, ainda, que durante o processo de sinterização estão envolvidas energias de superfície, responsáveis pelo processo de aglomeração. Nessas condições, o processo de sinterização relaciona-se com a superfície da matéria-prima a ser sinterizada.

A natureza da superfície da matéria-prima pode ser observada diretamente via microscopia óptica, para uma observação mais grosseira, e por microscopia eletrônica, com grande aumento, para a observação de detalhes.

Por outro lado, a natureza da superfície pode ser avaliada por meio de medidas quantitativas, pela determinação da superfície específica (55-57).

No caso específico do UO_2 , já se realizaram vários estudos na tentativa de correlacionar a influência da superfície específica a resultados de sinterização. STENQUIST (59), por exemplo, é incisivo na afirmação de que medidas de superfície específica, apoiadas com estudos de microscopia eletrônica, constituem a melhor maneira de se caracterizar um pó para a sinterização.

Realmente, quando se tem uma micrografia eletrônica do pó, pode-se observar, com detalhe, a natureza da superfície, bem como a rugosidade superficial e, daí, fornecendo uma idéia da superfície específica. A superfície específica, medida pela técnica de adsorção gasosa, fornecerá a superfície total interna e externa, que apresenta o pó. É, pois, uma medida quantitativa válida para classificação de pós, como confirmada por TAYLOR, DRIEAR, MURRAY e BELLE. Dá-se, também, grande importância ao conjunto: tamanho de partícula e a superfície associada a ela, como o caso de CHALDER (61); BELLE (62) mostrou existir uma correlação bastante grande entre a superfície específica e o tamanho de partícula, ou seja, a tamanhos de partícula pequenos estão relacionadas grandes superfícies específicas e vice-versa.

Em termos de sinterização de pastilhas, a tamanhos de partículas grandes, associados a baixas superfícies específicas, estão relacionadas baixas densidades finais. Uma explicação justa é dada por MULLER (63): com pós de tamanho de partícula grande e com baixa superfície específica tem-se pastilha compactada com poros grandes, difíceis de serem eliminados na sinterização. Lembre-se, aqui, que o tamanho de poro pode ser diminuído com o aumento do esforço de compactação, mas sempre existe um limite prático. Assim, nas experiências de CHALDER (64), com pastilhas de 12,5 mm de diâmetro e pressão de compactação de $2,8 \text{ t/cm}^2$, sinterizadas a $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos em hidrogênio, analisando-se apenas o tamanho de partícula, constatou-se que pós com 1μ de tamanho de partícula sinterizam facilmente a densidades superiores a 95% da teórica, admitida como $10,96 \text{ g/cm}^3$, enquanto, com 50-100 μ , apenas a 70%.

Por outro lado, de resultados de BEL e CARTERET (65), a superfície específica para se conseguir uma pastilha sinterizada de elevada densidade, esta deve estar compreendida entre 8 e $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Dos resultados experimentais obtidos por CHALDER e colaboradores (66), para pós de várias procedências, superfícies específicas compreendidas entre 5 e $8 \text{ m}^2/\text{g}$ conduziram a pastilhas sinterizadas com densidades superiores a 95% da teórica. Já os resultados ob

tidos por CARPENTER e colaboradores (67), para as suas condições experimentais e pós, mostraram que pós, com superfícies específicas compreendidas entre 1,5 a 3,5 m²/g, resultaram em excelentes resultados. (fig. 9).

Valores muito elevados de superfície específica conduzem normalmente a pós pirofóricos, isto é, a pós extremamente ativos: ter-se-iam aqui problemas quanto a obtenção e armazenamento do pó, bem como resultados na sinterização baixos, apesar de na literatura existir referência de bons resultados com pós de elevada superfície específica (68). De outro lado, pós com valores muito baixos de superfície específica conduzem a baixos resultados na sinterização.

Em conclusão, é importante que se tenha um pó com sua superfície compreendida dentro de uma faixa de valores, quando se objetiva a produção de pastilhas de elevada densidade, devendo-se ressaltar, aqui, que seus resultados traduzem melhor uma tendência de sinterabilidade do pó, quando acompanhados de estudos de microscopia eletrônica e tamanho de partículas. Há uma interdependência grande entre os fatores: superfície específica, tamanho de partícula e relação O/U, o que nunca deve ser esquecido em uma caracterização de pós de UO₂ para sinterização.

CAPÍTULO 4 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE UO_2 PARA SINTERIZAÇÃO

A caracterização de pós de UO_2 , objetivando pastilhas de elevada densidade, como se comentou anteriormente, requer o conhecimento de um conjunto de propriedades físico-químicas, entre as quais: tamanho e forma da partícula, densidade, rugosidade, superfície específica, reatividade química, relação O/U e microestrutura.

O conhecimento dessas propriedades é obtido através de ensaios, que fornecem dados qualitativos ou quantitativos. Os principais ensaios de caracterização de UO_2 serão citados em seguida, discutindo-se o princípio em que se baseiam. Dar-se-á ênfase especial à superfície específica, por se considerar um dos testes mais importantes.

4.1 RELAÇÃO O/U

O desvio da estequiometria, no sentido de oxigênio em excesso, tem uma influência muito grande na sinterização de pós de UO_2 . Essa influência, conforme pode-se deduzir da curva experimental de densidade da pastilha sinterizada em função da relação O/U, anteriormente citada, tem efeito muito maior para a relação O/U entre 2,00 e 2,05. Por outro lado, a plasticidade do UO_2 aumenta com a relação O/U, de tal forma que as temperaturas de deformação plástica do UO_{2+x} com 2,06 e 2,16 são, respectivamente, 800 °C e 1600 °C, conforme SCOTT e colaboradores (68). Sabe-se, ainda, conforme WILLIAMS (69) que, para se obter uma dada densidade, para um pó de determinada origem e processamento, a temperatura que se requer para o $UO_{2,00}$ é 400 °C maior do que para o $UO_{2,08}$.

Tendo em vista as experiências realizadas por vários pesquisadores em usinas européias (70) de produção de UO_2 , pode-se considerar uma faixa interessante para a sinterização, pós com relação O/U compreendida entre 2,06 e 2,16.

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

Há vários métodos para se determinar a relação O/U, principalmen-

te (71):

- a) por via úmida, através da química analítica quantitativa normal;
- b) por técnica polarográfica;
- c) por oxidação de massa conhecida de UO_{2+x} ;
- d) por termogramas de análise termogravimétrica.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

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

A análise térmica diferencial, segundo CHALDER e colaboradores (72), é um bom ensaio de caracterização de pós de UO_2 , quando se registram, geralmente, dois picos exotérmicos característicos, referentes aos estágios de transformação:



A primeira transformação é fortemente dependente do tamanho da partícula e natureza da mesma, o mesmo não se verificando com tal intensidade para a segunda. Com base nos picos exotérmicos, tem-se estabelecido critérios de caracterização de pós de UO_2 .

Há dois critérios diferentes, quanto à maneira de se caracterizar os pós por meio dos termogramas de análise térmica diferencial:

- a) Temperatura em que ocorre o primeiro pico exotérmico, segundo TAYLOR (73): por este critério, considera-se pô com boas características aquele para o qual o primeiro pico exotérmico ocorre dentro da faixa de tempe

raturas de 150 °C e 180 °C.

b) Diferença de temperatura em que se registram os dois picos exotérmicos, segundo CHALDER e colaboradores (74): de acordo com este critério, considera-se um bom pó para sinterização, aquele no qual a diferença de temperaturas entre os dois picos esteja compreendida entre 150 °C e 200 °C.

4.3 TAMANHO DE PARTÍCULAS

Apesar de haver numerosos métodos para se determinar o tamanho de partícula, a saber: elutriação (75), sedimentação (76), adsorção gasosa (77), permeamtria e microscopia, pode-se considerar apenas os dois últimos métodos como os mais realísticos, já que os outros trazem, em si, erros inerentes (78).

Far-se-ão, pois, breves comentários sobre os dois métodos de determinação de tamanho de partícula:

a) Permeamtria (78-81): basicamente, é a medida de depressão sofrida por um gás, quando este passa através de uma camada de pó, como consequência da resistência oposta pela mesma à essa passagem. É extremamente útil pela rapidez e simplicidade de operações. Quando se usa este processo, nota-se que o gás afeta apenas a superfície externa das partículas, motivo pelo qual se pode considerar o tamanho de partícula obtido como o mais realístico possível.

b) Microscopia (82): é o método de observação direta. Portanto, consegue o resultado mais real. Evidentemente, pelo fato de ser um processo trabalhoso e de difícil obtenção de uma amostra representativa, é menos utilizado como técnica de controle em regime de produção.

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

4.4 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Dentre as várias maneiras de se determinar a superfície específi-

ca (83-85), duas merecem ser analisadas para o caso particular do UO_2 :

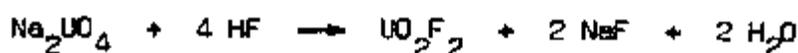
a) Adsorção gasosa (86): baseia-se, essencialmente, na adsorção de um gás - geralmente o nitrogênio, diluído em uma mistura gasosa, a pressões parciais definidas (87), na temperatura do nitrogênio líquido. A determinação se baseia nas isotermas de adsorção, empregando a equação BET (ver apêndice). Com este método determina-se a superfície específica total: interna e externa dos pós sendo, pois, sob o aspecto de sinterização, o método mais significativo. Ressalte-se, aqui, que o método não faz hipóteses geométricas para a forma das partículas do pó.

b) Permeametria (88): a determinação da superfície específica por este método é uma consequência da determinação do tamanho de partícula. Admite-se, neste caso, que a partícula do pó seja esférica, envolvendo, assim, hipótese de ordem geométrica. Ao medir a queda de pressão sofrida pelo fluxo de gás, consequência da resistência oposta pela camada do pó, este método determina apenas a parte externa da superfície da partícula. Logo, quantitativamente, o valor de superfície específica obtido por este processo, para um determinado pó, deverá ser menor do que pelo processo de adsorção gasosa.

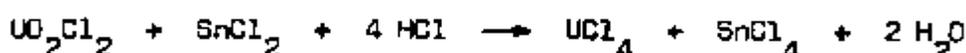
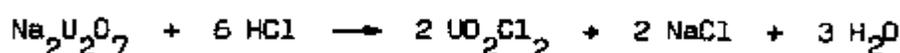
Em síntese, com a técnica de adsorção gasosa determina-se tanto a superfície externa como a interna de porosidades e fissuras, fornecendo, pois, a superfície total, o que já não acontece com a técnica de permeametria.

As experiências de vários pesquisadores têm mostrado o maior significado da técnica de adsorção gasosa, mas não desprezam a segunda. Consideram os pesquisadores que a diferença de valores entre a primeira e a segunda técnica fornece o grau de rugosidade da superfície (89), o que parece razoável.

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



Repetição deste trabalho (B. G. Harvey e G. O. Morris) /26/ - mostrou contudo que o UF_4 assim obtido estava invariavelmente contaminado com NaF (4 a 5% após secagem a 100°C). Como NaF é um contaminante indesejável, fez-se esforço para preparar UF_4 livre de sódio, e isso - foi possível utilizando-se uranato de sódio ou diuranato de sódio, em solução de ácido clorídrico ou sulfúrico, em vez de ácido fluorídrico. Por exemplo, UF_4 contendo menos de 0,1% de sódio pode ser obtido dissolvendo primeiro o diuranato de sódio em excesso de ácido clorídrico,



A fim de se obter um precipitado mais facilmente filtrável, - são requeridos eficientes agitação e aquecimento, e adição de ácido - fluorídrico lentamente e em grande excesso (100%). A cinética da redução com íons estanosos (Sn-II) foi estudada /26/ e os resultados foram compatíveis com uma fraca reação iônica, sendo que a velocidade aumenta rapidamente com a temperatura entre 17 e 110°C , além do excesso de ácido clorídrico também tender a aumentar a velocidade de redução. Entretanto, para redução rápida, a solução deve estar tão quente quanto possível, podendo-se obter completa conversão (92-97%), mas são muito sérios os problemas de corrosão com respeito ao manuseio de soluções - quentes contendo ácidos clorídrico e fluorídrico. Esse processo foi modificado usando ácido sulfúrico em vez de clorídrico, permitindo o uso de vasos forrados com chumbo,

CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL

Antes de se fazer a descrição das experiências, procurar-se-á dar uma visão global de todo o processo de fabricação de pastilhas sinterizadas de UO_2 , desde a forma em que é recebida a matéria-prima pelo Instituto de Energia Atômica. A maneira mais rápida e objetiva neste caso é por intermédio de um fluxograma mostrado na figura 10.

Vê-se, dessa maneira, que se parte do diuranato de sódio, forma sob a qual se recebe a matéria-prima da Administração da Produção da Monazita, na Divisão de Engenharia Química do IEA. Um dos produtos intermediários de processamento do diuranato de sódio é o diuranato de amônio purificado pelo processo de extração por solvente, ou pelo processo de troca iônica, na usina piloto da Divisão de Engenharia Química.

O diuranato de amônio é, então, enviado à Divisão de Metalurgia Nuclear, constituindo-se na matéria-prima a partir da qual se produz os vários óxidos, o mais importante dos quais, para a presente dissertação, é o dióxido de urânio. Este, após compactado em forma de pastilhas, é sinterizado, obtendo-se, assim, após o seu encapsulamento, o elemento combustível.

Após dada, em linhas gerais, uma visão global do assunto, far-se-á a descrição de equipamentos e aparelhos empregados nas experiências.

5.1 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

5.1.1 PROCESSAMENTO DOS PÓS E FABRICAÇÃO DAS PASTILHAS

Empregaram-se, para o processamento dos pós e fabricação das pastilhas, os equipamentos das instalações da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA.

Para a calcinação de pequenas quantidades de diuranato de amônio, empregaram-se bandejas com as seguintes dimensões: 178 mm x 80 mm x 60 mm, com paredes de 9 mm de espessura e o forno de mufla, elétrico, Thermolyne 2000, de 2 kW, para temperatura máxima de 1200 °C.

Para a calcinação de quantidades médias, empregaram-se as mesmas bandejas de Fe-Al e o forno de mufla elétrico da Thermo-Electric Co., Dubuque, Iowa, de 7 kW e temperatura máxima de 1000 °C.

Para a calcinação de quantidades grandes- mais do que 2 kg, empregaram-se bandejas de Fe-Cr com 26% Cr, com as seguintes dimensões: 495 mm x 235 mm x 30 mm, com paredes de 10 mm e o forno de mufla elétrico Sothite, de 24 kW, para temperatura máxima de 900 °C.

Fêz-se a redução em botes de grafita, de dimensões: 325 mm x 9 mm com 10 mm de espessura de parede, usando-se os fornos tubulares de mufla, em ferro fundido, aquecidos por resistência de níquel-cromo, com duas zonas de controle independente de temperatura, sob atmosfera de hidrogênio e com dispositivo para lavagem com argônio para extremidades de carga e descarga. A potência varia entre 3 e 6 kW. As muflas têm nas extremidades, válvulas de gaveta, admitindo-se argônio antes da abertura.

A operação de pesagem das cargas é feita, dentro da capela dotada de exaustão, com balanças Mettler de 2.000 g e precisão de 0,5 g.

A moagem é feita em moinho de bolas, de parede revestida com PVC, empregando bolas de aço de rolamento, de cerca de 10 mm de diâmetro. A velocidade periférica é de 26 m/min.

O peneiramento é realizado com um sistema de peneiras em um vibrador, marca Produstest, com tempo de peneiramento controlável, em minutos.

A compactação foi feita em prensa Fred-Frey, semi-automática, hidráulica, de 30 t de esforço máximo. Empregaram-se matrizes cilíndricas flutuantes, que permitem desenvolvimento de esforço de duplo efeito, o que minimiza os gradientes de densidade na pastilha. O carregamento da matriz é feito por meio de funil de vidro, em capela, dotada de exaustão, existente ao lado da prensa.

O controle de massa da pastilha é realizado em balança "Mettler" para 1.000 g, com precisão de 0,001 g, e as medidas geométricas de diâmetro e altura da pastilha através de micrômetro de 25 mm, com precisão de 0,01 mm.

A sinterização da pastilha é feita, com algumas adaptações, em forno de mufla de alumina, aquecido por resistência de carboneto de silício, com temperatura máxima de 1400 °C e de 8 kW de potência. A atmosfera empregada foi de argônio. As pastilhas são carregadas em tubo de alumina, mergulhadas em pó de alumina estabilizada, pura. A conexão entre o tubo de alumina e o

gás é feita através de uma rólha de borracha, vazada com um tubo de aço. As extremidades da mufra eram refrigeradas por água corrente. O controle da vazão de gás era feito por um medidor acoplado ao cilindro.

5.1.2 ENSAIO DOS PÓS

Foi necessário, para o ensaio de pós, a colaboração de vários laboratórios, entre os quais podem-se citar os seguintes:

Seção de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Laboratório do Centro de Pesquisas "Dr. Armando Salles de Oliveira", da Refinaria de Petróleo União, de Capuava, Laboratório de Analítica, da Administração da Produção de Monazita e Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade de São Paulo.

Assim, os seguintes aparelhos e equipamentos foram utilizados para os ensaios de:

a) Tamanho médio de partículas: empregou-se o aparelho "Fisher-Sub Sieve Sizer", do Laboratório de Analítica, da Administração da Produção da Monazita, que se baseia nos princípios de permeometria. É dotado de um compactador de pó a níveis e porosidades padronizados em um ábaco que, inclusive, fornece diretamente o tamanho médio das partículas. O ar é forçado através da amostra por meio de um pequeno compressor e a queda de pressão, provocada no fluxo de ar ao atravessar a camada de pó da amostra, é registrada num manômetro de água. Mede-se, assim, tamanho médio de partícula na faixa de 0,2 a 50 micra.

b) Análise térmica diferencial: utilizou-se o aparelho instalado na Seção de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Consiste, basicamente, de um pequeno forno elétrico, no qual vai um disco dotado de orifícios para o padrão e para o corpo de prova. Tem-se termopares acoplados ao disco, junto ao padrão e ao corpo de prova e ligados a um registrador.

c) Superfície específica: a superfície específica foi determinada pelo aparelho BET modificado, de adsorção gasosa. Constitui-se de uma unidade de cromatografia gasosa; um forno aquecido a resistência elétrica para a fase de degaseificação da amostra; uma unidade Sargent, registradora e inte-

gradora, para as fases de adsorção e dessorção dos gases. O aparelho emprega como gás de arraste o hélio e como de adsorção, o nitrogênio. A adsorção gasosa é feita na temperatura do nitrogênio líquido.

d) Relação O/U: quando determinada pelo processo de oxidação, empregou-se o forno de mufla elétrico, de 2 kW, Thermolyne 2000, da Divisão de Metalurgia Nuclear do LEA.

e) Microscopia óptica: usou-se o banco metalográfico Leitz-MM5, com ecran para observação de microestrutura, empregando tanto a iluminação com lâmpada de xenônio como de tungstênio. O aumento máximo é de 1.600X, com resolução de 0,5 micron.

f) Microscopia eletrônica: utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão, do Centro de Microscopia Eletrônica da USP, Siemens Elmiskop I, com as seguintes características:

Tensões aceleradoras: 40, 60, 80 e 100 kV, aumento direto máximo: 160.000 X, aumento usual direto: 10.000 até 40.000 X, capacidade de tirar fotografias: 12 seguidas. (6,5 x 9 cm), vácuo na coluna: 8×10^{-4} (10^{-5}) mm Hg, sistema constituído de 5 lentes, sendo duas condensadoras; 1 objetiva; 1 intermediária e 1 sistema projetor e poder de resolução máximo: 4°Å .

5.2 DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

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

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

A primeira etapa consiste em se levantar um conjunto de propriedades físico-químicas dos pós de UO_2 através de ensaios, que permitam caracterizar o pó, seja a partir de dados qualitativos, seja a partir de dados quantitativos obtidos através dos mesmos.

A segunda etapa consiste na sinterização de pastilhas de UO_2 , obtidas por compactação a frio de pós caracterizados.

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

Assim, como já foi enfatizado anteriormente, conduzir-se-ão as experiências com o objetivo não só de testes de caracterização, bem como uma possível correlação entre os dados dos testes e os resultados de sinterização. Dar-se-á, contudo, uma importância toda especial à superfície específica dos pós, conforme mencionado anteriormente. Isto significa, em outros termos, que se considerará, no âmbito desta dissertação, a superfície específica como a principal característica do pó para a sinterização. Nestas condições, as experiências de caracterização dos pós basear-se-ão em condições experimentais tais que se consiga a alteração da superfície específica dos mesmos.

A superfície específica do pó de UO_2 depende muito das condições experimentais de processamento e da maneira de obtenção do sal que lhe dá origem. Por outro lado, uma vez fixadas as condições de precipitação do sal, a superfície específica do óxido final pode ser alterada por condições experimentais de processamento ulterior.

Assim, entre outras:

- a) temperaturas e tempos à temperatura de calcinação e redução
- b) moagem
- c) ciclos de oxidação e redução.

No âmbito desta dissertação, far-se-ão apenas experiências tendo em vista os seguintes itens:

- a) dependência da superfície específica do pó de UO_2 com o sal que lhe dá origem;
- b) dependência da superfície específica do pó com as temperaturas e tempos à temperatura de calcinação e de redução; e
- c) dependência da superfície específica com a moagem.

Evidentemente, para cada um dos itens, deverá haver um conjunto de ensaios de caracterização, que dêem uma visão mais real na análise dessas de

pendências. Em cada um dos itens mencionados acima, escolheram-se os ensaios de caracterização, que pareceram ser os mais adequados e que melhor refletiriam as variáveis em consideração.

Assim, iniciar-se-á a descrição das experiências realizadas nos itens propostos.

5.2.1 INFLUÊNCIA DA ORIGEM DO DIURANATO DE AMÔNIO NA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

5.2.1.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE OBTENÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Tomaram-se duas partidas de diuranato de amônio:

- a) precipitado com amônia de uma solução de sulfato de urânio e purificado pelo processo de troca iônica, ao qual se denominou DUA-S; e
- b) precipitado com amônia de uma solução de nitrato de urânio e purificado pelo processo de extração por solvente, ao qual se denominou DUA-N. É sal de produção normal na usina piloto da Divisão de Engenharia Química, do IEA e cujas condições experimentais de obtenção constam da tabela V.

5.2.1.2 PREPARO DO DUA PARA A CALCINAÇÃO

O sal recebido pela Divisão de Metalurgia Nuclear apresenta muitos grumos pois é produto de precipitação, em meio líquido, apenas secado. Por este motivo, é triturado em almofariz, quando em pequena quantidade - como é o presente caso, ou moído em moinho de bolas, quando em grande quantidade, para acelerar a produção, e, em seguida, peneirado. No presente caso, usou-se a peneira de 100 malhas/polegada.

5.2.1.3 CALCINAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Os pós foram carregados em bandejas de Fe-Al e calcinados a 500 °C, por 2 horas à temperatura, no forno de laboratório Thermolyne. Os pós, originalmente de coloração amarela, após calcinados apresentaram cores alaranjado-típica de UO_3 - e negra - característica de U_3O_8 . Assim, na realidade, com

T A B E L A V

Condições de precipitação das partidas de diuranato de amônio empregadas para a obtenção de UO_2

designação	concentração de urânio (g/l)	pH		vazão (l/min)	tempo de precipitação com NH_3 (min)	temperatura (°C)	EDTA S/U (%)
		inicial	final				
DUA-S	65	10	6	3,05	130	58 - 60	0,5
DUA-N	33	1,95	8,2	-	23	40 - 60	0,5

esta temperatura de calcinação, conseguiu-se uma mistura de óxidos, aos quais se denominarão Calcinado-S e Calcinado-N, respectivamente, para os pós provenientes do DUA-S e DUA-N.

5.2.1.4 REDUÇÃO DO CALCINADO

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

5.2.1.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO REALIZADOS

Procurou-se mostrar as diferenças de características existentes entre os pós obtidos a partir de DUA de diferentes processos de obtenção. Tendo em vista este fato, os ensaios de caracterização escolhidos foram:

- a) determinação da relação O/U;
- b) análise térmica diferencial;
- c) microscopia óptica e eletrônica; e
- d) determinação da superfície específica,

que pareceram ser os mais adequados para ressaltar a diferença das características entre ambos os pós.

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

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

A análise térmica diferencial da amostra foi efetuada na Seção de Cerâmica do IPT, usando-se uma velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto.

A micrografia óptica foi obtida por técnica de lâminula, no banco metalográfico LEITZ-MMS, da Divisão de Metalurgia Nuclear. A lâminula foi preparada usando o álcool como dispersante e colocada ao ultra-som por 5 minu

tos.

A microscopia eletrônica do pó foi efetuada no Siemens Elmiskop I do Centro de Microscopia Eletrônica da USP. Empregou-se a técnica de réplica pré-sombreada de carbono, para o preparo do espécime. Dispersa-se uma pequena porção do material sobre uma lâmina de vidro; esta depois de seca é levada a um metalizador de alto vácuo, onde se faz uma deposição de um filme de platina de cerca de 100 Å, sob ângulo de 30° e, a seguir, com incidência normal, um filme contínuo e espesso de carbono. A seguir, a réplica é retirada da lâmina de vidro em água destilada, recortada e colocada em HF concentrado para a dissolução do UO_2 . A seguir a réplica é lavada em água destilada, retalhada, pescada em telas para microscopia eletrônica e levada ao microscópio eletrônico para ser examinada, com tensão aceleradora de 80 kV, em aumentos fixos de 1.000 e 5.000 X.

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

5.2.1.6 PRODUÇÃO DAS PASTILHAS

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

Uma vez efetuado o ensaio de compactabilidade, definiu-se a matriz de diâmetro igual a 12 mm e pressão de compactação: 1,3 e 2,7 t/cm² para a confecção das pastilhas. Na compactação, usou-se lubrificante apenas na matriz, evitando-se o emprêgo de aglomerante e lubrificante no pó. O carregamento da matriz foi feito em capela, usando-se funil de vidro. Obtida a pas-

tilha, esta foi controlada visualmente, examinando a existência ou não de defeitos superficiais, notadamente, distorções, laminações, e anotada a densidade a verde.

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

A operação de sinterização foi realizada a 1400 °C, sob atmosfera de argônio por 4 horas. A velocidade de aquecimento era lenta para ter-se:

- a) um aquecimento homogêneo da pastilha; e
- b) evitar choque térmico, consequência da baixa condutibilidade térmica do UO_2 , fato êsse acentuado com o aumento da temperatura.

Controlou-se, também, a velocidade de resfriamento até 1000 °C, de pois da qual a própria massa térmica do forno impedia resfriamento em velocidade superior a 12 °C/hora.

O ciclo de sinterização pode ser resumido, em termos de horas, da seguinte maneira:

T A B E L A VI

Ciclo total de sinterização

faixas de temperaturas (°C)	tempo (h)
20 a 1200	9,7
1200 a 1400	3,5
1400	4,0
1400 a 1200	3,3
1200 a 20	48,0

Esse ciclo de sinterização tem produzido, normalmente, bons resultados.

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

5.2.1.7 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

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

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

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

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

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

T A B E L A VII

Resultados experimentais de ensaios de caracterização de pós

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

Os resultados de microscopia mostram, também, diferenças fundamentais entre os pós de UO₂. As figuras 11 e 12 são micrografias de pós de UO₂-S e UO₂-N, respectivamente, obtidas por microscopia óptica, revelando uma grande diferença de formato dos mesmos.

As figuras 13 e 14 são resultados de microscopia eletrônica de pós de UO₂-S e UO₂-N, respectivamente, obtidos em condições experimentais próximas dos pós trabalhados - pois foram calcinados a 500 °C, por 3 horas e reduzidos a 900 °C, por 3 horas, sem moer os diuranatos de amônio no início - para efeito comparativo sob o aspecto da microscopia eletrônica. Nota-se que, para o UO₂-S, as partículas que constituem o aglomerado perdem praticamente a independência, mostrando alto estágio de coalescimento. Além disso, a sombra projetada mostra um aglomerado bastante volumoso, com espessura superior a 1 μ. O UO₂-N, por outro lado, apresenta-se em estágio menos intenso de coalescimento, sendo menor a espessura do seu aglomerado, com as partículas não chegando a perder o grau de independência no nível do UO₂-S.

Resumindo, pois, os dados obtidos nos ensaios de caracterização, pode-se concluir que o UO₂-N deverá, provavelmente, conduzir a pastilhas sintetizadas de densidades mais elevadas, pois:

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

b) a sua superfície específica apresenta-se na faixa considerada

favorável, segundo os critérios de CHALDER;

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

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

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

Após sinterizadas, as pastilhas de UO_2-N apresentaram densidades mais elevadas do que as de UO_2-S , e a diferença, no caso, é bastante sensível. De outro lado, em geral, pastilhas com densidade a verde maior apresentam densidades após sinterização maiores: este fato não ocorreu neste caso.

As relações O/U das pastilhas sinterizadas caíram, como se pode verificar na tabela VIII, que resume os principais resultados obtidos nas pastilhas.

T A B E L A VIII

Resultados experimentais obtidos nas pastilhas

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

(*) Admitiu-se a densidade teórica como sendo 10,96 g/cm³

Com os resultados da sinterização, confirmou-se tendência revelada pelo grupo de ensaios de caracterização realizado sobre os pós para esta parte experimental.

5.2.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO TEMPO À TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E REDUÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DOS PÓS

Tomou-se, com base nos resultados experimentais obtidos no item 5.2.1, o diuranato de amônio obtido de uma solução de nitrato de urânio, por precipitação com amônia, e purificado pelo processo de extração por solvente como matéria-prima, ao qual se denominou DUA-N. Decidiu-se por essa matéria-prima porque, durante a sinterização, pastilhas de UO_2 dela provenientes se comportaram melhor, atingindo densidades finais mais elevadas e relação O/U mais baixa.

Fizeram-se, na sequência, as operações de:

5.2.2.1 CALCINAÇÃO DO PÓ

Diversas temperaturas de calcinação foram pesquisadas: desde 300 °C até 750 °C, a primeira considerada baixa e a segunda, elevada. No primeiro caso tem-se um óxido de coloração alaranjada, típica de UO_3 , ao passo que na segunda, coloração enegrecida, característica de U_3O_8 . Dentro dessa gama de temperaturas, concentraram-se os estudos nas temperaturas de 500 °C e 750 °C.

Uma vez definidas as temperaturas de calcinação, fez-se variar o tempo à determinada temperatura, a fim de se analisar a sua influência sobre os resultados. Os tempos escolhidos foram 3 e 5 horas à temperatura. Conseguiu-se, pois, a obtenção de quatro pós calcinados segundo condições experimentais diferentes.

O processo de calcinação em si não se alterou, sendo a mesma realizada ao ar, em forno elétrico de mufla Sotite, usando bandejas de Fe-Cr. Não se efetuou a moagem grosseira do diuranato, tendo em vista a operação de redução posterior; procurou-se manter as mesmas condições de carregamento dos pós.

5.2.2.2 REDUÇÃO DOS PÓS

Pesquisou-se uma faixa extensa de temperatura - desde 500 °C a 900°C.

em experiências preliminares mas, no final, escolheram-se duas temperaturas, 750 °C e 900 °C, podendo-se considerar a primeira razoavelmente baixa e a segunda, alta.

Definidas as temperaturas de calcinação, fixaram-se dois tempos diferentes à temperatura, 1,0 e 3,0 horas, para se analisar a influência deste fator na superfície específica.

Disponha-se, nestas condições, de quatro pós reduzidos segundo condições experimentais diferentes, para cada um dos quatro pós resultantes da calcinação, totalizando, teoricamente, 16 pós de diferentes condições experimentais.

Não se alterou, também na redução, a operação em si. Os pós foram carregados em botes de grafita, procurando-se manter, sempre, as mesmas condições de carga e variando-se, unicamente, os fatores citados: temperatura e tempo à temperatura de redução.

Prevedendo-se a possibilidade de se obter um pó pirofórico após a redução, todos os pós foram apassivados com gás carbônico, obedecendo sempre as mesmas condições.

5.2.2.3 NOMENCLATURA DOS PÓS OBTIDOS

A fim de simplificar a explicação e discussão posteriores, convém estabelecer a seguinte nomenclatura para os pós obtidos: cada pó será dotado da letra N, acompanhado de dois índices - i e j, ambos variando de 1 a 4 -, o primeiro indicando as condições de calcinação e o segundo, de redução.

Assim, as condições experimentais de obtenção de pós podem ser resumidas pela tabela IX.

Como exemplo, um pó de código N-11 será aquele que foi calcinado a 500 °C por 3 horas à temperatura e reduzido a 750 °C por 1 hora, e, assim, sucessivamente.

T A B E L A IX

Condições experimentais de obtenção dos pós

Índice (i,j)	calcinação		redução	
	temperatura (°C)	tempo (h)	temperatura (°C)	tempo (h)
1	500	3	750	1
2	500	5	750	3
3	750	3	900	1
4	750	5	900	3

5.2.2.4 PREPARO DOS PÓS PARA COMPACTAÇÃO

Os pós, como se mencionou anteriormente, foram calcinados e reduzidos sem sofrer a moagem grosseira. Para compactação, o pó não deve ser carregado na matriz contendo grumos, motivo pelo qual se fez moagem grosseira após a redução dos pós. A fim de eliminar o fator subjetivo da moagem ao almofariz, os pós foram moídos em moinho de plástico, usando cilindros de porcelana estabilizada como meio de moagem.

A relação massa total carregada/massa de cilindro foi aproximadamente 2,0 e o tempo de moagem, 10,0 horas.

5.2.2.5 ENSAIOS REALIZADOS

Analisadas as variáveis envolvidas nos processamentos sofridos pelos pós, realizaram-se os seguintes ensaios:

- a) determinação da relação O/U;
- b) determinação da superfície específica dos pós; e
- c) microscopia eletrônica dos pós.

já que a relação O/U, superfície específica e microestrutura dos pós deverão ser suscetíveis de variação nas operações efetuadas com os pós.

5.2.2.6 COMPACTAÇÃO, SINTERIZAÇÃO E CONTRÔLE DAS PASTILHAS SINTERIZADAS

Para a compactação empregou-se técnica semelhante à já citada, mantendo-se as mesmas condições experimentais empregando-se, no entanto, apenas a pressão de compactação ($1,3 \text{ t/cm}^2$).

A sinterização das pastilhas foi realizada de maneira análoga à já mencionada.

Alterou-se, apenas, a técnica de determinação da relação O/U das pastilhas sinterizadas, usando-se a de oxidação.

5.2.2.7 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados experimentais de caracterização de pós estão resumidos na tabela X.

TABELA X

Resultados dos ensaios de caracterização

VO ₂	superfície específica (m ² /g)	relação O/U
N-11	4,7	2,14
N-12	4,6	2,11
N-13	3,6	2,08
N-14	2,9	2,08
N-21	4,6	2,13
N-31	3,4	2,10

Convém, da análise dos resultados de superfície específica, separar os dois efeitos inicialmente:

a) Temperatura:- O efeito da temperatura de processamento - calcinação e redução - sobre a superfície específica é bastante sensível, como se

pode verificar dos resultados de medidas: note-se que a superfície específica diminui com o aumento da temperatura de operação, como era de se esperar. Por outro lado, mantendo-se a temperatura de uma das operações e fazendo-se variar a da outra, o efeito que se consegue sobre a superfície específica é praticamente o mesmo.

b) Tempo:— O efeito do tempo à temperatura sobre a superfície específica não é tão acentuado quanto o apenas da temperatura. Assim mesmo, um aumento do tempo à temperatura de operação provoca uma ligeira alteração na superfície específica. Este efeito aumenta com o aumento da temperatura de operação, como se pode verificar pelos valores de superfície específica do pó N-11 e N-12 com N-13 e N-14.

Nota-se que, sob o aspecto da superfície específica, jogando-se com a temperatura de calcinação, pode-se obter aproximadamente o mesmo pó obtido segundo uma temperatura de redução mais drástica. Assim, os valores da superfície específica do N-13 e N-31 são praticamente os mesmos, notando-se que a diferença entre eles é desprezível pelo menos aparentemente.

Os resultados da relação O/U, por seu turno, mostram a necessidade de se tomar cuidados maiores em pós obtidos com baixa temperatura de calcinação e redução, pois nestes casos eles tendem a se desviar com maior facilidade da estequiometria. Os valores da relação O/U mostram-se coerentes com os de superfície específica.

As figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20 são micrografias eletrônicas dos pós, obtidas com o mesmo aumento, a fim de facilitar a comparação entre as mesmas. Nota-se que, seja aumentando as intensidades de redução (figuras 14, 15, 16 e 17), seja aumentando as de calcinação (figuras 14, 18, 19 e 20), as partículas tendem a se agregar com o aumento de intensidade das operações. Pode-se dizer, ainda, que a mesma semelhança notada nos valores da superfície específica na variação de temperatura de calcinação e redução, nota-se também nas micrografias dos pós.

Os resultados de compactação e sinterização de pastilhas estão resumidos na tabela XI.

Quanto aos resultados de compactação, as densidades alcançadas pe-

las pastilhas são bem próximas umas das outras para todos os pós, tôdas apresentando baixos valores.

Os resultados de sinterização, contudo foram bons, como se pode deduzir dos valores de densidade alcançados pelas pastilhas sinterizadas.

Tais resultados, quando correlacionados com a superfície específica, mostram tendência semelhante aos resultados obtidos por CARPENTER, mostrados na figura 9.

T A B E L A X I

Resultados experimentais de compactação e sinterização de pastilhas

UO ₂	compactação			sinterização		
	pressão (g/cm ²)	densidade (g/cm ³)	% D.T.	relação O/U	densidade (g/cm ³)	% D.T.
N-11	1,3	4,52	41,2	2,02	10,62	96,9
N-12	1,3	4,23	38,6	2,01	10,56	96,4
N-13	1,3	4,44	40,5	2,01	10,41	95,0
N-14	1,3	4,45	40,6	2,02	10,37	94,6
N-21	1,3	4,52	41,2	2,03	10,24	93,4
N-31	1,3	4,46	40,7	2,01	10,65	97,2
N-41	1,3	4,58	41,8	2,01	10,70	97,6

5.2.3 EFEITO DA MOAGEM SOBRE A SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO PÓ

5.2.3.1 ESCOLHA E PREPARO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Empregou-se, como matéria-prima para a produção do UO₂, o diuranato de amônio obtido por precipitação com amônia de uma solução de nitrato de urânio e purificado pelo processo de extração por solvente. O motivo de sua escolha é o mesmo do estudo anterior.

O pó do diuranato de amônio foi moído em almofariz e feito passar em peneira de 20 malhas/polegada, com a finalidade de se quebrar os grumos

provenientes de sua precipitação.

5.2.3.2 CALCINAÇÃO E REDUÇÃO

Efetuuou-se a calcinação e a redução do pó, mantendo-se a técnica anteriormente descrita.

1

Pode-se resumir as condições experimentais em que se efetuaram a calcinação e a redução através da tabela XII.

T A B E L A XII

Condições experimentais de obtenção do UO_2

	calcinação	redução
atmosfera	ar	hidrogênio
recipiente	bandeja de Fe-Cr	botes de grafita
temperatura (°C)	500	500
tempo à temperatura (h)	1	5
forno empregado	Sotite	Combustol

5.2.3.3 MOAGEM DO PÓ DE UO_2 OBTIDO

Para o estudo do efeito da moagem sobre a superfície específica do pó, fixaram-se tempos de moagem, a partir dos quais se retiraram quantidades de massas determinadas do pó, com o objetivo de se determinar os seus característicos e compactar pastilhas para correlacioná-los.

Assim, fixaram-se os seguintes tempos de moagem: 0,0 h; 2,5 h; 5,0 h; 10,0 h; 15,0 h e 30,0 horas de moagem.

Para a moagem do pó, utilizou-se o moinho de bolas, cujos característicos já foram anteriormente descritos.

Fixou-se a massa de amostras a retirar, para cada um dos tempos de

moagem pré-fixados, de 100,0 g - suficientes para os ensaios e para a confecção de pastilhas - e a relação massa total carregada/massa de bolas em 2,0 e, para que essa relação fosse mantida, a cada retirada de amostras fazia-se compensação da carga de bolas.

5.2.3.4 ENSAIOS REALIZADOS

Selecionaram-se os seguintes ensaios:

- 1) superfície específica;
- 2) relação O/U;
- 3) determinação da densidade; e
- 4) determinação do diâmetro médio de partículas, capazes de acompaⁿhar o processo de moagem.

A determinação da superfície específica e relação O/U foi feita de maneira análoga à já anteriormente descrita.

A densidade do pó foi determinada por técnica usual na Divisão de Metalurgia Nuclear.

A determinação do diâmetro médio de partícula foi feita no aparelho Fisher Sub Sieve Sizer, no Laboratório de Analítica da Administração de Produção da Monazita, usando, para cada determinação, massa igual à densidade teórica do pó, ou seja, 10,960 g de UO_2 , pesada em balança analítica.

5.2.3.5 COMPACTAÇÃO, SINTERIZAÇÃO E CONTRÔLE DAS PASTILHAS SINTERIZADAS

Para a confecção da pastilha, fixou-se a pressão de compactação igual a $2,6 \text{ t/cm}^2$ e massa carregada na matriz igual a 10,500 g. As demais condições experimentais foram mantidas tanto na compactação como na sinteriza^ção, análogas às já anteriormente descritas.

O controle da pastilha sinterizada também foi feito seguindo o mesmo esquema: determinação da densidade da pastilha; determinação da relação O/U; e inspeção visual para detecção de defeitos.

5.2.3.6 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de caracterização estão resumidos na tabela XIII.

T A B E L A XIII

Resultados dos ensaios de caracterização dos pós moídos

tempo de moagem (h)	densidade (g/cm ³)		tamanho médio de partículas (μ)	relação O/U	superfície específica (m ² /g)
	sôlta	limite			
0,0	2,0	2,7	2,6	2,09	2,7
2,5	2,8	3,4	5,0	2,10	3,5
5,0	3,0	3,7	5,7	2,10	3,4
10,0	3,2	4,0	7,6	2,10	3,2
15,0	3,2	4,0	6,0	2,10	3,2
30,0	3,3	3,9	6,5	2,10	3,5

Os resultados de determinação da relação O/U mostram que, durante o processamento do pó, não se registrou praticamente oxidação, estando as relações O/U dos pós moídos dentro da faixa considerada boa para sinterização.

A superfície específica sofreu um efeito sensível apenas na passagem da primeira para a segunda amostra, quando sua superfície específica passou de 2,7 m²/g para 3,5 m²/g, variação esta coerente com o efeito da moagem. Aumentando-se o tempo de moagem, a superfície específica variou em torno de 3,3 m²/g, tal que a moagem não influenciou muito sobre a superfície específica após as primeiras horas de moagem, pelo menos nas condições experimentais em que ela foi efetuada.

A densidade dos pós aumentou continuamente com o tempo de moagem, até se estabilizar praticamente com 10,0 horas de moagem, como se pode verificar na tabela XIII; estando este aumento perfeitamente coerente com o efeito da moagem. Significa, em outros termos, que está havendo diminuição de grãos com poros fechados pela quebra e arredondamento dos mesmos, causados pelo efeito da moagem.

O tamanho médio de partículas, por seu turno sofreu uma variação anômala a primeira vista, pois houve um aumento do tamanho médio com o tempo de moagem. Tal aumento, contudo, pode ser explicado com base no processo de medida (= permeometria) do tamanho médio de partícula e pelo fenômeno de aglomeração e desintegração que acompanha o processo de moagem. Com a moagem,

provavelmente, diminuiu-se a porosidade na camada de pó, compactada segundo um padrão, e que resiste à passagem de gás, fornecendo como consequência resultados maiores na medida.

A tabela XIV resume os resultados conseguidos na compactação e sinterização das pastilhas.

T A B E L A XIV

Resultados experimentais de compactação e sinterização das pastilhas

tempo de moagem	compactação		sinterização		
	densidade (g/cm ³)	% D.T.	densidade (g/cm ³)	% D.T.	relação O/U
0,0	4,86	44,3	9,85	89,9	2,02
2,5	5,04	46,0	10,25	93,5	2,02
5,0	5,25	47,9	10,45	95,3	2,00
10,0	5,33	48,6	10,19	93,0	2,01
15,0	5,42	49,4	10,11	92,8	2,01
30,0	5,57	50,8	10,20	93,1	2,01

A moagem favoreceu, na fase de compactação, à obtenção de pastilhas com densidades a verde maiores, tendo esse efeito sido constatado continuamente, ou seja, quanto maior o tempo de moagem, maior a densidade a verde da pastilha compactada, efeito este que se pode explicar pelo aumento da densidade solta do pó (tabela XIII).

A moagem, finalmente, favoreceu a sinterização, tendo as pastilhas alcançado densidades acima de 92,0% da teórica após 2,5 horas de moagem. Correlacionando-se os resultados de sinterização com os de superfície específica, não se consegue notar uma tendência nítida no comportamento do pó. Pode-se dizer apenas, que pós com superfície específica iguais ou superiores a 3,1 m²/g após a moagem, conduzem a pastilhas sinterizadas de densidade, acima de 92 % da teórica.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

1. O dicranato de amônio produzido a partir de sulfato de urânio - designado DUA-S - apresenta características físicas diferentes do sal de igual composição e pureza do oriundo do nitrato de urânio -designado DUA-N-; em particular, a densidade solta do pó de DUA-S é de $0,36 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a do DUA-N atinge $0,84 \text{ g/cm}^3$.

2. Os valores de superfície específica para o $\text{UO}_2\text{-N}$ foram de $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto para o $\text{UO}_2\text{-S}$, $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$, tendo ambos o mesmo valor da relação O/U. As análises térmicas diferenciais desses dois tipos de UO_2 indicaram diferenças sensíveis nas temperaturas em que ocorrem os picos exotérmicos: para o $\text{UO}_2\text{-N}$, o 1º pico verifica-se a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e o segundo a $520 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto para o $\text{UO}_2\text{-S}$, as temperaturas correspondentes são respectivamente $270 \text{ }^\circ\text{C}$ e $580 \text{ }^\circ\text{C}$ - (tabela VII). Os exames da estrutura ao microscópio eletrônico mostraram aglomerados sensivelmente maiores nos casos de $\text{UO}_2\text{-S}$, em comparação com o $\text{UO}_2\text{-N}$; mostraram igualmente que, para aquele, as partículas componentes do aglomerado se apresentavam em maior estágio de sinterização. Este conjunto de informações indica que, provavelmente, pastilhas de $\text{UO}_2\text{-N}$ alcançarão maiores densidades após a sinterização.

3. Realmente, as densidades de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-N}$ sinterizadas alcançaram, após sinterização a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas, em argônio, valor médio de $10,36 \text{ g/cm}^3$, enquanto apenas $9,63 \text{ g/cm}^3$, as de $\text{UO}_2\text{-S}$. Além disso, as pastilhas de $\text{UO}_2\text{-S}$ apresentaram a tendência de aderir à superfície dos botes de alumina, empregados naquela operação: esse efeito não foi constatado com o $\text{UO}_2\text{-N}$.

4. Esses resultados indicaram a conveniência de os estudos da influência da temperatura e tempo à temperatura de calcinação e redução, bem como o efeito da moagem sobre os característicos dos pós vir a ser feito apenas com o DUA-N, não tendo, assim, sido utilizado o DUA-S.

5. O estudo da influência da temperatura de calcinação sobre os característicos do pó de UO_2 abrangeu as temperaturas de $300, 400, 500, 650$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas à temperatura escolhida. Os produtos de calcinação, quando obtidos a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, mostraram-se extremamente pirofóricos após a redução, só tendo estabilidade quando obtidos em temperatura no mínimo de

500 °C. Em consequência, o autor fixou as duas temperaturas dos extremos da faixa, para a calcinação. As temperaturas escolhidas para a redução tiveram a mesma razão.

6. A superfície específica é mais influenciada pela temperatura, seja a de calcinação, seja a de redução, do que pelo tempo.

7. Os pós de UO_2 obtidos por redução a 750 °C durante 1 hora, de pó calcinado a 500 °C durante 3 horas, apresentaram superfície específica de cerca de $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$, e produziram pastilhas de elevada densidade ($10,63 \text{ g}/\text{cm}^3$, equivalente a 96,9% da densidade teórica admitida como $10,96 \text{ g}/\text{cm}^3$). Mesmo pós que apresentaram superfície específica de $2,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ainda forneceram pastilhas de $10,37 \text{ g}/\text{cm}^3$, equivalente a 94,6% da teórica. Os pós, nessas condições, se comportaram de maneira análoga à descrita por CARPENTER em suas experiências de caracterização de pós, podendo assim ser considerados como pós de excelente comportamento na sinterização.

8. Estudou-se a influência da moagem dos pós de UO_2 sobre os característicos através de série de experiências de 2,5 até 30,0 horas de moagem, em condições mantidas constantes. Os resultados obtidos mostraram que as densidades, tanto solta como limite, aumentam sensivelmente com o aumento do tempo de moagem até um determinado valor, permanecendo constante a seguir. Quanto ao tamanho médio de partículas, determinado pelo permeâmetro Fisher, mostraram os resultados que ele aumenta com o tempo de moagem, o que pareceria à primeira vista uma anomalia. Essa aparente contradição é explicada pelo fechamento progressivo de poros na camada.

9. A superfície específica não apresentou variação sensível a não ser nos tempos iniciais da moagem, isto é, para a primeira amostra, em comparação com o material não moído.

10. A influência da moagem dos pós sobre o aumento de densidade da pastilha a verde é muito mais sensível do que sobre a densidade da pastilha sinterizada, tendendo a valores assintóticos com o tempo.

11. Os valores de superfície específica, quando correlacionados com as informações que se tiram da microscopia eletrônica, notadamente quanto à maneira de aglomeração (sinterização) das partículas, constituem elemento que

permita prever, principalmente para o po oriundo de nitrato de urânio, e produzido nas condições descritas, seu comportamento na sinterização. Mostrou-se que, nessas condições, se conseguiram pastilhas com até 97% da densidade teórica, quando compactadas sob $1,3 \text{ t/cm}^2$ e sinterizadas a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas sob argônio.

12. Finalmente, a caracterização de pos de UO_2 , para uso em cerâmica nuclear, não deve ser baseada em apenas um determinado característico (superfície específica, ou diâmetro médio de partícula, ou relação O/U, ou análise térmica diferencial, ou ainda o aspecto ao microscópio eletrônico), mas deve resultar - como mostraram os resultados da presente pesquisa - de um relacionamento de alguns desses índices entre si, os quais podem, e como se viu, determinar o comportamento do po.

CAPÍTULO 7 - INDICAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As conclusões acima expostas sugerem, bem como a discussão feita dos resultados, diversos temas adicionais que deverão ser objeto de trabalhos futuros nesse setor.

Sem pretender esgotar essas possibilidades, o autor enumera, a seguir, alguns dos pontos que lhe pareceram mais importantes para pesquisas posteriores.

a) Estudo experimental por microscopia eletrônica do efeito da moagem sobre os característicos de pós de UO_2 .

Nesse estudo, mantendo-se constantes as condições de moagem, fazer uma amostragem periódica do pó para microscopia eletrônica obtendo-se, ao mesmo tempo, dados de superfície específica e relação O/U. Estes ensaios, acompanhados dos resultados de sinterização, completariam praticamente o estudo do efeito da moagem sobre os característicos dos pós.

b) Estudo experimental de ciclos de oxidação e redução de pós de UO_2 .

Este estudo seria interessante no sentido de homogeneizar pós de UO_2 de processamentos diferentes, considerados não favoráveis para a sinterização, jogando-se com o fator mudança de reticulado na transformação UO_2 (cúbica de face centrada da Fluorita) a U_3O_8 (ortorrômbica) podendo-se, assim, variar os característicos dos pós.

c) Estudo experimental de irradiação de pastilhas de UO_2 perfeitamente caracterizadas.

Este estudo visaria analisar os efeitos da radiação nas pastilhas produzidas na Divisão de Metalurgia Nuclear.

d) Estudo experimental de determinação da condutibilidade térmica das pastilhas de UO_2 sinterizadas.

APÊNDICE: DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO PROCESSO BET MODIFICADO1. TEORIA DO PROCESSO BET:

Os métodos para a determinação da superfície específica se baseiam na determinação de isotermas ⁽⁹²⁾ dos gases sobre as superfícies dos sólidos. A isoterma em si é a quantidade de gás adsorvido em função da pressão de equilíbrio do gás adsorvido a uma pressão constante. Apesar de seu estudo pioneiro, a isoterma de LANGMUIR não conseguiu se difundir tanto quanto a de BRUNAUER, EMMET e TELLER (BET), onde se admite a adsorção de moléculas de gás em policamadas ⁽⁹³⁾, e não em monocamadas, como a de LANGMUIR.

Assim, o método de determinação de superfície específica utilizando a isoterma BET denomina-se BET ou processo volumétrico: basicamente, utiliza a medida da diminuição de pressão durante o processo de adsorção de um volume conhecido de gás em um sistema estático.

A isoterma de adsorção, nessas condições, com o uso de três pressões iniciais diferentes, convenientemente escolhidas, pode ser expressa pela equação original BET expressa por:

$$p/V_{ads} (p_0 - p) = (c-1)/V_m \cdot c \cdot p/p_0 + 1/V_m \cdot c \quad (1)$$

onde: V_{ads} é o volume adsorvido nas condições normais de pressão e temperatura; p , a pressão parcial de adsorção gasosa, p_0 , a pressão de saturação de adsorção do gás na temperatura do meio de resfriamento; c , constante que indica o "net" da energia de adsorção; V_m , volume do gás adsorvido, quando a superfície inteira da amostra é coberta com uma camada monomolecular.

Se a pressão relativa variar na faixa de 0,05 e 0,35, a equação (1) se comporta linearmente, segundo se constatou experimentalmente ⁽⁹⁴⁾.

Sendo V_m e c constantes para um determinado sistema, pode-se transformar a equação (1) em

$$p/V_{ads} (p_0 - p) = \alpha p/p_0 + \beta$$

onde α e β são constantes, valendo respectivamente $(c-1)/V_m \cdot c$ e $1/V_m \cdot c$

Tem-se, assim, que:

$$\alpha + \beta = 1/V_m \text{ e, portanto, } V_m = 1/\alpha + \beta$$

A equação (2) pode ser escrita na forma linear de duas incógnitas:

$$y = \alpha x + \beta \quad (3)$$

Colocando-se em um gráfico $p/V_{ads} (p_0 - p)$ em função de p/p_0 , o gráfico deverá resultar em uma reta do tipo da equação (3), onde α é o coeficiente angular da reta e β a intersecção. Com α e β obtidos através do gráfico, tem-se o valor de V_m . Conhecendo-se V_m e outros dados físicos, tem-se o valor da superfície específica (S_s), dada por:

$$S_s = S/w = V_m \cdot s_0 / w \quad (4)$$

sendo w a massa da amostra; S_s , superfície específica da amostra; S , a área da superfície da amostra; e s_0 , superfície coberta por uma monocamada de 1 ml de N_2 , sendo função do Número de Avogadro; V_m volume molar do gás adsorbato; e d a seção transversal da molécula do gás. No caso específico, quando se usa o gás nitrogênio como gás adsorbato, s_0 vale 4,35.

Finalmente a equação (4) pode ser transformada na forma:

$$S_s = 4,35 \cdot V_m / w$$

2. PRINCÍPIO DO BET MODIFICADO

Emprega a equação BET num fluxo contínuo de gases ⁽⁹⁶⁾, o que não era efetuado no BET convencional, quando se medem relações pressão-volume em um sistema de volume estático.

Básicamente fundamenta-se nos princípios de cromatografia gasosa, onde se substitui a coluna pela amostra previamente degaseificada. Faz-se passar uma mistura de dois gases - hélio e nitrogênio, sendo o primeiro, de arraste e o segundo, de adsorção - através da amostra. A condutibilidade térmica dos gases é medida através de um sistema análogo ao de ponte de Wheatstone para resistência elétrica -, é registrada diferencialmente por meio de

UF₄ e UO₂ - essas determinações são feitas após a extração seletiva do UO₂F₂ com álcool. O resíduo (UF₄ + UO₂) é tratado com oxalato de amônio, no qual apenas o UF₄ é solúvel /58/. O resíduo (UO₂ e eventualmente UO₃ e U₃O₈) é lavado, calcinado e pesado como U₃O₈. No filtrado determina-se o urânio para o conhecimento do conteúdo de UF₄ na amostra, ou por titulação com dicromato de potássio /55,56/, ou evaporando a solução e calcinando a U₃O₈.

III.4.2. Determinação da densidade real e aparente

Densidade real - obtida pelo método picnométrico /59/, baseado na determinação do volume de uma massa conhecida de pó imerso em líquido de densidade conhecida. Utilizou-se o tetracloreto de carbono.

Densidade aparente - a densidade solta foi obtida de acordo com o método padrão (Norma ASTM 8212-48) /60/, que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de volume conhecido (25 ± 0,05 cm³) com o pó e pesar essa quantidade, calculando-se em seguida a relação massa/volume. Para essas determinações as amostras foram peneiradas e utilizando-se a fração compreendida entre 60 e 120 "mesh". A densidade batida foi obtida pelo método clássico, que consiste em colocar uma quantidade conhecida de pó numa proveta graduada, deixando-a cair livremente 20 vezes, de uma altura de 15 cm, sobre uma base de cortiça, calculando-se em seguida a relação massa/volume. Utilizou-se uma proveta de 25 ml de capacidade e aproximadamente 10 g de material.

III.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA FLUORIDRETAÇÃO DE UO₂

A etapa de preparação de UO₂, a partir de DUA, utilizando-se reator semelhante ao usado nesta etapa de fluoridretação, já foi descrita /7/. Faremos apenas um resumo daquele trabalho, indicando as fases principais da fabricação de UO₂.

estar previamente desgaseificada.

Em muitos casos, contudo, se não houver necessidade de precisão, pode-se empregar uma técnica que requer apenas cerca de 10-15 minutos ⁽⁹⁹⁾, denominada "Análise de um Ponto".

Esta técnica se baseia no fato de que, na prática, quando se usa o nitrogênio como adsorbato, a intersecção da reta com a ordenada se verifica próximo à origem como mostra o gráfico da figura 21: constata-se que é praticamente igual a zero. Admitindo-se, assim, que a intersecção é igual a zero, no processo de "Análise de um Ponto" não há necessidade de se levantar o gráfico, calculando-se a superfície específica diretamente da equação da isoterma BET.

Quanto à precisão, se a pressão relativa se enquadrar na faixa de 0,20-0,35, ligando-se o ponto com a origem, resultará em um V_m^1 deduzido do gráfico cerca de 5% diferente ⁽¹⁰⁰⁾ do que o V_m obtido pelo gráfico de três pontos.

- (1) TABLEAU DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES CENTRALES NUCLEAIRES DE PUISS
SANCE DANS LE MONDE - "L'Economine Electrique", nº 58, 1969, Boletim da
UNIPEDE, compilado pela Revista Eletricidade, nº 64, p. 114-124.
- (2) MANDIL, I.H. e SCOTT, R.G. - "Uranium Dioxide and its Applications to Nu
clear Power Reactor", p. 9, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Appli
cations, J. Bella ed., Naval Reactors, Division of Reactor Development,
USAEC, 1961.
- (3) LOCH, L.D. e QUIRK, J.F. - "Ceramics", p. 293-296, Reactor Handbook, 2nd
Edition, v. 1, Materials, Interscience Publishers, 1960.
- (4) HOLDEN, R.H. - "Ceramic Fuel Elements", p. 13 e 63, ASM - USAEC Mono-
graph, Gordon e Breach, 1966.
- (5) Ref. (2), p. 9.
- (6) Ref. (4), p. 23.
- (7) GOEDEL, W.V. e BOKROS, J.C. - "The HTGR Coated Particle Fuel", p.
102-104, High Temperature Nuclear Fuels, Holden Ed., Metallurgical Socie
ty Conferences, v. 42, 1968, Gordon e Breach.
- (8) Ref. (4), p. 220.
- (9) HOLDEN, H.N. - "Dispersion Fuel Elements", American Society for Metals,
Gordon e Breach, 1967.
- (10) GROSSMAN, L.N. - "Uranium Oxide Fuel for Thermionic Energy Conversion",
p. 501-502, High Temperature Nuclear Fuels, Holden ed., Metallurgical So-
ciety Conferences, v. 42, 1968, Gordon e Breach.
- (11) KELLER, D.L. - "Dispersion Fuels", p. 304-330, Reactor Handbook, 2nd Edi
tion, v. 1. Materials, Interscience Publishers, 1960.
- (12) Ref. (4), p. 13-21.

- (13) Ref. (3), p. 293-294.
- (14) DUCKWORTH, V.H. - "Physical Properties of Uranium Dioxide", p. 173-177, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, J. Belle ed., Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.
- (15) Ref. (2), p. 9.
- (16) Ref. (4), p. 6.
- (17) Ref. (2), p. 9.
- (18) KINGERY, W.D.; ROSS, A.M. e BELLE, J. - "Thermal Conductivity", p. 185-187, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.
- (19) TENNERY, V.J. - "Review of Thermal Conductivity and Heat Transfer in Uranium Dioxide", p. 3, ORNL-2656.
- (20) READEY, D.W. e HANDWERK, J.H. - "Nuclear Fuel Materials", p. 51-52, Nuclear Science and Technology for Ceramists", Proceedings of the ACS Symposium, Washington, 1966.
- (21) BURKE, J.E. - "The Science and Technology of Sintering", p. 165, Physics and Chemistry of Ceramics, Klinsberg ed., Gordon e Breach, 1965.
- (22) Ref. (20), p. 47-60.
- (23) ROSS, A.M. - "The Dependence of the Thermal Conductivity of Uranium Dioxide, on Density, Microstructure, Stoichiometry and Thermal Neutron Irradiation", p. 30, AECL-1096, 1960.
- (24) Ref. (18), p. 186.
- (25) Ref. (18), p. 181.
- (26) ASAMOTO, R.R.; ANSELIN, F.L. e CONTI, A.E. - "The Effect of Density on the Thermal Conductivity of Uranium Dioxide", Journal of Nuclear Mate-

rials, v. 29, 1969.

- (27) Ref. (18), p. 178.
- (28) LOEB, A.L. - "Thermal Conductivity: VIII, A Theory of Porous Materials", p. 96-99, Journal Am. Chemical Society, v. 37, 1954.
- (29) FRANCK, J. e KINGERY, W.D. - "Thermal Conductivity: IX, Experimental effect of Porosity on Thermal Conductivity", p. 99-107, Journal Am. Chemical Society, v. 37, 1954.
- (30) Ref. (23), p. 24.
- (31) Ref. (26), p. 76-77.
- (32) Ref. (23), p. 13.
- (33) Ref. (23), p. 13-15.
- (34) Ref. (18), p. 183.
- (35) ROBERTSON, J.A.L. - "Irradiation effects in Nuclear Fuels", p. 4-17, Gordon e Breach, Interscience Publishers, 1969.
- (36) JASTRZEBSKI, D. - "Nature and Properties of Engineering Materials", p. 224-226, Wiley International Ed., Toppan Co., Ltd., Tokyo, 1959.
- (37) ARAGONES, M. e GUERRERO, H. - "The effect of Density and Grain Size on the Thermal Conductivity of UO_2 during Irradiation", p. 11-13, AECL-2564, 1966.
- (38) Ref. (23), p. 40-46.
- (39) CLAYTON, J.C. - "Characterization of Uranium Dioxide", p. 91-112, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.
- (40) CLAYTON, J.C. e ARONSON, S. - "Some Preparative Methods and Physical

Characteristics of Uranium Dioxide Powders", p. 43-51, Journal of Engineering Data, v. 6, 1961.

- (41) NISHIOKA, I.; BUENO, R.P.A. e CAPOCCHI, J.D.T. - "Nota Preliminar sobre a Caracterização de UO_2 para a Fabricação de Elementos Combustíveis", p. 734, Metalurgia, v. 25, nº 143, 1969.
- (42) LUSTMAN, B. e BELLE, J. - "Properties of UO_2 ", WAPD-184, 1957, Paris Fuel Element Technology Conference.
- (43) SCOTT, K.T. e HARRISON, K.T. - "Some Studies of the Oxidation of Uranium Dioxide", p. 307-319, Journal of Nuclear Materials, v. 8, 1963.
- (44) ROBERTS, L.E.J. - "The Oxides of Uranium V, The Chemisorption of Oxygen on UO_2 and UO_2-ThO_2 Solid Solutions", p. 3332, J. Chem. Soc., 1954.
- (45) Citado na Ref. (43), p. 308.
- (46) BELLE, J. - "Properties of Uranium Dioxide", p. 572, II International Conference on the Peaceful Uses of the Atomic Energy, v. 6, 1958.
- (47) WILLIAMS, J.; BARNES, E.; SCOTT, R. e HALL, A. - "Sintering of Uranium Oxides of Composition UO_2 to U_3O_8 in Various Atmospheres", p. 29, Journal of Nuclear Materials, v. 1, 1959.
- (48) MURRAY, P. e WILLIAMS, J. - "Ceramic and Cermets Fuels", p. 540, II Int. Conf. on Peac. Uses of At. En., Genebra, 1958.
- (49) Ref. (48), p. 540-543.
- (50) Ref. (47), p. 30.
- (51) Ref. (47), p. 37.
- (52) CHALDER, G.H.; BRIGHT, N.F.H.; PATERSON, D.L. e WATSON, L.C. - "The Fabrication and Properties of Uranium Dioxide Fuel", p. 591, II Int. Peac. Uses of At. En., Genebra, 1958.

- (53) BEL, A. e CARTERET, Y. - "Contribution to the Study of Sintering of Uranium Dioxide", p. 614, II Int. Peac. Uses of At. En., Geneva, 1958.
- (54) Citado na Ref. (43), p. 308.
- (55) TAYLOR, A.J.; HAYDON, M.P.; ROBBINS, J.M. e HARMS, W.D. - "Characterization of Spheroidal Uranium Dioxide Particles", p. 357, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, 1961.
- (56) DRIEAR, J.R. - "Establishing Methods of Characterizing UO_2 Powders", p. 73-74, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, 1961.
- (57) CARPENTER, J.F.; KUHLMAN, K. e NELSON, R.A. - "Uranium Dioxide Powder Characteristics and Ceramic Performance", p. 155, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, 1961.
- (58) Ref. (46), p. 571.
- (59) STENQUIST, D.R.; MASTEL, B. e ANICETTI, R.J. - "Correlation of Surface Characteristics with the Sintering Behavior of Uranium Dioxide Powders", HW-51712, 1957.
- (60) CLAYTON, J.C. e BERRIN, L. - "A Study of the Sintering Behavior of Some Uranium Dioxide Powders", p. 24, WAPD-BT-20, 1960.
- (61) Ref. (52), p. 590-591.
- (62) Ref. (46), p. 571.
- (63) MULLER, N.G. - "Pore Structure and Sintering of UO_2 ", p. 145, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide", TID-7637, 1961.
- (64) Ref. (52), p. 591.
- (65) Ref. (53), p. 619.
- (66) Ref. (52), p. 390-391.

- (67) DELMAS, R. - "Preparation and Sintering of Uranium Oxide Powders of High Reactivity", p. 59, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, 1961.
- (68) Ref. (57), p. 155.
- (69) SCOTT, R. HALL, A.R. e WILLIAMS, J. - "The Plastic Deformation of Uranium Oxides above 800 °C", p. 47-48, Journal of Nuclear Materials, v. 1. 1959.
- (70) Ref. (47), p. 37.
- (71) CALMON COSTA, E. - Comunicação verbal após regresso da visita a usinas europeias em 1969.
- (72) Ref. (39), p. 112.
- (73) Ref. (52), p. 591.
- (74) TAYLOR, A.J. - "Characterization of Uranium Dioxide Powders for Sintering" p. 35, Meeting on Characterization of Uranium Dioxide, TID-7637, p. 35, 1961.
- (75) Ref. (52), p. 592.
- (76) ALLEN, T. - "Particles Size Measurement", p. 110-112, Chapman e Hall, 1968.
- (77) Ref. (75), p. 138-141.
- (78) Ref. (39), p. 107.
- (79) Ref. (40), p. 49.
- (80) Ref. (39), p. 107.
- (81) Ref. (75), p. 190-195.
- (82) HAERTLEIN, J. e SACHSE, J.F. - "The Fisher Sub Sieve: a Rapide Method

for Estimating Particle Size" - Handbook of Metal Powders, Ed. Arnold R. Poster, p. 63-67, Reinhold Pu. Co., 1966.

- (83) Ref. (39), p. 107.
- (84) Ref. (75), p. 222-226.
- (85) Ref. (39), p. 96-99.
- (86) EGGERTSEN, F.T. e NELSEN, F.M. - "Determination of Surface Area Adsorption Measurements by a Continuous Flow Method", p. 1387-1390, Analytical Chemistry, v. 30, n° 8, 1958.
- (87) Ref. (75), p. 192-195.
- (88) ETRE, L.S. e CIEPLINSKI, E.W. - "The Determination of Specific Surface Areas with Gas Chromatographic Methods", p. 393, Ultra Fine Particles", John Wiley e Sons, 1963.
- (89) Ref. (39), p. 99.
- (90) Ref. (57), p. 155.
- (91) Ref. (53), p. 619.
- (92) JURA, G. - "The Determination of the Area of the Surfaces of Solids" - Physical Methods in Chemical Analysis", p. 264, Academic Press, 1951.
- (93) BRUNAUER, S.; EMMET, P.H. e TELLER, E. - "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" - p. 311¹,312; The Journal of American Chemical Society, v. 60, 1958.
- (94) Ref. (87), p. 393.
- (95) Ref. (75), p. 197.
- (96) Ref. (85), p. 1387-1390.

(97) Ref. (93), p. 397-398.

(98) Ref. (93), p. 404-405.

(99) Ref. (93), p. 404.

(100) Ref. (93), p. 405.

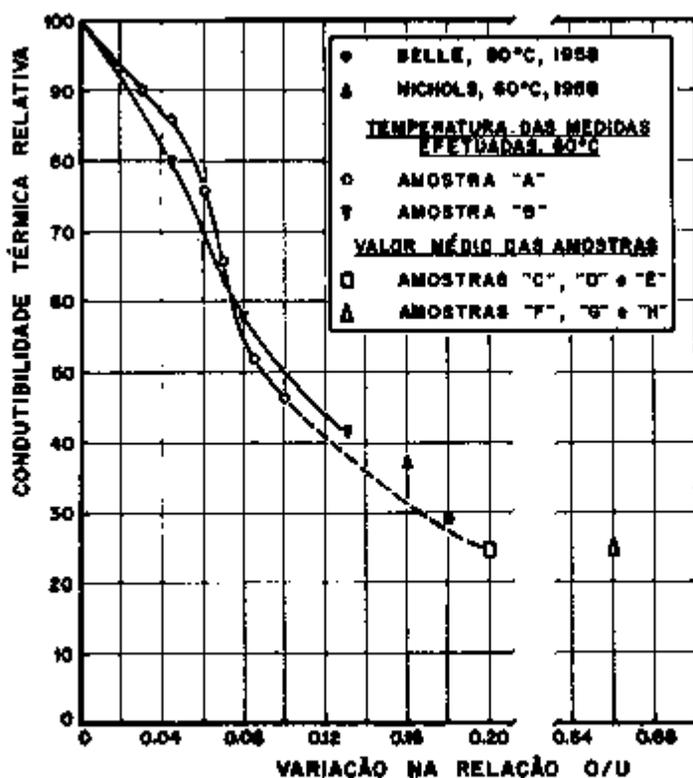


Fig. 1 - Variação da condutividade térmica de UO₂ com a relação C/V (ref. 23, p. 29)

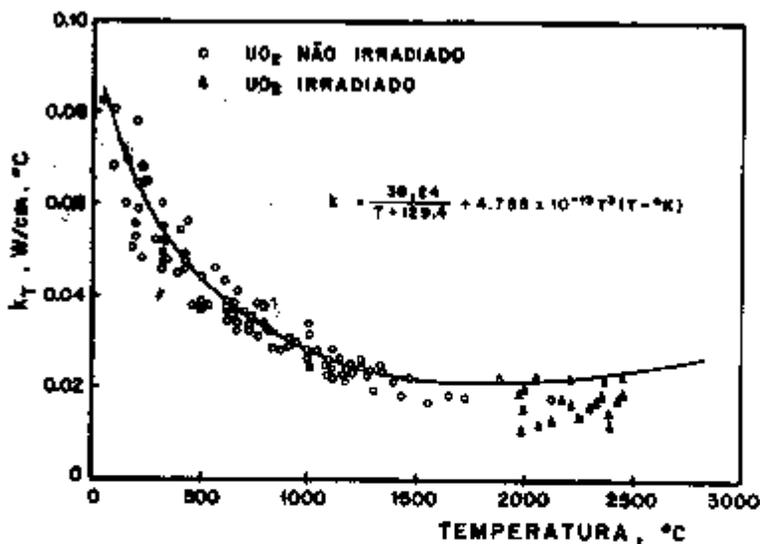


Fig. 2 - Variação da condutividade térmica do UO₂ com a temperatura (ref. 4, p. 17)

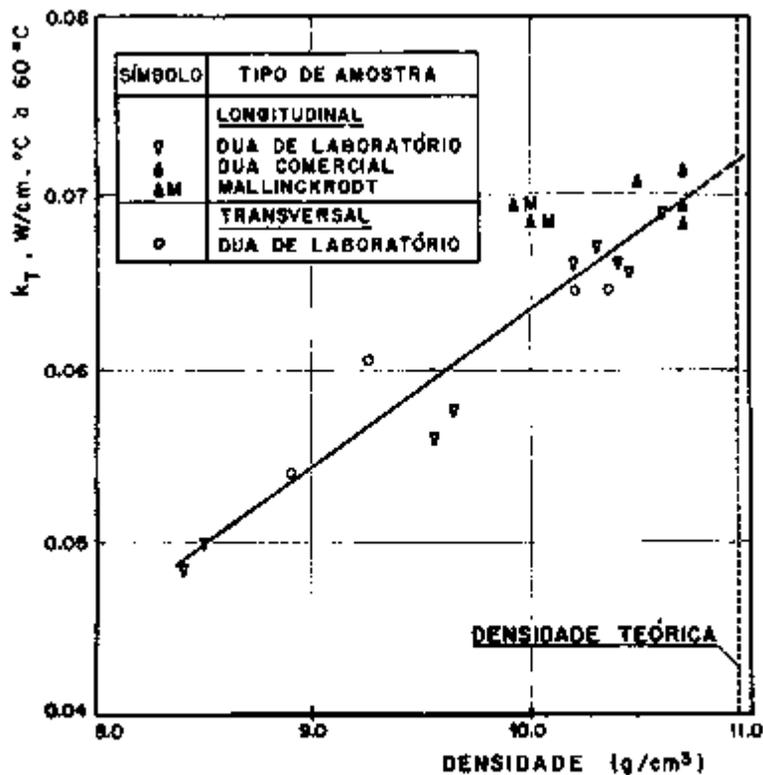


Fig. 3 - Variação da condutividade térmica corrigida para a densidade teórica, com a densidade (ref. 23, p. 14).

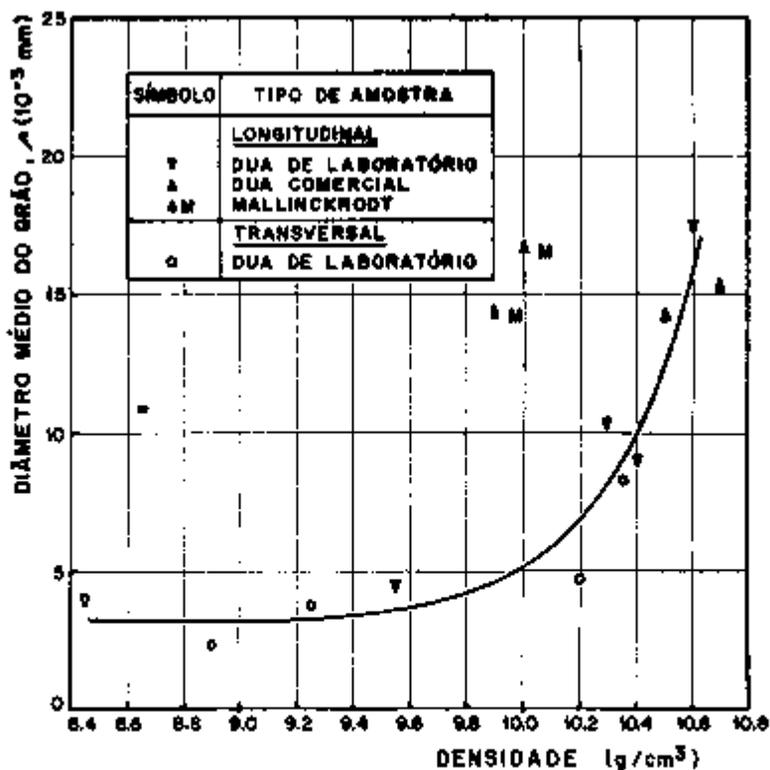


Fig. 4 - Variação do diâmetro médio do grão com a densidade (ref. 23, p. 12)

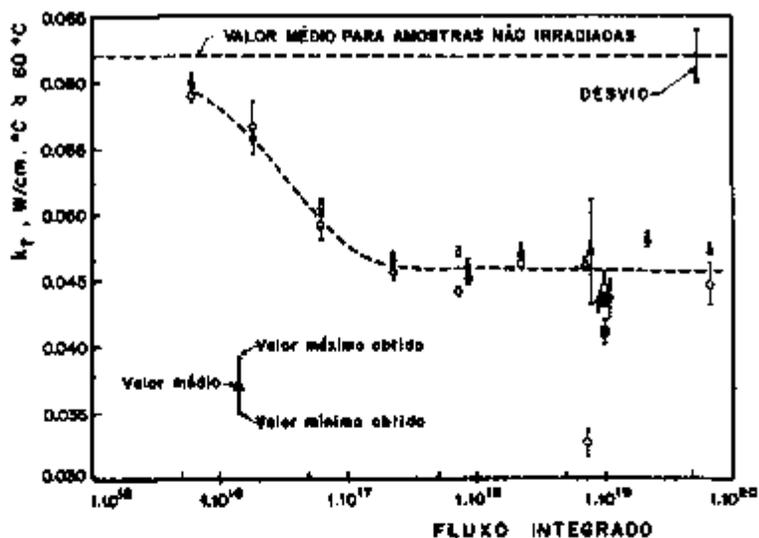


Fig. 5 - Efeito da irradiação de nêutrons térmicos sobre a condutividade térmica de UO_2 (ref. 23, p. 42)

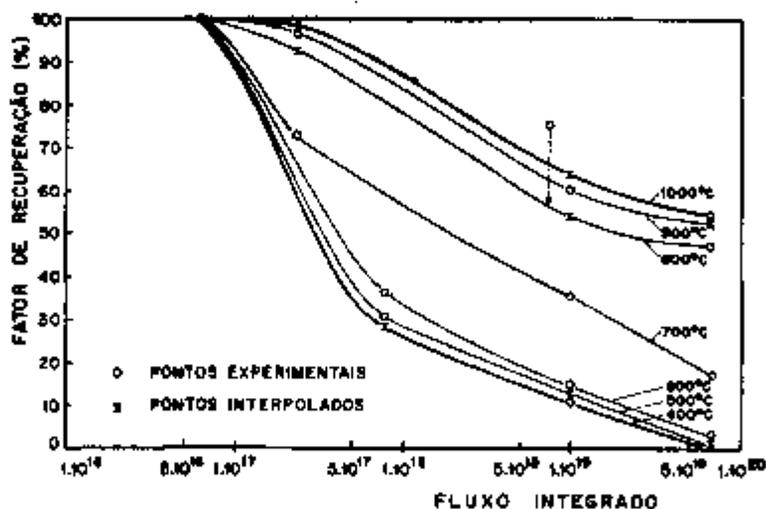


Fig. 6 - Efeito da irradiação de nêutrons térmicos sobre o fator de recuperação R, e varias temperaturas de recozimento (ref. 23, p. 44)

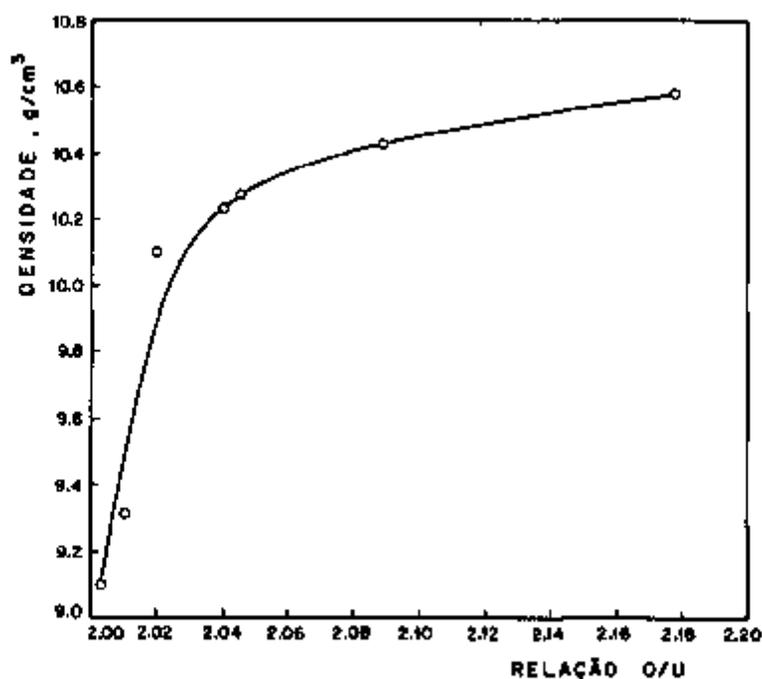


Fig. 7 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a relação O/U (ref. 48, p. 540)

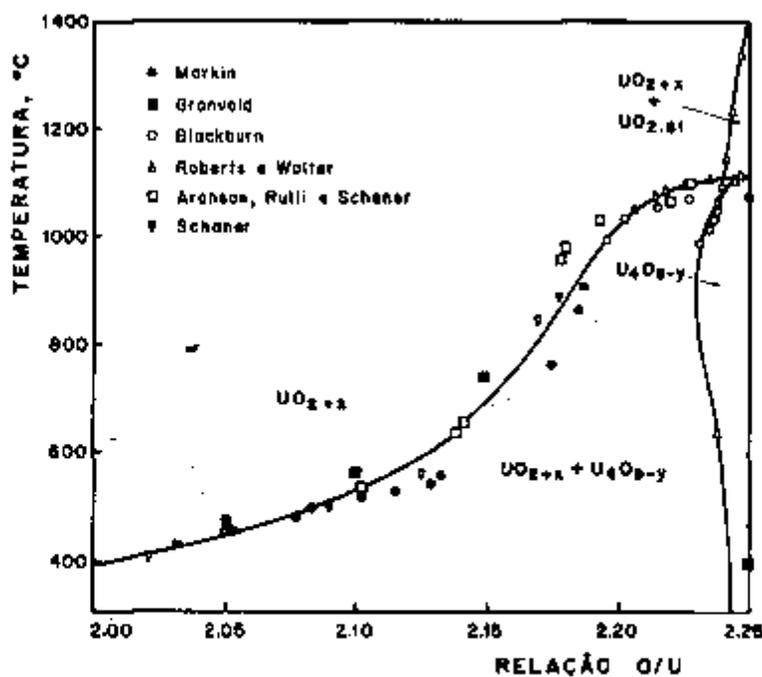


Fig. 8 - Diagrama de equilíbrio O-T (ref. 48, p. 16)

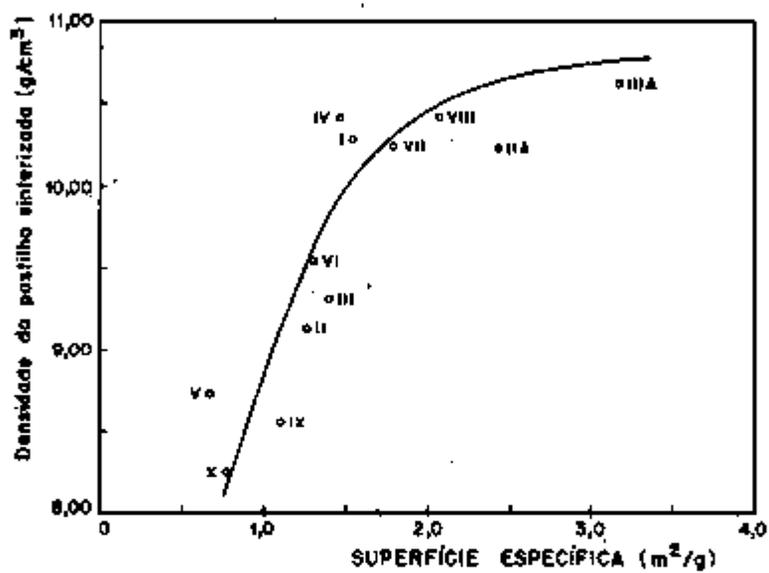


Fig. 9 - Variação da densidade da pastilha sinterizada com a superfície específica (ref. 57, p. 155).

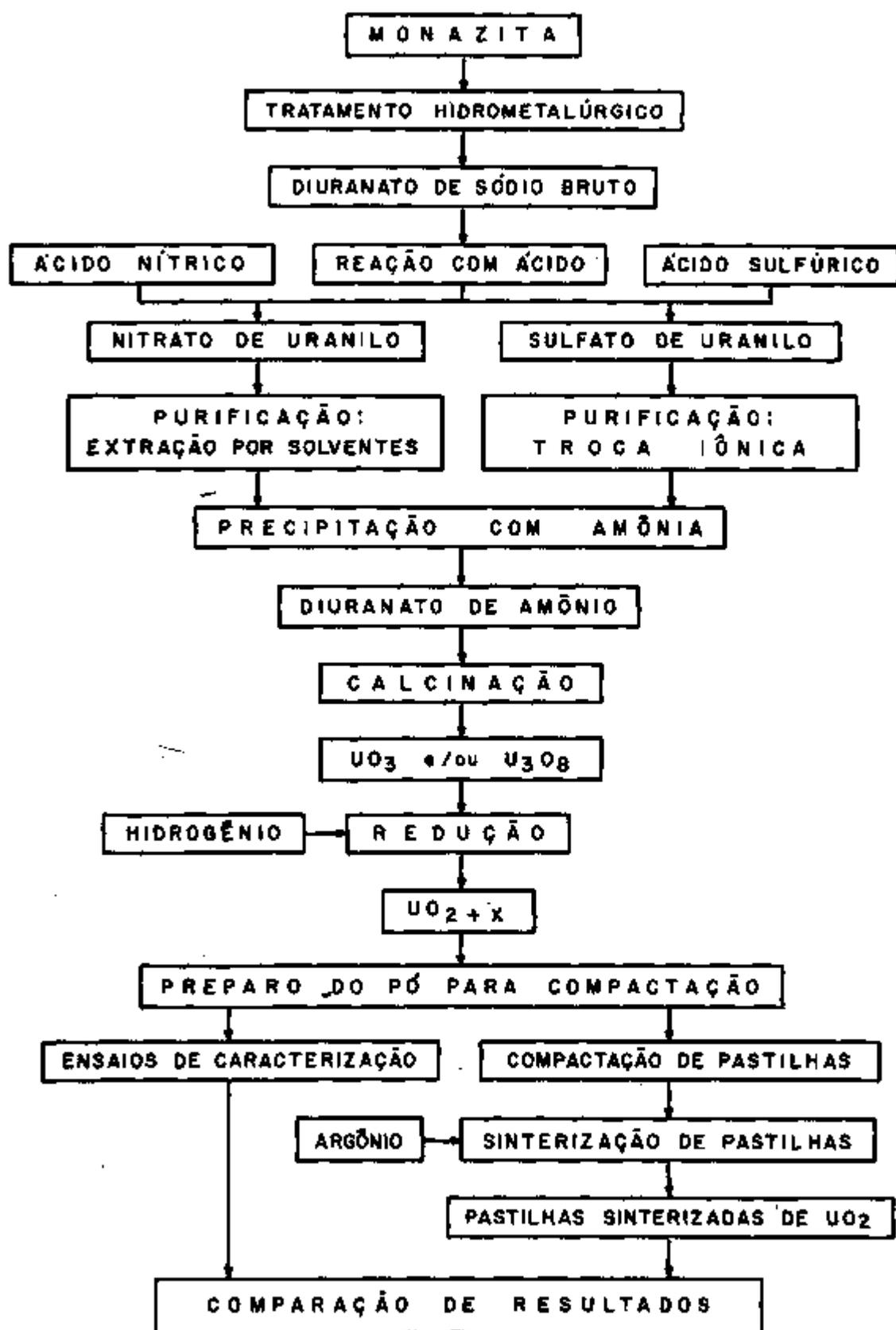


Fig. 10 - Sequência de operações desde a monazita até o ensaio de caracterização do pó e a compactação de pastilhas de UO_2 , seguida de sinterização.

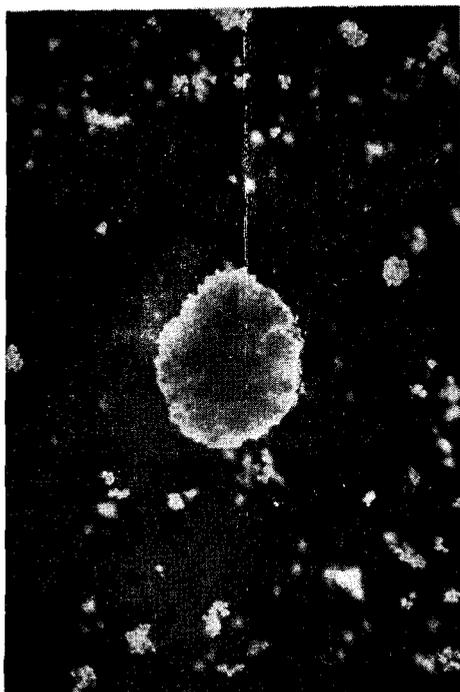


Fig. 11 - Pó UO_2 - S. Campo claro. 160 X

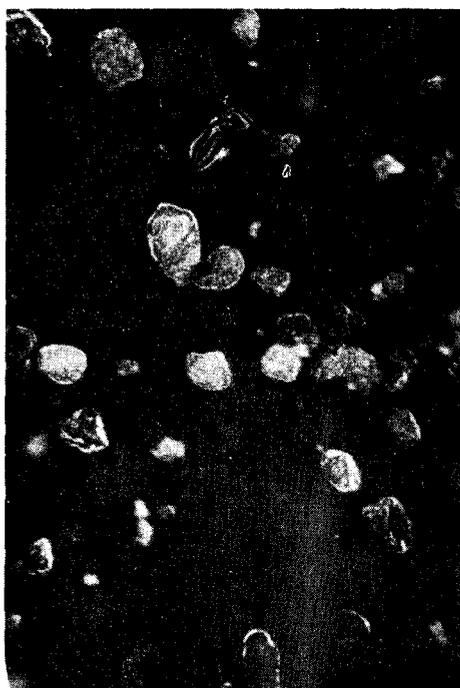


Fig. 12 - Pó UO_2 - N. Campo claro. 160 X

Micrografias eletrônicas de pós de UO_2 :

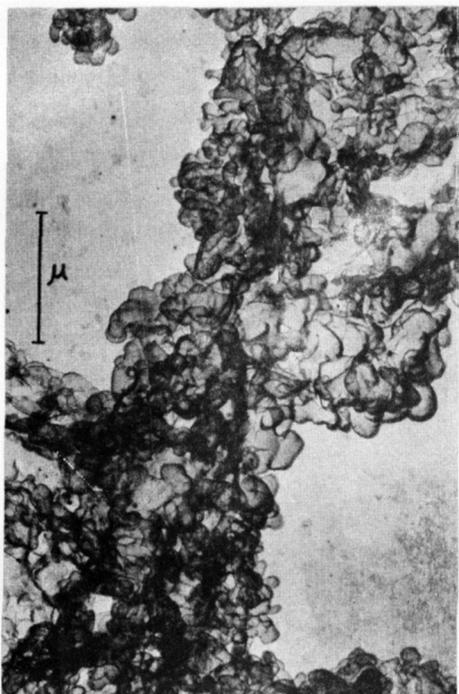


Fig. 13 - Réplica pré-sombreada de carbono (UO_2 -S) Aumento: 17.500 X

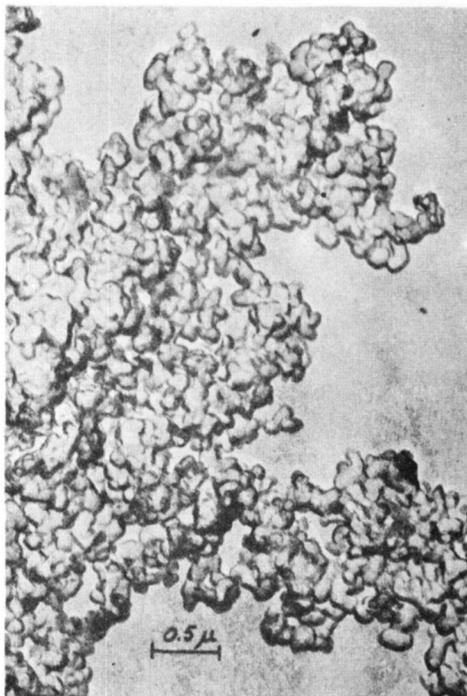


Fig. 14 - Réplica pré-sombreada de carbono (UO_2 -N) Aumento: 17.500 X
Amostra: N-14

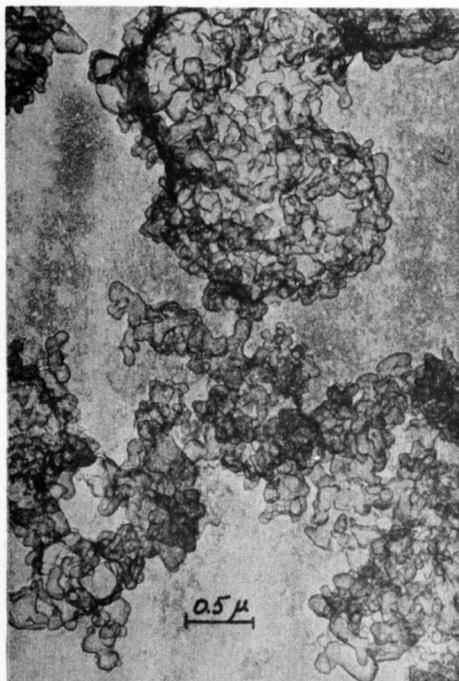


Fig. 15 - Réplica pré-sombreada de carbono Pó N-13 Aumento: 17.500 X

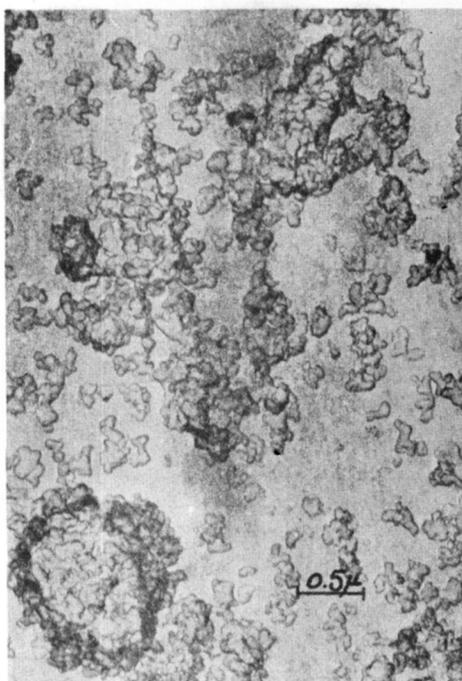


Fig. 16 - Réplica pré-sombreada de carbono Pó N-12 Aumento 17.500 X

Micrografias eletrônicas de pós de UO_2 :

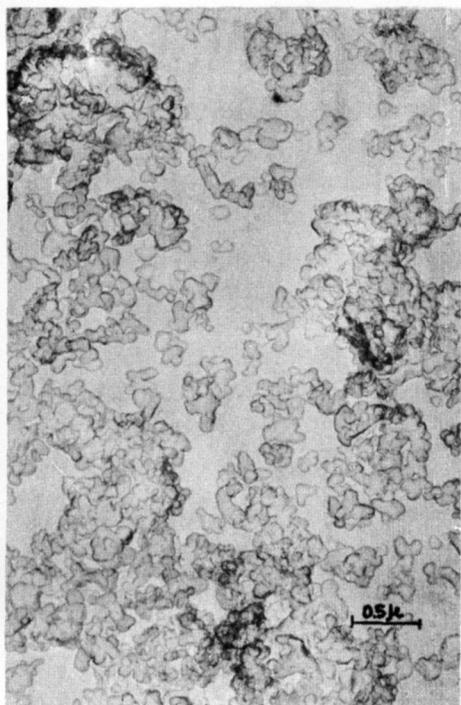


Fig. 17 - Réplica pré-sombreada de carbono
Pó N-11 Aumento: 17.500 X



Fig. 18 - Réplica pré-sombreada de carbono
Pó N-21 Aumento: 17.500 X

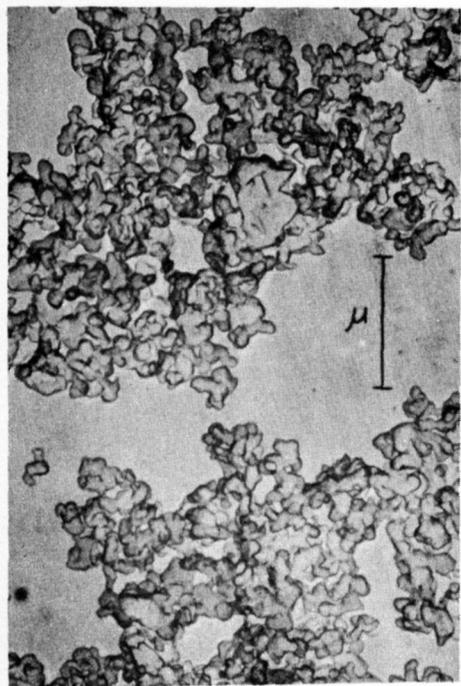


Fig. 19 - Réplica pré-sombreada de carbono
Pó N-31 Aumento: 17.500 X

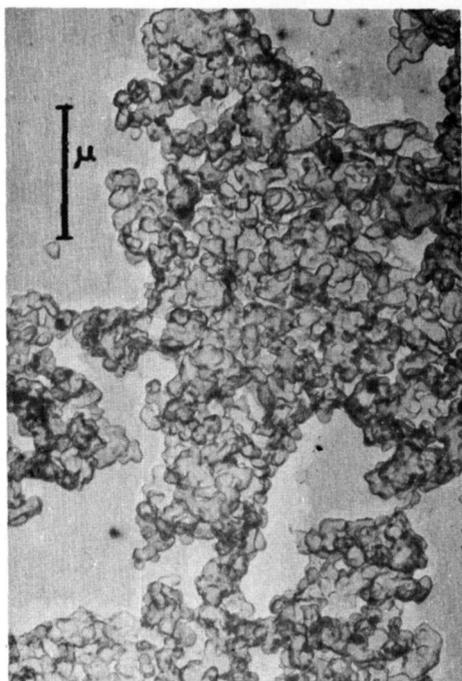


Fig. 20 - Réplica pré-sombreada de carbono
Pó N-41 Aumento: 17.500 X

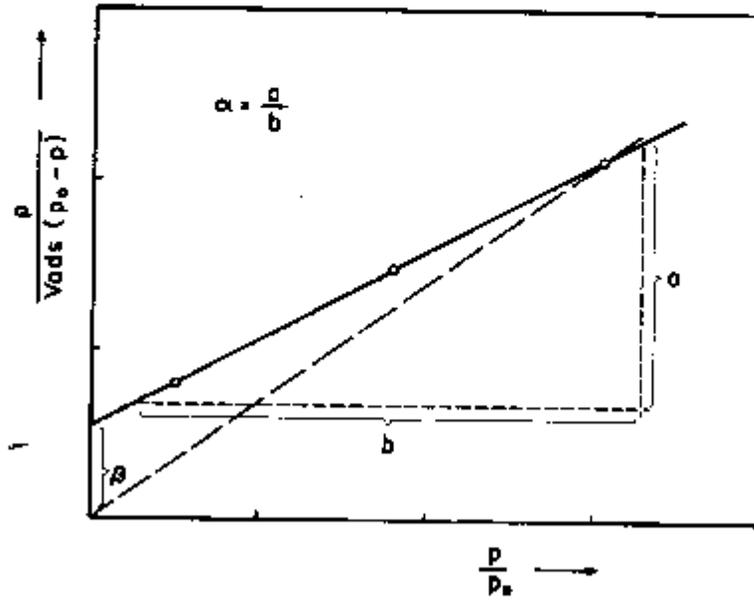


Fig. 21 - Gráfico da equação BET (ref. 27, p. 402)