

131073 34233
1145-BR--3437



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO EM ATMOSFERA DE CO₂

GLAUCIA REGINA TANZILLO SANTOS

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Humberto Gracher Fielha

São Paulo

1992



À minha avó, Mafalda.

Aos meus pais, Clara e Paulo.

À José Antônio

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação, apoio e confiança.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

À Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP).

Ao Msc. Michelângelo Durazzo pelo interesse e pelas proveitosas discussões no decorrer da redação.

À Wilmar Barbosa, Sérgio Carneiro dos Reis, Ana Maria M. Santos e Ivan D. Braga, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

À João Batista da Silva Neto pelo trabalho, apoio e amizade.

Ao Sr. Ronildo de Menezes pelo incentivo, amizade e revisão de texto.

À Selma Luiza Silva pela amizade, confiança e apoio.

Ao Msc. Nestor Fogaça Filho pelos comentários e amizade.

À Maria do Carmo C. Falcão pela atenção e amizade.

À Celso Vieira de Moraes pela dedicação e apoio na confecção das fotos no microscópio eletrônico de varredura.

Aos colegas Gilberto Marcondes, Oscar Bustillos, Izildinha M. Queiroz, Suzana Clarice Figueredo, Paulo Gioelli, Paulo E. Lainetti,

A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

**SINTERIZAÇÃO DE PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO (UO₂) EM
ATMOSFERA OXIDANTE (CO₂)**

GLAUCIA REGINA TANZILLO SANTOS

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo do processo de sinterização de pastilhas de UO₂ em atmosfera oxidante.

Foram realizados testes de sinterização com atmosfera oxidante (CO₂) em diferentes temperaturas e tempos no sentido de verificar-se a influência destes parâmetros na densidade e microestrutura das pastilhas.

Os resultados obtidos foram comparados aos do processo convencional de sinterização comprovando-se a sua eficiência.

**THE SINTERING OF URANIUM DIOXIDE PELLETS (UO_2) IN AN OXIDIZING
ATMOSPHERE (CO_2)**

GLAUCIA REGINA TANZILLO SANTOS

ABSTRACT

This work consists in the study of the sintering process of UO_2 pellets in an oxidizing atmosphere.

Sintering tests were performed in an CO_2 atmosphere and the influence of temperature and time on the pellets density and microstructure were verified.

The results obtained were compared to those from the conventional sintering process and its efficiency was confirmed.

ÍNDICE

página

1 -	Introdução	1
1.1 -	Histórico	1
1.2 -	Principais formas de utilização dos óxidos de urânio	4
1.2.1 -	Reatores do tipo PWR e BWR	4
1.2.2 -	Reatores a água pesada (HWR)	5
1.2.2.1 -	Concepção Canadense do HWR (Heavy Water Reactor)	5
1.2.2.2 -	Concepção Inglesa do HWR	5
1.2.2.3 -	Reatores do tipo AGR (Advanced Gas - Cooled Reactor)	5
1.2.2.4 -	Reatores de alta temperatura (HTR)	5
1.2.2.5 -	Reatores do tipo "Fast-Breeder" (FBR) ...	6
1.3 -	Objetivo do trabalho	6
2 -	Processos de produção de pastilhas de UO_2	7
2.1 -	Descrição simplificada do processo de produção de pastilhas combustíveis de UO_2	7
2.2 -	Processos industriais de obtenção do pó de UO_2	8
2.2.1 -	Reconversão por Via Úmida	8
2.2.1.1 -	Processo do Diuranato de Amônio (DUA) ...	8
2.2.1.2 -	Processo do Tricarbonato de Amônio e Uranilo (TCAU)	10
2.2.2 -	Reconversão por via seca	12
2.2.2.1 -	Conversão do UF_6 a UO_2 em Leito Fluidizado	12
2.2.2.2 -	Conversão do UF_6 a UO_2 em Forno Rotativo (IDR)	13
2.3 -	Processo de fabricação de pastilhas de UO_2	14
3 -	Controle de qualidade	16

3.1 - Controle de Processo e de Qualidade na Fabricação de Pastilhas de UO_2	16
3.1.1 - Impurezas	16
3.1.2 - Gases Residuais	20
3.1.3 - Estequiometria	20
3.1.4 - Densidade da Pastilha Sinterizada	21
3.1.5 - Densidade Solta do Pó	21
3.1.6 - Tamanho e Distribuição de Poros	22
3.1.7 - Tamanho e Distribuição de Grãos	23
4 - Sinterização	24
4.1 - Estágios de Sinterização	25
4.1.1 - Estágio Inicial	25
4.1.2 - Estágio Intermediário	26
4.1.3 - Estágio Final	27
4.2 - Mecanismos de Sinterização	27
4.3 - Influência da Atmosfera sobre a Sinterização	35
4.4 - Influência da Temperatura sobre a Sinterização ...	39
4.5 - Influência do Tempo sobre a Sinterização	40
5 - Procedimentos Experimentais	41
5.1 - Matéria Prima	41
5.2 - Obtenção das Pastilhas de UO_2	44
5.3 - Análise Microestrutural das Pastilhas de UO_2 Sinterizadas	51
5.4 - Estequiometria	67
5.5 - Conclusões	69
5.6 - Sugestões	69
Referências Bibliográficas	71

LISTA DE TABELAS

página

1 - Principais propriedades do U^0 e UO_2	3
2 - Impurezas admissíveis segundo a ASTM-776-79	18
3 - Especificações de impurezas nas pastilhas de UO_2 de PWRs	18
4 - Mecanismos de transporte de matéria que contribuem para o crescimento do pescoço durante a sinteri- ção	33
5 - Características químicas e físicas do pó de UO_2 ...	42
6 - Relação O/U utilizando só CO_2	67
7 - Estequiometria das pastilhas sinterizadas em atmosfera oxidante	68

LISTA DE FIGURAS

	página
1 - Diagrama de blocos do ciclo do urânio	7
2 - Processo de obtenção de pó de UO_2 a partir do DUA	9
3 - Processo de obtenção do pó de UO_2 a partir do TCAU	11
4 - Processo de obtenção de UO_2 por via seca em forno de leito fluidizado	13
5 - Processo de obtenção de UO_2 por via seca em forno rotativo	14
6 - Processo de obtenção de pastilhas de UO_2	15
7 - Controle de processo e qualidade das pastilhas de UO_2	17
8 - Densidade sinterizada em função da porosidade	22
9 - Representação do estágio inicial da sinterização ..	26
10 - Escoamento dos átomos das regiões de alta pressão para as de baixa pressão	29
11 - Fluxo de difusão em um material policristalino submetido a uma tensão externa macroscópica, de acordo com o modelo de Nabarro-Herring	32
12 - Principais mecanismos de transporte de matéria que atuam durante o processo de sinterização	34
13 - Densidade sinterizada em função da atmosfera de sinterização	36
14 - Curvas de dilatométrica	37

15 - Densidade sinterizada em função da estequiometria..	38
16 - Efeito da temperatura sobre as propriedades do material	39
17 - Densidade sinterizada em função do tempo de sinterização	40
18 - Microscopia eletrônica de varredura do pó de UO_2 ..	43
19 - Difratoograma de raio-x do pó de UO_2	43
20 - Variação da densidade das pastilhas com a pressão de compactação	44
21 - Vista do painel de controle e do forno	45
22 - Ciclo de sinterização em atmosfera oxidante	46
23 - Variação da densidade das pastilhas sinterizadas com a densidade a verde	48
24 - Estrutura de poros da pastilha sinterizada $1300^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2)	49
25 - Estrutura de poros da pastilha sinterizada $1300^{\circ}C$ (2h CO_2 /1h H_2)	50
26 - Estrutura de poros da pastilha sinterizada $1300^{\circ}C$ (3h CO_2 /1h H_2)	50
27 - Ensaio de dilatométrica para o UO_2	52
28 - Distribuição de tamanho de grãos a $1100^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2)	53
29 - Distribuição de tamanho de grãos a $1100^{\circ}C$ (2h CO_2 /1h H_2)	53
30 - Distribuição de tamanho de grãos a $1100^{\circ}C$ (3h CO_2 /1h H_2)	54
31 - Pastilha de UO_2 atacada termicamente $1100^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2)	54
32 - Pastilha de UO_2 atacada termicamente $1100^{\circ}C$ (2h CO_2 /1h H_2)	55
33 - Pastilha de UO_2 atacada termicamente $1100^{\circ}C$ (3h CO_2 /1h H_2)	55
34 - Distribuição de tamanho de grãos a $1100^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2)	56

35 - Distribuição de tamanho de grãos a 1200 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	57
36 - Distribuição de tamanho de grãos a 1300 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	57
37 - Pastilha de UO ₂ atacada termicamente 1200 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	58
38 - Heterogeneidade da pastilha sinterizada (1300 ^o C) ..	59
39 - Porosidade na borda da pastilha (1300 ^o C)	59
40 - Porosidade no centro da pastilha (1300 ^o C)	60
41 - Distribuição de poros 1100 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	61
42 - Distribuição de poros 1100 ^o C (2h CO ₂ /1h H ₂)	61
43 - Distribuição de poros 1100 ^o C (3h CO ₂ /1h H ₂)	62
44 - Distribuição de poros 1100 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	62
45 - Distribuição de poros 1200 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	63
46 - Distribuição de poros 1300 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	63
47 - Microscopia de varredura 1100 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	64
48 - Microscopia de varredura 1200 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	64
49 - Microscopia de varredura 1300 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	65
50 - Distribuição de grãos na atmosfera oxidante 1100 ^o C (1h CO ₂ /1h H ₂)	65
51 - Distribuição de grãos na atmosfera redutora 1650 ^o C (3h)	66

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico

Antes de 1940, praticamente não se utilizava comercialmente o dióxido de urânio (UO_2). Pequenas quantidades eram utilizadas para proporcionar uma nuance de amarelo opalescente a objetos de cristal ou para criar vitrificados para serem utilizados em porcelana. Além disso, o dióxido de urânio também era utilizado, em pequenas quantidades, como catalisador de alguns processos de complexos orgânicos /1/.

Os esforços realizados para estudar o fenômeno da fissão nuclear criaram um novo interesse pelos óxidos de urânio como combustível nuclear. Enrico Fermi, em 1941, construiu o primeiro reator nuclear que entrou em funcionamento. Ele foi construído na Universidade de Chicago empregando como combustível 40 toneladas de UO_2 e U_3O_8 prensados, e iniciou a primeira reação em cadeia auto-sustentada em 2 de dezembro de 1942. Este reator utilizava como elemento moderador grafita pura /1,2,3/.

Na década seguinte aumentou o interesse pela produção de UO_2 com alta pureza, ou seja, com controle de impurezas de alta seção de choque de absorção de nêutrons. Começava, assim, a evolução para o emprego do UO_2 como material combustível.

No início do desenvolvimento da fabricação de elementos combustíveis para reatores nucleares, empregou-se urânio metálico e, posteriormente, por causa de problemas de instabilidade dimensional sob radiação e de corrosão por não suportar altas queimas, passou-se a utilizá-lo sob a forma de ligas /4/.

O aumento da temperatura de operação nos combustíveis metálicos pode resultar em dois efeitos adversos: (a) fusão na parte central do combustível devido ao baixo ponto de fusão das ligas; (b) inchamento e taxa de fluência excessivos devido à instabilidade sob irradiação a e a altas temperaturas /5/.

Por esse motivo optou-se pela utilização dos materiais cerâmicos, que podem ser empregados em altas temperaturas. Além disso, eles possuem vantagens tais como /1,5,6,7/:

- Alto ponto de fusão (- 2850^oC para o UO₂);
- Propicia uma economia considerável no custo do reprocessamento dos elementos combustíveis;
- Baixa dilatação térmica até 1900^oC, resultando numa boa estabilidade dimensional;
- Estabilidade química em relação ao refrigerante, como água, CO₂ e outros fluidos;
- Danos menos consideráveis quando submetidos à radiação em relação aos combustíveis metálicos;

Entretanto, existem algumas desvantagens na utilização do material cerâmico, tais como :

- A condutibilidade térmica é bastante inferior à dos metais, como ilustra a tabela 1;
- O peso específico dos materiais cerâmicos é menor que o dos metais. Em consequência, a quantidade de urânio por unidade de volume é inferior;
- Os materiais cerâmicos são bastante sensíveis a defeitos superficiais, trincas interiores e tensões residuais;
- Os materiais cerâmicos são frágeis e, contrariamente aos metais, sua fragilidade não pode ser condicionada por tratamentos térmicos.

Atualmente, a maioria dos reatores utiliza urânio sob a forma de óxidos, pois estes suportam, sem que lhes ocorram grandes danos, uma taxa de queima muito maior.

O dióxido de urânio (UO₂) foi escolhido por apresentar as vantagens dos materiais cerâmicos citadas anteriormente e por apresentar uma estrutura cfc (cúbica de face centrada) do tipo fluorita, a qual é responsável pela acomodação dos átomos estranhos no reticulado, como por exemplo os produtos de fissão, sem alteração da estrutura cristalina e, por conseguinte, sem produzir grandes alterações dimensionais.

TABELA 1 : PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO U⁰ e UO₂ /6/

PROPRIEDADES	METAL (U)	ÓXIDO (UO ₂)
Temperatura de fusão (°C)	1132	2872
Dens. Teórica temp. ambiente (g/cm ³)	19,05	10,96
Condutibilidade térmica a 500°C (W/mk)	0,3	0,047
Calor específico (kJ/kg k)	0,04	0,081
Resistência à água	muito boa	excelente
Compatibilidade com o revestimento	boa	excelente
Estabilidade térmica	transf. de fase a 650°C	boa

No País, a tecnologia de reatores tipo PWR (Pressurized Water Reactor) adquiriu importância quando se optou pelo emprego deste tipo de reator para nossas centrais nucleares. A partir daí, um empenho enorme tem sido realizado para se adquirir os conhecimentos necessários nas diversas áreas que dizem respeito a sua construção e funcionamento. Uma destas áreas refere-se a fabricação do elemento combustível com características tais que, após um bom desempenho durante a operação do reator.

1.2 - Principais formas de utilização dos óxidos de urânio

Os reatores nucleares são classificados em diversos grupos, de acordo com o fim a que se destinam /3/. Os mais importantes são aqueles empregados na geração de energia elétrica, conhecidos como os reatores de potência; os reatores de propulsão naval; os reatores para ensaios de materiais e os reatores para produção de radioisótopos para medicina e indústria. As formas de utilização dos óxidos de urânio como combustível nesses reatores são /1,7,8,9/:

(a) pastilhas sinterizadas, encapsuladas em tubos de alumínio, aço inoxidável ou zircaloy /5,6/.

(b) dispersão em matriz metálica, constituindo o núcleo de um elemento combustível sob forma de placa ("cermet") /5/.

(c) microesferas revestidas por camadas de carbono, empregadas como combustível em reatores de alta temperatura.

Os principais materiais cerâmicos utilizados como combustível nuclear são: UO_2 ; $UO_2 - PuO_2$; ThO_2 ; UC. Em reatores de potência refrigerados a água leve (PWR, BWR) e refrigerados a água pesada (PHWR, CANDU) utiliza-se como combustível o UO_2 /5/. A forma de emprego dos combustíveis cerâmicos em cada tipo de reator será detalhada a seguir /5,10,11/:

1.2.1 - Reatores do tipo PWR e BWR

Os reatores do tipo PWR ("Pressurized Water Reactor") são os mais adotados mundialmente e, juntamente com os do tipo BWR ("Boiling Water Reactor"), constituem os denominados LWR ("Light Water Reactors"). São reatores compactos e econômicos, mesmo para baixa ou média potências (50 - 150MWe). Os PWR são moderados a água leve e utilizam como refrigerante o mesmo material pressurizado. O elemento combustível do reator PWR é constituído por um conjunto de varetas fabricadas em Zircaloy 4 /12/, contendo no seu interior pastilhas de UO_2 com enriquecimento de 2 a 3% em peso de ^{235}U .

1.2.2 - Reatores a água pesada (HWR)

1.2.2.1 - Concepção Canadense do HWR ("Heavy Water Reactor")

Este reator é conhecido como CANDU ("Canadian D₂O-Natural Uranium") e é um reator moderado e refrigerado a água pesada (D₂O). Ele utiliza urânio natural como combustível na forma de óxido (UO₂). O elemento combustível desse reator é constituído por um conjunto de 19 varetas de Zircaloy 2 /12/, contendo no seu interior pastilhas de UO₂ natural.

1.2.2.2 - Concepção Inglesa do HWR

Esse reator é denominado de SGHWR ("Steam Generating Heavy Water Reactor"). São reatores moderados a água pesada, utilizando como refrigerante água leve. Constitui um tipo de reator bastante flexível, podendo ser viável economicamente para pequeno e médio portes. O elemento combustível é semelhante ao do canadense, sendo constituído por varetas de Zircaloy 2 /12/ e contendo pastilhas de UO₂, com enriquecimento médio da ordem de 2,4% em peso do ²³⁵U.

1.2.2.3 - Reatores do tipo AGR ("Advanced Gas-Cooled Reactor")

Esse tipo de reator utilizava como combustível urânio enriquecido ao invés de urânio natural, proporcionando um melhor rendimento térmico. O revestimento do elemento combustível é de aço inoxidável ao invés de Magnox (liga de magnésio-alumínio), utilizando como moderador a grafita e como refrigerante o CO₂. O elemento combustível desse reator é constituído por um conjunto de varetas de Zircaloy 2 /12/, contendo no seu interior pastilhas de UO₂ natural.

1.2.2.4.- Reatores de alta temperatura (HTR)

Os reatores a alta temperatura HTGR ("High Temperature Gas-Cooled Reactor") são reatores conversores, uma vez, que além do material físsil (²³⁵U), usam elementos de material fértil

(²³²Th) para a produção de novo material físsil, que poderá ser usado nos ciclos subsequentes ou guardado para ser usado em outros reatores do mesmo tipo. Utilizam como refrigerante o gás hélio. O elemento combustível para estes reatores é formado por pequenas esferas de (U,Th)O₂ ou (U,Th)C₂ encapsuladas por camadas de material cerâmico, o carbono pirolítico.

1.2.2.5 - Reatores do tipo "Fast-Breeder" (FBR)

Os reatores deste tipo produzem material físsil em maior quantidade do que consomem, através de transmutação do elemento fértil de sua cobertura (o ²³⁸U em ²³⁹Pu). Existem dois tipos principais de reatores rápidos: o LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor), refrigerado a sódio líquido e o GCFR (Gas Cooled Fast-Breeder Reactor), refrigerado a hélio. O elemento combustível destes reatores é constituído por um conjunto de varetas de aço inoxidável, contendo em seu interior pastilhas de UO₂ -PuO₂. Os reatores do tipo GCFR têm elemento combustível similar ao do LMFBR.

1.3 - Objetivo do trabalho

O objetivo do trabalho consiste em estudar o processo de sinterização de pastilhas de dióxido de urânio (UO₂) em atmosfera de dióxido de carbono (CO₂).

Variando-se a temperatura e o tempo de sinterização objetiva-se avaliar a influência destes na densidade sinterizada do material e microestrutura do compacto.

2 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTILHAS DE UO_2

2.1 - Descrição simplificada do processo de produção de pastilhas combustíveis de UO_2 .

A figura 1 descreve o ciclo do combustível desde a prospecção até a fabricação do UO_2 e seu tratamento após o uso no reator.

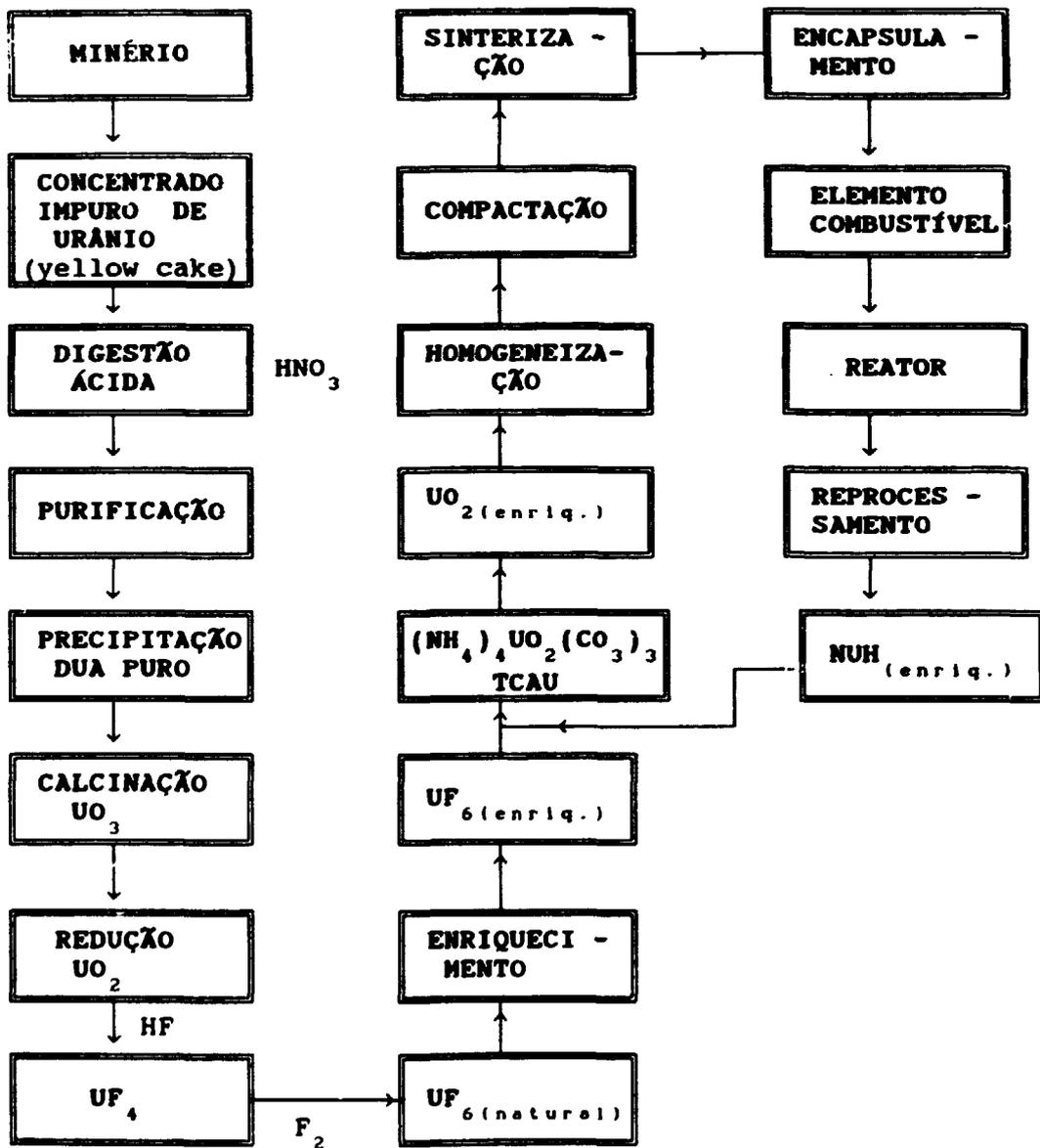


FIGURA 1 : DIAGRAMA DE BLOCOS DO CICLO DO URÂNIO

O processo de fabricação do combustível nuclear é realizado em etapas que devem ser estudadas individualmente não somente sob o ponto de vista de redução de custos mas, sobretudo, sob o aspecto de segurança.

Na fabricação das pastilhas de UO_2 destacamos duas etapas do processo:

- Produção do pó de UO_2
- Fabricação de pastilhas de UO_2

2.2 - Processos industriais de obtenção do pó de UO_2 /13,14,15,16,17,18/

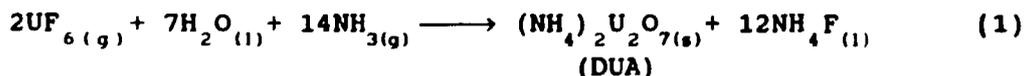
Os principais processos de obtenção do UO_2 em escala industrial podem ser divididos em reconversão por via úmida e por via seca. No primeiro caso, o UO_2 é obtido à partir da redução do tricarbonato de amônio uranilo (TCAU) ou do diuranato de amônio (DUA) os quais são precipitados em meio aquoso (via úmida). No segundo caso, o UO_2 é obtido diretamente a partir da reação do hexafluoreto de urânio (UF_6) com hidrogênio (H_2) e vapor d'água (via seca).

2.2.1 - Reconversão por Via Úmida

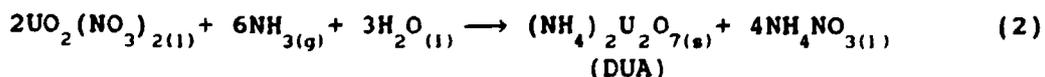
2.2.1.1 - Processo do Diuranato de Amônio (DUA) /16,19/

Este processo foi o primeiro a ser desenvolvido em escala industrial. O DUA pode ser obtido a partir do UF_6 ou de uma solução de nitrato de urânio ($UO_2(NO_3)_2$).

Quando se utiliza UF_6 , este é hidrolizado reagindo com amônia, obtendo-se o DUA. A reação ocorre segundo a equação:



No caso de ser utilizada a solução de nitrato de urânio ($UO_2(NO_3)_2$) a reação ocorre segundo a equação:



A figura 2 apresenta o esquema simplificado do processo de obtenção do pó de UO_2 via DUA.

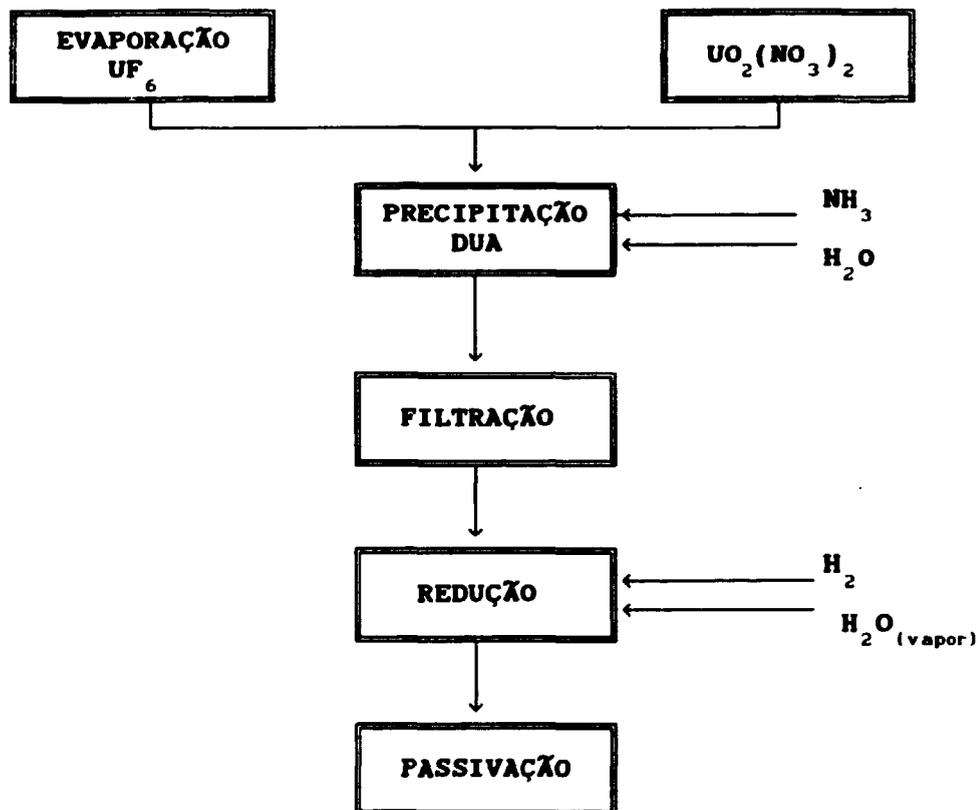


FIGURA 2 : PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PÓ DE UO_2 A PARTIR DO DUA

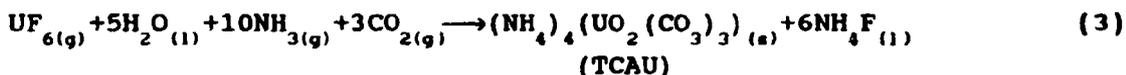
A torta é seca e tratada com vapor e hidrogênio num forno para reduzir o DUA a UO_2 e, desta maneira, diminuir o teor de fluoreto para níveis desejáveis quando o DUA for obtido a partir do UF_6 .

Após a redução ocorre a etapa de passivação, que consiste na oxidação controlada do pó de UO_2 . O produto resultante é um óxido não estequiométrico, $UO_{2.10}$ a $UO_{2.20}$.

2.2.1.2 - Processo do Tricarbonato de Amônio e Uranilo (TCAU)
 /15,16,17,18,20,21,22,23/

Esse método foi desenvolvido pela NUKEN na República Federal da Alemanha com a finalidade de reduzir o número de etapas do processo DUA e obter um precipitado com um teor de flúor mais baixo.

A primeira etapa consiste da evaporação do UF₆. O recipiente de UF₆ é aquecido e o gás transferido para um tanque de precipitação que contém água desmineralizada. Na etapa seguinte o TCAU ((NH₄)₄UO₂(CO₃)₃) é precipitado através da adição de gases CO₂ e NH₃, adicionados cuidadosamente ao tanque em quantidades controladas. A reação ocorre segundo a equação /11,18/:



Como pode-se também utilizar a solução de nitrato de uranilo (NU) como material de alimentação, em vez do UF₆, a reação neste caso passa a ser:



O TCAU precipita-se na forma de monocristais amarelos /11,18/. O tamanho das partículas do precipitado depende dos parâmetros de precipitação, tais como, pH, temperatura e vazão do UF₆. O processo TCAU é um processo semi-contínuo cujas etapas estão representadas na figura 3.

Após a precipitação do TCAU, a suspensão é bombeada para um filtro a vácuo e sucessivamente lavada com uma solução de bicarbonato de amônio e etanol.

O TCAU obtido é um composto de urânio muito bem definido. Sendo assim, as características do precipitado são normalmente as seguintes:

- área de superfície específica (BET)= $0,2\text{m}^2/\text{g}$
- cristal monoclinico
- diâmetro médio das partículas= $8\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$
- densidade aparente= $1,0-1,5\text{g}/\text{cm}^3$
- flúor - 300 ppm
- água - 30000 ppm

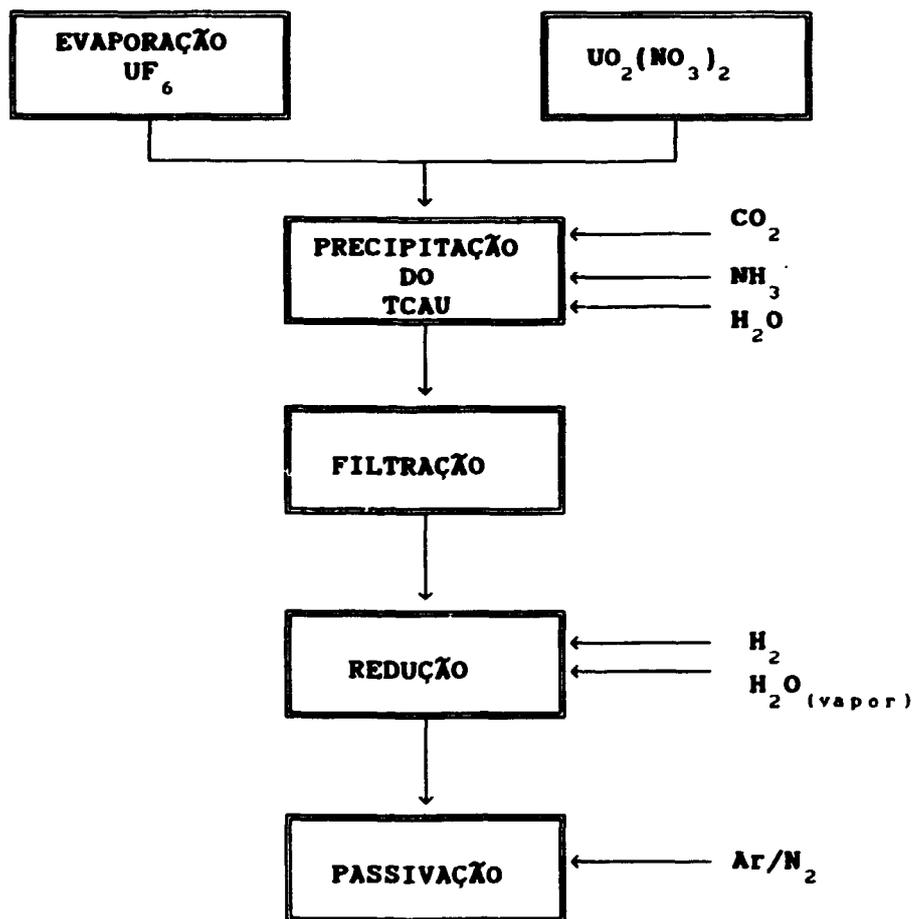
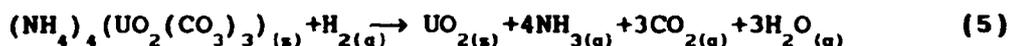


FIGURA 3 : PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PÓ DE UO_2 A PARTIR DO TCAU

O TCAU é reduzido num forno tubular com atmosfera de H_2/H_2O_{vapor} numa temperatura de $650^{\circ}C$ onde ocorre sua decomposição e subsequente redução de U^{6+} para U^{4+} que acontece segundo a equação:



A etapa seguinte consta da estabilização do pó de UO_2 que é realizada de maneira controlada, através de uma oxidação para se obter uma relação O/U (Oxigênio/Urânio) $\sim 2,15$.

O pó de UO_2 proveniente do TCAU possui as propriedades desejadas, ou seja, baixo teor de flúor, boa estabilidade e alta superfície específica, esta responsável pela alta sinterabilidade do material /11,18/.

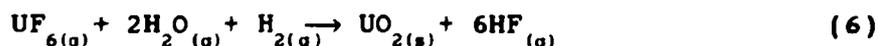
2.2.2 - Reconversão por via seca /18/

Durante os últimos anos dois processos diferentes por via seca têm sido desenvolvidos, o do leito fluidizado e o do forno rotativo IDR ("Integrated Dry Route").

2.2.2.1 - Conversão do UF_6 a UO_2 em Leito Fluidizado

A primeira etapa da reação consiste na hidrólise do UF_6 e é realizada pela combinação do UF_6 (algumas vezes diluído em nitrogênio) com vapor superaquecido ($\sim 650^{\circ}C$) produzindo fluoreto de uranilo (UO_2F_2). Em seguida, este é reduzido, por reação com H_2 , a UO_2 , que é o óxido estável nesta reação.

A reação global ocorre segundo a equação:



O processo está representado pela figura 4.

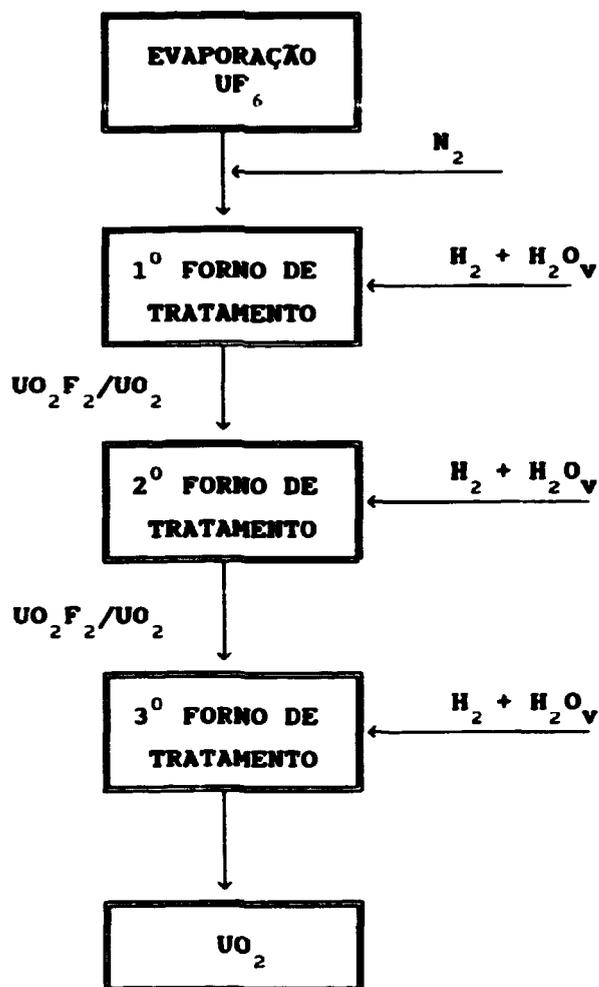


FIGURA 4 : PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UO_2 POR VIA SECA EM FORNO DE LEITO FLUIDIZADO ²

2.2.2.2 - Conversão do UF_6 a UO_2 em Forno Rotativo (IDR)

O processo está esquematizado na figura 5.

As reações que ocorrem no forno rotativo são as mesmas que ocorrem no forno de leito fluidizado (2.1.2.1).

Os processos de reconversão por via seca têm um custo operacional mais baixo do que os do processo por via úmida. A reconversão por via úmida necessita o tratamento dos rejeitos líquidos gerados /11,18/.

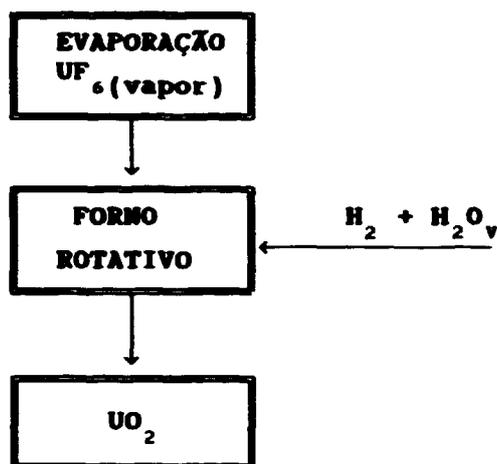


FIGURA 5 : PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UO_2 POR VIA SECA EM FORNO ROTATIVO ²

2.3 - Processo de Fabricação de Pastilhas de UO_2

O fluxograma do processo de fabricação de pastilhas de UO_2 está representado pela figura 6.

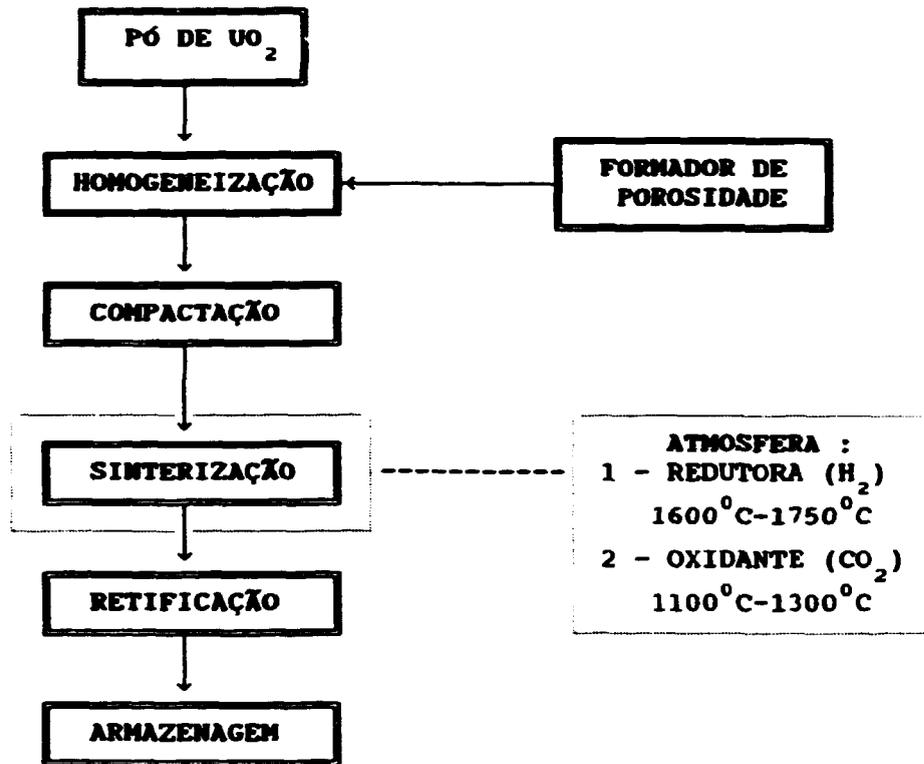


FIGURA 6 : PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PASTILHAS DE UO₂

3 - CONTROLE DE QUALIDADE

3.1 - Controle de Processo e de Qualidade na Fabricação de Pastilhas de UO_2

Para garantir a uniformidade da qualidade do produto final é essencial que os produtos intermediários sejam controlados.

Na figura 7 verificamos que o pó de UO_2 é analisado em detalhes no que diz respeito às impurezas químicas e parâmetros significantes para a fabricação das pastilhas. Alguns dos valores são especificados por razões nucleares, como por exemplo, o teor de enriquecimento e a quantidade de urânio. Os outros devem corresponder a determinados valores devido a efeitos que possam causar durante o processo de fabricação das pastilhas

3.1.1 - Impurezas /6,24,25,26,27,28/

A finalidade da limitação das impurezas é a de minimizar as mudanças de propriedades e diminuir a possibilidade de defeitos pela necessidade de reduzir a absorção neutrônica. Em casos particulares, os elementos especificados e suas concentrações máximas permitidas podem variar de fabricante para fabricante. No entanto, todas as especificações convergem para aqueles elementos que são essenciais na observação do comportamento operacional do combustível.

Na tabela 2 estão listados os elementos de impurezas considerados pela ASTM ("American Society for Testing Materials") para as pastilhas de UO_2 /29/. Destas impurezas, nove são consideradas mais importantes e estão listadas na tabela 3. Os elementos discriminados na tabela 3 são classificados em duas categorias:

1 - elementos que contribuem para certos mecanismos de defeito na vareta combustível (D);

2 - elementos que são indicadores (I), ou seja, durante o processo de reconversão do UF_6 a UO_2 a presença destes pode indicar o desgaste de certos materiais do processo que devem ser substituídos.

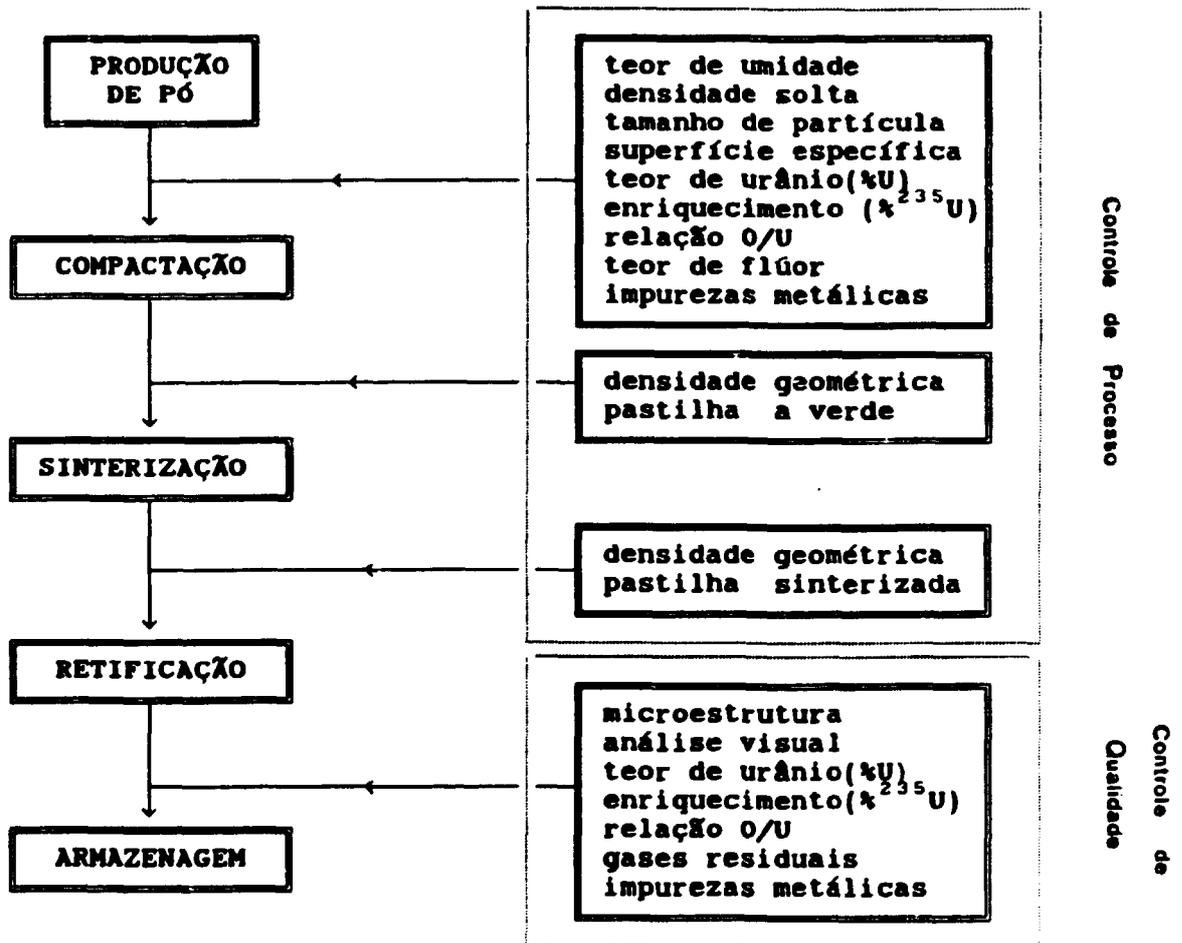


FIGURA 7 : CONTROLE DE PROCESSO E QUALIDADE DAS PASTILHAS DE UO₂

TABELA 2 : IMPUREZAS ADMISSÍVEIS SEGUNDO ASTM-776-79 /29/

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MÁXIMA ADMISSÍVEL ($\mu\text{g/g U}$)
Al	250
C	100
Ca + Mg	200
Cl	25
Cr	250
Co	100
F	15
H ₂ (total)	2
Fe	500
Ni	250
N ₂	75
Si	250
Th	10

TABELA 3 : ESPECIFICAÇÃO DE IMPUREZAS NAS PASTILHAS DE UO₂
DE PWRs /27/

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MÁXIMA ADMISSÍVEL $\mu\text{g/g U}$	BASE PARA A ESPECIFICAÇÃO	
		D	I
Cl	15	X	
F	10	X	
N ₂	30	(X)	
C	100		X
H ₂	2	X	
Ca	100		X
Fe	100	(X)	X
Ni	50	(X)	X
Si	100		X

D = contribui para os mecanismos de defeitos

I = elementos indicadores da qualidade do processo

Dos elementos que contribuem para os mecanismos de defeito na vareta, o que tem maior limitação é o hidrogênio, pois independentemente do estado químico em que se encontre na pastilha (na forma elementar ou combinada), ele conduz à hidratação do revestimento de Zircaloy. Ele não provoca nenhum dano quando a sua absorção é homogênea; no entanto, se a absorção de hidrogênio for localizada, provoca a formação de hidretos que levam à perfuração do tubo de revestimento.

A principal fonte de hidrogênio é a unidade residual das pastilhas combustíveis. Esta consiste de uma camada de água adsorvida na superfície e ocasionalmente, aparece como água residual nos poros abertos. Durante a estocagem do combustível ao ar, pequena quantidade de água é adsorvida. Também grande quantidade de água pode aparecer quando as pastilhas, após retificação não forem adequadamente secas. O teor máximo de água equivalente está limitado em 10 ppm, o que em muitos casos representa um valor de $2\text{mg H}_2\text{O}/\text{cm}^3$ de volume livre na vareta combustível.

Todos os halogêneos são corrosivos aos aços inoxidáveis. Eles combinam-se com os principais componentes do aço (Fe, Cr, Ni), formando produtos voláteis ou até líquidos. A maioria das impurezas no combustível nuclear origina-se do mineral mas o flúor e o cloro surgem durante o processo de produção do pó ou das pastilhas. Para estes elementos são fixadas especificações por razões de corrosão, conduzindo assim à formação de defeitos no tubo de revestimento. O flúor é proveniente basicamente do UF_6 . O cloro pode contaminar o encamisamento quando este for limpo com um material contendo cloro. O teor de cloro pode ser elevado quando as pastilhas combustíveis forem estocadas em frascos de PVC, pois devido ao atrito com o PVC, partículas contendo cloro podem aderir ao combustível.

Geralmente, o sal de urânio é reduzido a UO_2 em um forno de aço inoxidável, inconel ou ligas similares. A presença de Ni, Fe, Cr, Si no pó de UO_2 indica a ocorrência de corrosão dos materiais estruturais do forno.

Inclusões de Fe e Ni na forma elementar também podem aumentar a taxa de defeitos causados por hidretação, já que eles são concentradores de hidrogênio quando em contato com o revestimento.

Para a precipitação do sal de urânio (TCAU/DUA) utiliza-se geralmente água desmineralizada. A presença de elementos tais como cálcio e magnésio no pó de UO_2 pode ser resultante da qualidade da água.

O carbono indica a presença de impurezas orgânicas. Ele origina-se, principalmente, devido ao lubrificante da matriz na etapa de compactação. Ele é especificado por razões de corrosão. O carbono é responsável pelo transporte do oxigênio do combustível ao encamisamento via fase gasosa pela formação de CO/CO_2 . Altos teores de carbono podem também provocar a precipitação de carbeto no encamisamento. A precipitação de carbeto nos contornos de grãos pode provocar uma fragilização do aço (a fragilização do aço também pode ocorrer pela formação da fase sigma, ou seja, 50%Cr e 50%Fe).

O nitrogênio reduz a estabilidade à corrosão do Zircaloy e pode contribuir para uma nitretação localizada.

3.1.2 - Gases Residuais /24/

O hidrogênio e o nitrogênio são os principais constituintes dos gases residuais.

O teor de gases residuais é limitado porque a sua liberação durante a operação, aumenta a pressão interna das varetas combustíveis e diminui a condutibilidade térmica na folga entre a pastilha e o tubo de revestimento.

O valor não deve ultrapassar a 0,05l/kg ($50m^3/g$) de combustível sob condições normais de pressão e temperatura.

3.1.3 - Estequiometria /6,24/

As propriedades básicas das pastilhas de UO_2 são fortemente dependentes da estequiometria. Por isso, procura-se limitar o desvio dessa estequiometria, além do que este controle é importante para garantir uma oxidação mínima da superfície interna

do tubo. Sendo assim, especifica-se o valor da relação O/U para as pastilhas de UO_2 em $2,00 \pm 0,01$ /6/ e, para o pó, valores entre de $2,10$ à $2,20$ /16/.

Quando temos a composição estequiométrica ($O/U=2,00$) obtemos a máxima condutibilidade térmica.

A relação O/U afeta o comportamento químico e físico dos produtos de fissão tais como iodo e césio. No UO_{2+x} para $x < 0,02$ todo o iodo e césio existentes permanecem como compostos, enquanto que para $x > 0,02$ uma boa parte do iodo fica livre atuando também na depassivação da camada de óxido e portanto, no defeito causado pelo H_2 .

A relação O/U afeta a taxa de densificação das pastilhas de UO_2 na etapa de sinterização, ou seja, a densificação das pastilhas de UO_2 aumenta com a relação O/U /27,29/.

3.1.4 - Densidade da Pastilha Sinterizada

Muitas propriedades básicas do UO_2 , tais como condutibilidade térmica, constantes elásticas, resistência mecânica e fluência, dependem tanto da densidade quanto da distribuição de poros e grãos.

As especificações microestruturais das pastilhas de UO_2 baseiam-se no compromisso das seguintes necessidades /6,24,30/:

- a) altas densidades não permitem a acomodação dos produtos de fissão ;
- b) para compensar o inchamento da matriz, é necessária uma certa porosidade.

3.1.5 - Densidade Solta do Pó /30,31,33/

A densidade solta é importante para o dimensionamento da matriz de compactação e para os recipientes de estocagem do pó de UO_2 . A densidade solta é a massa de uma unidade de volume de um pó solto, normalmente expressa em g/cm^3 . Este parâmetro indica o verdadeiro volume ocupado pela massa de pó.

A densidade aparente geralmente diminui com o aumento do tamanho das partículas e diminui à medida que a forma das partículas se afasta da esférica /23,34/.

3.1.6 - Tamanho e Distribuição de Poros /24,35/

A forma e distribuição de poros são características que dependem do processo de fabricação.

Não existe uma especificação definida para a porosidade, mas existem estudos que mostram o efeito da porosidade e indicam qual seria a estrutura mais adequada. Os ensaios de ressinterização fornecem dados sobre a estabilidade da estrutura da porosidade da pastilha de UO_2 e indiretamente sobre a distribuição de poros, que será um fator indicador no comportamento sob irradiação.

As porosidades aberta e fechada podem ser ajustadas independentemente dentro de uma faixa, como mostra a figura 8 /24/.

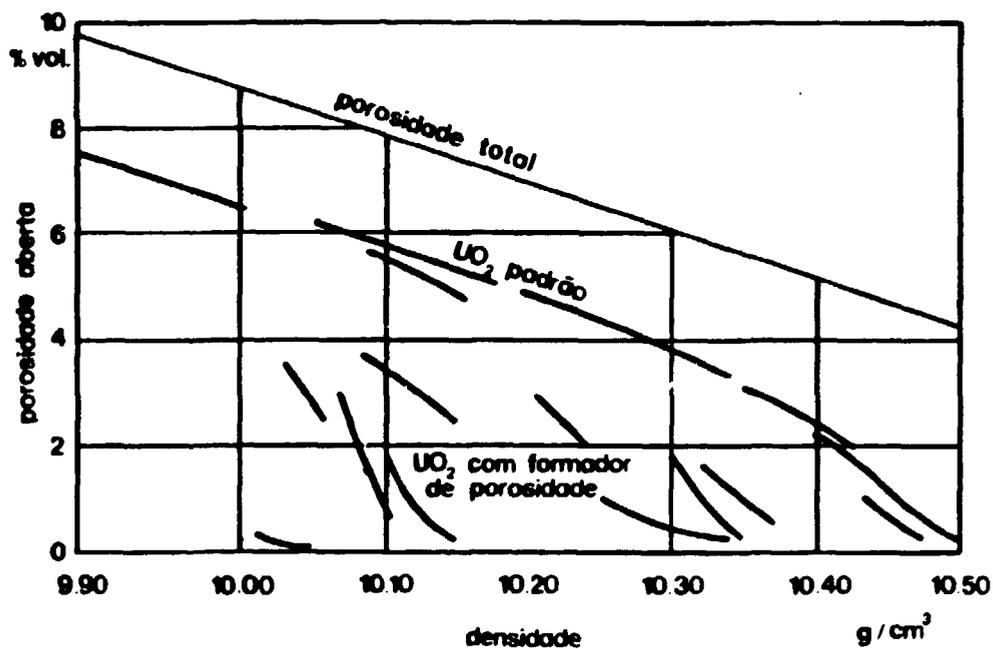


FIGURA 8 : DENSIDADE SINTERIZADA EM FUNÇÃO DA POROSIDADE

Onde : %vol = porcentagem em volume de poros abertos

De acordo com a figura 8 nota-se que, à medida em que a porosidade total diminui, a porcentagem em volume de porosidade aberta também diminui, fazendo com que a densidade do material aumente e que, ao adicionarmos ao UO_2 um formador de porosidade, a porosidade aberta aumenta enquanto a densidade do material diminui.

3.1.7 - Tamanho e distribuição de grãos

O tamanho médio de grão do UO_2 na microestrutura é especificado para se evitar efeitos negativos causados quando se tem um tamanho de grão muito pequeno ou muito grande. Um tamanho de grão muito pequeno aumenta a plasticidade do material enquanto que grãos grandes conduzem a uma redução da taxa de fluência levando à instabilidade dimensional. A especificação exige que o tamanho médio de grão situe-se entre $3\mu m$ e $30\mu m$ /6,36,37/.

4 - SINTERIZAÇÃO

Têm-se estudado detalhadamente o processo de sinterização desde 1920. Sauerwald /38/, em 1922, foi o primeiro pesquisador a publicar artigos sobre o assunto. A partir daí outros pesquisadores começaram a estudar o processo.

A sinterização pode ser definida como um processo no qual materiais na forma de pó são transformados numa massa coerente sob influência de calor /26,38,39,40,41,42/.O processo consiste num transporte de matéria por ativação térmica, que conduz ao fortalecimento dos contatos entre as partículas, alterando a geometria dos poros e grãos e a redução dos gradientes físico-químicos. Este transporte de massa objetiva a redução da energia livre do sistema até atingir o equilíbrio e que de acordo com Thümler /38/, ocorre devido a:

- diminuição da área superficial causada pelo crescimento da área de contato entre as partículas;
- eliminação de defeitos do reticulado;

A força motriz no processo de sinterização é resultante do decréscimo da energia livre do sistema.

A energia livre resulta da relação:

$$F = U - TS \quad (7)$$

ONDE: F = energia livre de Gibbs

U = energia interna

S = entropia

T = temperatura

A energia interna U é resultante da composição da energia de ligação dos átomos, da energia cinética devido às oscilações térmicas e da energia superficial das partículas.

A entropia S indica o estado de desordem da estrutura, ou seja, a taxa de defeitos da estrutura.

Kuczynski /44/ sugeriu que o processo de sinterização deve ser dividido em dois estágios. O primeiro caracterizado por um rápido aumento da resistência mecânica resultante de uma pequena densificação. O segundo estágio apresenta o crescimento acentuado do "pescoço" entre as partículas adjacentes e a formação de poros isolados, cuja retração levará também à densificação.

Ashby /19/ considera quatro os estágios, ou seja, ele admite a existência de um estágio zero onde os "pescoços" formam-se instantaneamente devido às forças interatômicas quando as partículas entram em contato.

Atualmente, os autores /38,45,46,47,48,49,50,51/ consideram que o processo de sinterização é constituído por três estágios seqüenciais separados segundo a forma geométrica característica assumida pela porosidade.

4.1 - Estágios de Sinterização

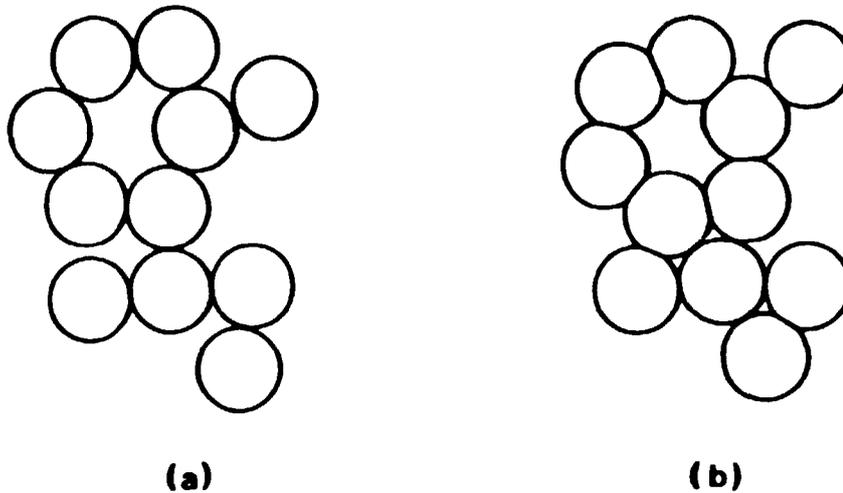
Os estágios são divididos de acordo com três geometrias ou estruturas idealizadas apresentadas a seguir :

4.1.1 - Estágio Inicial

Nesta etapa as partículas individuais do compacto permanecem perfeitamente identificáveis unidas pelo crescimento de pescoços ou seja, formação de contornos de grãos. O que mantém os contornos de grãos entre duas partículas adjacentes são as forças elásticas resultantes da tensão superficial.

Durante o estágio inicial, a área de contato entre as partículas aumenta de zero para aproximadamente 20% da área da seção transversal da partícula/52/.

Os centros das partículas aproximam-se ligeiramente, correspondendo à uma pequena contração de até 5%, fazendo com que ocorra um decréscimo na atividade superficial (figura 9) /38/.



**FIGURA 9 : (a) disposição das partículas antes da sinterização
(b) formação dos contornos de grãos durante o estágio inicial**

4.1.2 - Estágio Intermediário

Nesta etapa permanece somente de 5% à 10% da porosidade /41,53,54/.

O "pescoço" já está suficientemente crescido e os poros têm a forma aproximadamente cilíndrica constituindo uma extensa rede de canais interligados. Nos modelos considerados pela literatura esta rede de poros é considerada como uma série de cilindros fictícios dispostos ao longo de três arestas /41/. Durante este estágio o corpo de prova sofre uma retração volumétrica de até 30%.

4.1.3 - Estágio Final

Os autores consideram que neste estágio ocorre a diminuição da energia livre superficial com os poros tomando a forma esférica e localizando-se nos vértices ou no interior dos grãos. Os poros pequenos tendem a desaparecer pela migração de lacunas (imperfeição cristalina que envolve ausência de átomos) para os poros (defeito estrutural, ausência de material) maiores onde a energia livre superficial é menor/38,51/.

Durante este último estágio, a densificação é muito lenta e, freqüentemente, ocorre o crescimento descontínuo de grãos. Quando isto acontece a maioria dos poros fica isolado no interior dos grãos e a densificação praticamente cessa.

4.2- Mecanismos de Sinterização

Durante a sinterização de um material ocorrem dois processos simultâneos: a densificação e o crescimento de grão. Os dois processos têm como força motriz a redução do excesso de energia livre superficial das partículas. Essa redução de energia livre do sistema é ocasionada pela diminuição da área superficial total através do crescimento das partículas e da eliminação de porosidade das mesmas.

Ainda de acordo com a literatura/38/, a mudança da energia livre superficial quando o sistema diminui a área superficial de um valor dS , é dada por $dE = \gamma dS$. Considerando-se a variação de volume durante o processo de variação da dE , variação de energia, temos:

$$\frac{dE}{dV} = \gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (8)$$

onde : γ = é a energia superficial do material

r_1 = menor raio de curvatura da superfície

r_2 = maior raio de curvatura da superfície

Mas $\frac{dE}{dV} = \sigma$ (pressão compressiva), logo:

$$\sigma = \gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (9)$$

Os processos atômicos, que levam à diminuição da área superficial, são provocados pelas diferenças de curvatura das superfícies, que conduzem a potenciais químicos diferentes para cada ponto do aglomerado.

Esses gradientes de potencial químico provocam, em temperaturas elevadas, a movimentação atômica responsável pelos diferentes mecanismos de sinterização /41,46,47/. De acordo com a literatura /41/ existe uma equação que relaciona a energia superficial, a curvatura e a diferença de concentração de lacunas do sistema e que é dada pela equação de Gibbs-Thomson :

$$C_{(r)} = C_{\infty} \exp \left\{ \frac{2\gamma\Omega}{rkT} \right\} \quad (10)$$

onde : $C_{(r)}$ = é a concentração de lacunas sob uma superfície que tem um raio de curvatura r

C_{∞} = é a concentração de lacunas sob um plano

Ω = o volume ocupado por uma lacuna

Para superfícies convexas $r > 0$

Para superfícies côncavas $r < 0$

Dessa maneira verifica-se o seguinte:

a) se a parte côncava é preenchida a energia do sistema diminui

b) se o fluxo de massa dirigir-se para a parte convexa, a energia livre do sistema aumenta

A velocidade de transporte de massa é dada pela primeira lei de difusão de Fick /41,55/:

$$J = - D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

onde : $J = \epsilon$ o fluxo

$D = \epsilon$ o coeficiente de difusão de lacunas

$\frac{dc}{dx}$ = gradiente de concentração de lacunas

Durante os estágios iniciais da sinterização ocorre na rede, um escoamento de lacunas existentes no pescoço formado entre as partículas, onde temos uma região de grande curvatura negativa. A energia superficial cria regiões com diferentes curvaturas e, conseqüentemente, pressões que induzem o escoamento dos átomos das regiões de alta pressão para as de baixa pressão conforme indicado na figura 10.

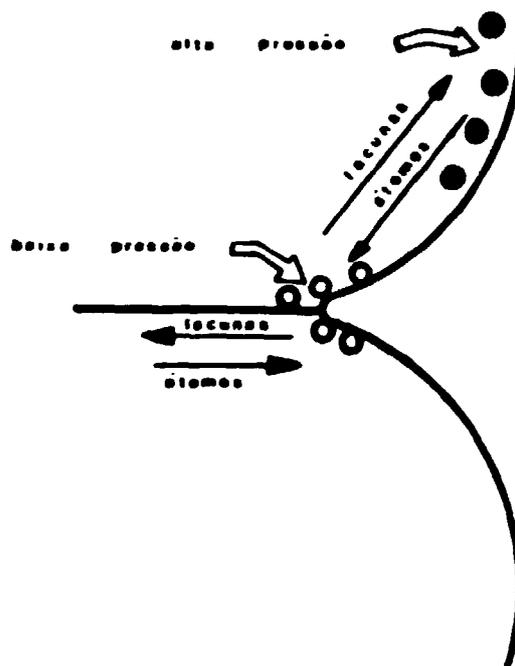


FIGURA 10 : Escoamento dos átomos das regiões de alta pressão para as de baixa pressão

Este fluxo de lacunas é equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, resultando assim na formação do pescoço. O fluxo de átomos ocorre pela diferença de pressão que ocorre no sólido fechado, ou seja, os átomos partem da região de maior pressão dirigindo-se para regiões de menor pressão (superfície de curvatura diferente). Sendo assim, o fluxo por difusão pode ser escrito da seguinte maneira:

$$J = - \frac{D}{kT} \frac{dP}{dx} \quad (12)$$

onde : $\frac{dP}{dx}$ = gradiente de pressão

k = constante de Boltzman

T = temperatura absoluta

D = coeficiente de difusão

As diferenças de pressão resultantes da superfície curva provoca tanto um fluxo viscoso quanto a difusão de átomos, que por sua vez produzem a densificação.

Os caminhos de transporte de massa responsáveis pela sinterização são os seguintes/18,38,45,47/:

a - Fluxo Macroscópico (movimento de grupos de átomos)

a.1 - viscoso (movimento inelástico onde a deformação é proporcional à pressão)

a.2 - plástico (movimento inelástico onde a deformação necessita de produzir uma pressão mínima)

b - Movimento de vapor (evaporação-condensação)

c - Difusão (movimento de íons)

c.1 - volume (movimento através do reticulado)

c.2 - superfície (movimento na superfície da partícula)

c.3 - contorno de grão

Em todos os casos a força termodinâmica é a redução da energia livre superficial.

Em seguida, será realizada uma descrição de cada um destes mecanismos.

O escoamento viscoso ocorre onde o sistema é composto de partículas vitrificadas ou similares de líquidos. O sistema responde à pressão aplicada pelo fluxo.

De acordo com Frenkel /45,56/ o inverso do coeficiente de viscosidade deve estar ligado ao coeficiente de difusão através da relação :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D_v \delta}{kT} \quad (13)$$

Onde : δ = é a distância interatômica

k = é a constante de Boltzman

T = é a temperatura absoluta

η = viscosidade do material

D_v = coeficiente de difusão

No caso de sólidos amorfos, o fluxo viscoso ocorre por um mecanismo de difusão através da movimentação de um número pequeno de lacunas, num sólido cristalino essas lacunas seriam os defeitos pontuais e, como no caso dos sólidos amorfos, a difusão dessas, conduziria o sólido cristalino a apresentar um comportamento viscoso sob a influência de tensão e temperatura aplicadas. Para Frenkel esse processo depende exclusivamente da temperatura.

O escoamento plástico é uma propriedade específica dos cristais, pode ocorrer devido à tensão existente em uma superfície curva, que tende a eliminá-la, e à baixa tensão de escoamento dos materiais nas temperaturas de sinterização representada pela figura 11 /39/.

Henring /38/ sugeriu que qualquer cristal pode alterar sua forma através deste mecanismo, de maneira a escoar no sentido da tensão de cisalhamento aplicada.

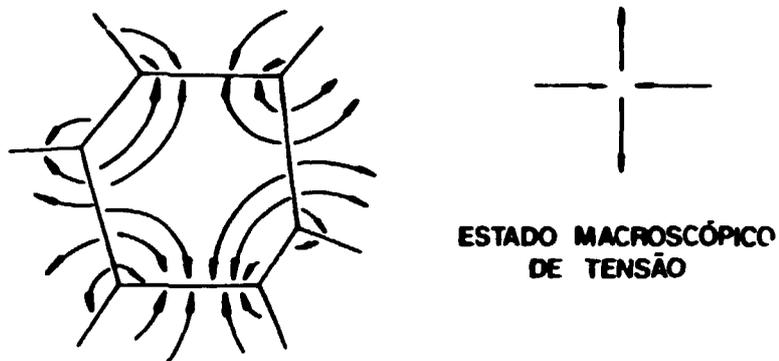


FIGURA 11 : Fluxo de difusão em um material policristalino submetido a uma tensão externa macroscópica, de acordo com modelo de Nabarro-Herring

Adotando-se o modelo de partículas esféricas em contato /6/ apresentamos na tabela 4 os mecanismos de transporte de matéria que atuam no crescimento do pescoço durante o processo de sinterização e que são apresentados em maiores detalhes pela figura 12.

TABELA 4 : MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA QUE CONTRIBUEM PARA O CRESCIMENTO DO PESCOÇO DURANTE A SINTERIZAÇÃO

MECANISMO (n ^o)	TRANSPORTE DE MATÉRIA POR	FONTE DE MATÉRIA	SORVEDOURO DE MATÉRIA
1	difusão superficial	superfície	pescoço
2	difusão pelo reticulado	superfície	pescoço
3	vaporização- condensação	superfície	pescoço
4	difusão pelo contorno	contorno de grão	pescoço
5	difusão pelo reticulado	contorno de grão	pescoço
6	difusão pelo reticulado	discordâncias	pescoço

Os 6 mecanismos têm em comum a força motriz, responsável pela redução da área superficial e, conseqüentemente, da energia livre superficial do sistema. Esses mecanismos são distinguidos pela trajetória de difusão envolvida, ou seja, pela superfície de onde a matéria é transferida e para onde ela se acumula /45/. Todos esses mecanismos contribuem simultaneamente para o crescimento do pescoço.

O processo de vaporização-condensação ocorre pela existência das tensões de curvatura existentes entre o contato e a partícula. A pressão de vapor de equilíbrio da superfície curva de um material difere da pressão de vapor da superfície plana do mesmo fazendo com que haja evaporação nas superfícies curvas, ou seja, nos contatos /39/. Quanto menor forem as partículas, maior será o raio de curvatura positivo e maior a força responsável pelo transporte da fase gasosa. Este mecanismo altera a forma dos poros, e promove a ligação entre as partículas adjacentes, logo aumenta a resistência do material e diminui a permeabilidade devido à porosidade aberta /58/. Esse processo não conduz à contração e, portanto, não ocorre a densificação /38/.

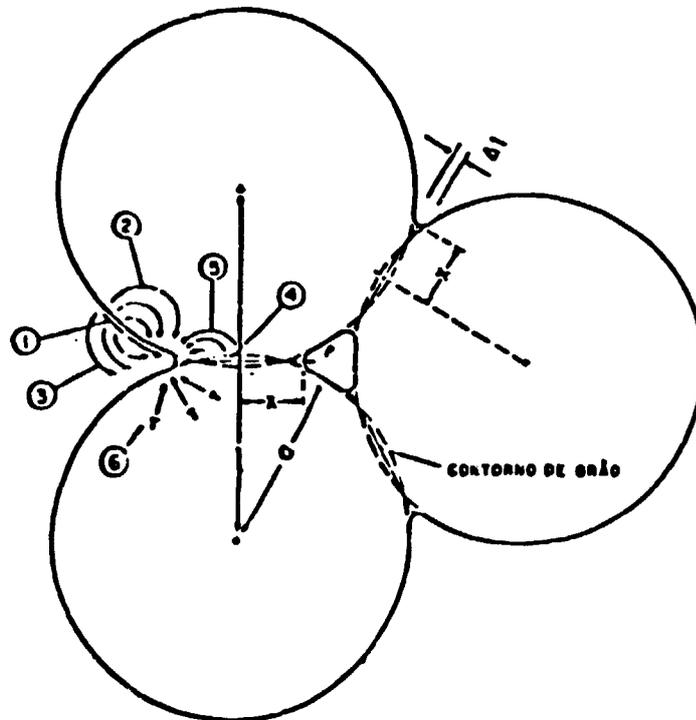


FIGURA 12 : PRINCIPAIS MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA QUE ATUAM DURANTE O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO /45/

O mecanismo de transporte responsável pela difusão baseia-se na existência de lacunas na rede cristalina, na existência de maior concentração de lacunas em função da temperatura, e na existência de gradientes químicos ou tensões de superficiais existentes nos contatos.

Para manter o equilíbrio, lacunas migram para o centro das partículas e, em contra-partida, átomos migram para a região dos contatos.

A difusão superficial provavelmente ocorre em todo o processo de sinterização. Ela é responsável pelo arredondamento das superfícies internas e externas dos poros. Este tipo de difusão aparece preferencialmente a baixas temperaturas e não resulta em contração /41,58/.

No UO_2 o mecanismo predominante no primeiro estágio parece ser o da difusão superficial de íons. A presença dos íons O^{2-} e H^+ cria defeitos no reticulado que aceleram a ação deste mecanismo /42/.

A difusão por contorno de grão é frequentemente deduzida da energia de ativação calculada para a contração. Porém, existe uma dúvida quanto aos contornos de grãos: se eles são apenas canais de difusão de lacunas ou se eles servem como sorvedouros para o escoamento dessas lacunas /38/. A contração não pode ser explicada somente pela difusão por contorno de grão.

No estágio intermediário, ocorre a diminuição da porosidade em função do decréscimo da energia superficial causada principalmente pela difusão por contorno de grão. Essa difusão é mais efetiva para altas temperaturas. Na verdade, esse mecanismo acontece em dois estágios consecutivos : difusão do material através do contorno seguida pela redistribuição superficial /26/.

A difusão pelo reticulado ou volumétrica predomina a altas temperaturas /51/. Esse mecanismo passa a ser o principal no estágio final, quando os grãos alcançam grandes dimensões minimizando o número de contornos. As lacunas migram das superfícies dos poros para os sorvedouros tais como, superfície externa, discordâncias e contornos de grão, gerando um fluxo contrário de material que causa a redução da porosidade na fase final, a qual migra dos poros menores para os maiores onde são absorvidos. Nesta fase ocorre o arredondamento e coalescência dos poros, não ocorrendo mais a redução de volume do corpo sinterizado /42/.

4.3 - Influência da Atmosfera sobre a Sinterização

Vários estudos têm sido realizados com diferentes atmosferas visando avaliar o comportamento do UO_2 na sinterização /35,38,59,62,63,64/.

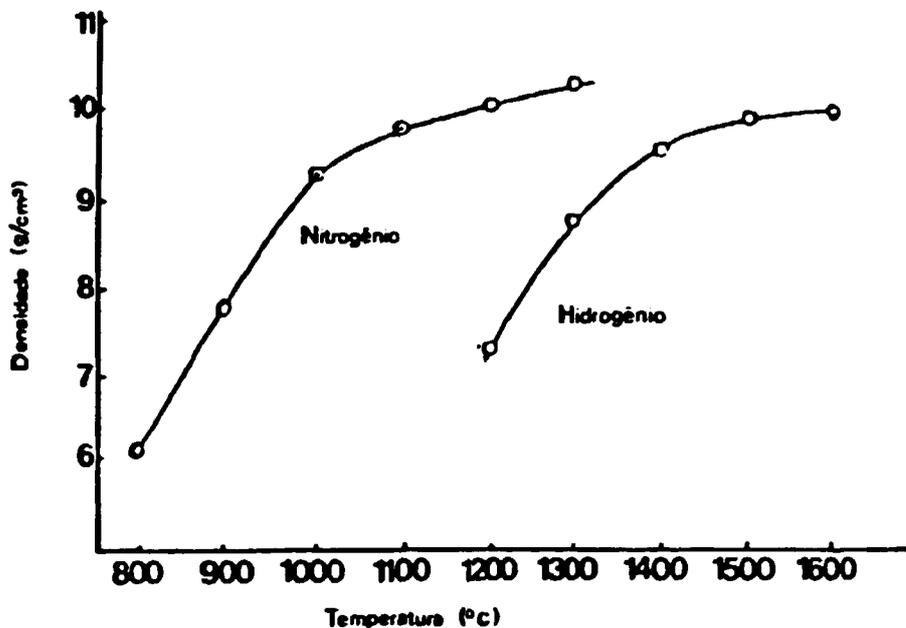


FIGURA 13 : DENSIDADE SINTERIZADA EM FUNÇÃO DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO /62/

A figura 13 mostra que, para uma dada temperatura de sinterização, a taxa de densificação das pastilhas de UO_2 sinterizadas em atmosfera de nitrogênio é superior à das sinterizadas em hidrogênio. No caso do hidrogênio, a causa provável deste comportamento consiste na remoção do excesso de oxigênio que contribui para a cinética da sinterização.

A figura 14 apresenta a justaposição de duas curvas de dilatométrica nas atmosferas de H_2 e CO_2 . Observa-se que o pó de UO_2 sinteriza numa atmosfera redutora à $1750^\circ C$ enquanto que na atmosfera oxidante ele atinge a mesma densificação em temperatura mais baixa ($1100^\circ C$).

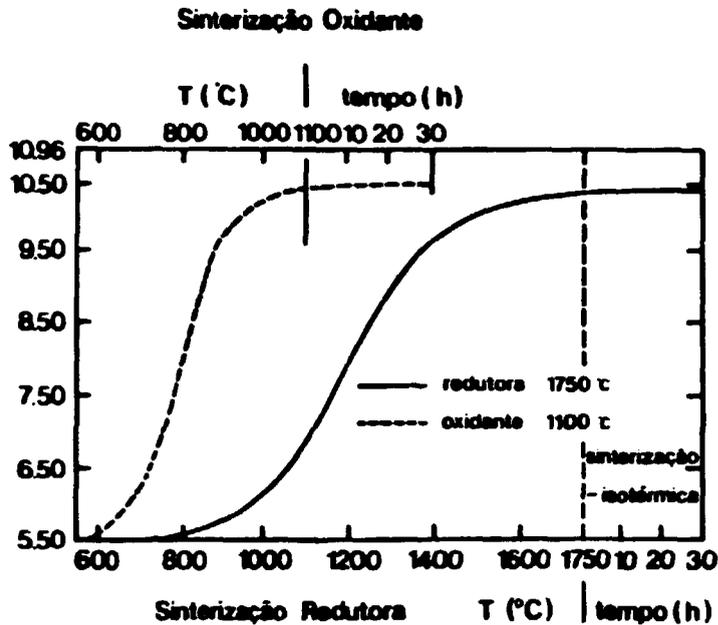


FIGURA 14 : CURVAS DE DILATOMETRIA EM ATMOSFERA OXIDANTE E REDUTORA

O processo convencional de sinterização do UO_2 é realizado em atmosfera redutora numa temperatura de $1650^{\circ}C$ por 3h enquanto que é possível utilizar uma atmosfera oxidante (CO_2) para atingir as mesmas densidades do processo convencional. Este processo é denominado NIKUSI (Niedrigtemperatur Kurzerzeit Sintern) /35,37,65,66 /, e tem sido desenvolvido na Alemanha pela firma Siemens desde 1989 satisfazendo às especificações necessárias do combustível.

Os princípios do processo estão resumidos pela figura 15.

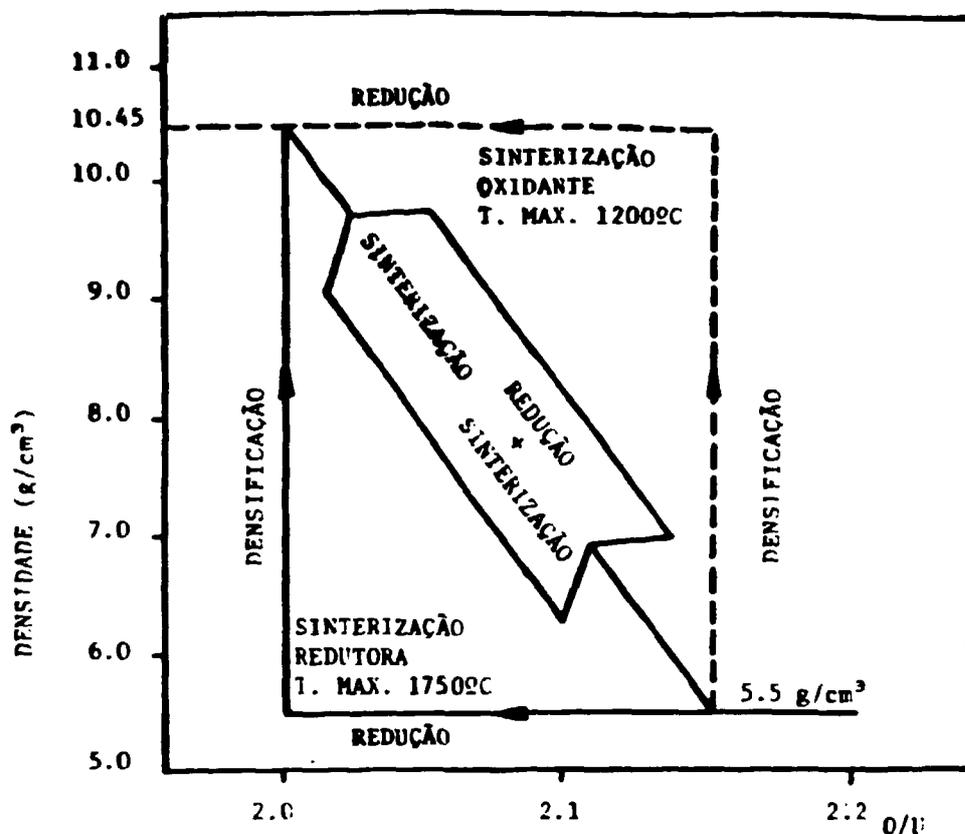


FIGURA 15 : Densidade Sinterizada x Estequiometria (O/U)

Como mostra a figura 15, o processo de sinterização a altas temperaturas com H_2 inicialmente reduz a estequiometria das pastilhas de UO_2 e posteriormente densifica-as. No processo NIKUSI estas etapas são invertidas, densificando-se inicialmente com posterior redução. A teoria mais aceita para explicar a influência do excesso de oxigênio no UO_2 , alterando a cinética do processo de sinterização, é aquela de que os íons oxigênio (O^{2-}) são absorvidos pelo reticulado e, para que o equilíbrio seja mantido, a valência do urânio passa de U^{4+} para U^{5+} ou U^{6+} . O U^{5+} possui um raio iônico menor (0,088 nm) do que o raio iônico do U^{4+} (0,1 nm) que é o íon predominante no processo de sinterização em atmosfera redutora. Como o cátion U^{5+} passa a estar numa concentração maior e tendo maior mobilidade, a velocidade de sinterização aumenta e é proporcional a x^2 , onde x é o excesso de oxigênio (O^{2-}) presente no reticulado/65,66,67/.

4.4 - Influência da Temperatura na Sinterização

A sinterização é extremamente dependente da temperatura, porque todos os mecanismos que operam durante o processo são termicamente ativados.

Aumentando a temperatura observa-se um aumento da taxa de densificação/53/, ou seja, existe uma maior energia disponível para ativar mecanismos como a difusão volumétrica.

De um modo geral o aumento da temperatura de sinterização torna mais favorável as condições, para conferir ao material as propriedades próximas das do material denso. Este efeito sobre as principais características do material está representado na figura 16 /34/.

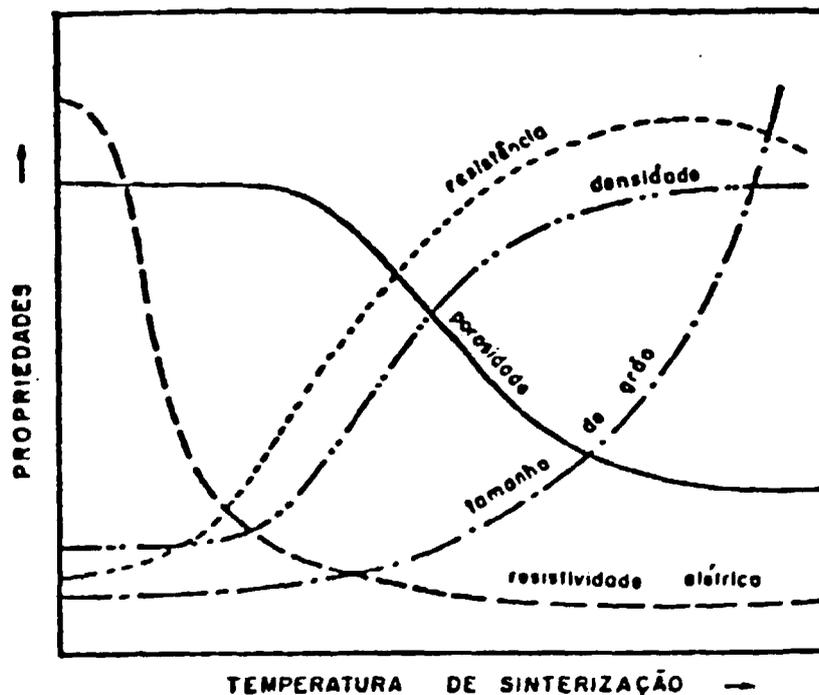


FIGURA 16 : EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES DO MATERIAL

4.5 - Influência do Tempo sob a Sinterização

O tempo de sinterização é significativo nos últimos estágios da sinterização como podemos verificar pela figura 17 /42/. Ele deve ser considerado para que não ocorra coalescência de poros, crescimento anormal de grãos e conseqüentemente, a queda da densidade do material.

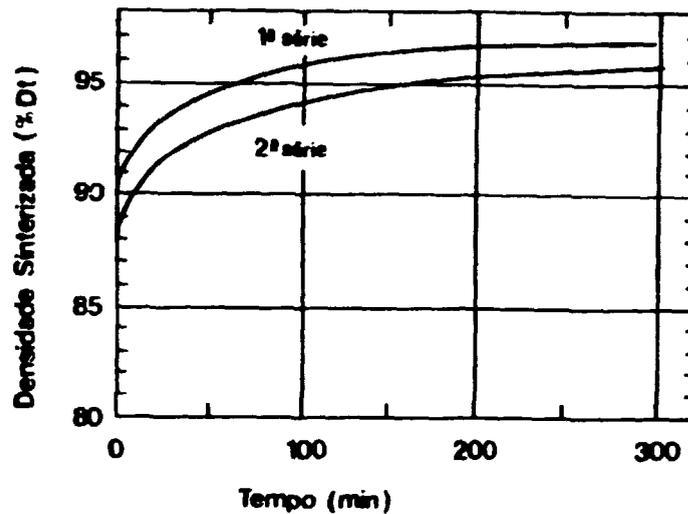


FIGURA 17 : Densidade Sinterizada em função do Tempo de Sinterização /60/

onde: 1ª série = $H_2 + 3\% H_2O$
2ª série = $H_2 + 0,004\% H_2O$

5 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para o desenvolvimento do trabalho experimental, foram utilizadas as instalações do CDTN (Centro para Desenvolvimento Tecnológico Nuclear), do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) e da COPESP (Coordenadoria para Projetos Especiais).

5.1 - MATÉRIA PRIMA

O pó de UO_2 foi obtido da redução direta do TCAU em um forno com mufla tipo túnel e duas zonas de aquecimento. Na primeira ocorre a redução do TCAU a UO_2 e, na segunda zona, o pó de UO_2 é resfriado até a temperatura ambiente. A atmosfera do forno é uma mistura de H_2 e vapor d'água superaquecido. A injeção de vapor d'água tem como objetivo reduzir o teor de flúor no produto através da reação de pirohidrólise. A capacidade de produção do forno é de 3kg UO_2 /h. A redução e a pirohidrólise foram realizadas à temperatura de 650°C durante 3h.

Após a redução e resfriamento o pó foi mantido numa "glove-box" para passivação. Esta etapa consiste de uma oxidação controlada do óxido de urânio através da circulação de ar. As etapas subseqüentes consistiram do peneiramento do pó em peneira de malha 200 e da homogeneização num homogeneizador tipo V de aço inoxidável por um período de 1h.

O pó de UO_2 foi caracterizado físico-quimicamente e cujos resultados estão apresentados na tabela 5.

TABELA 5 : CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO PÓ DE UO₂

Impurezas Metálicas em ppm (base gU)		Propriedades Físicas	
Cd < 0,1	Mn < 2	densidade solta (g/cm ³)	1,7 ± 0,1
B 4	Mg 10	umidade (%)	0,79 ± 0,01
P < 15	Pb < 1	tamanho médio partícula (μm)	5
Fe 14	Sn < 1	relação O/U	2,15 ± 0,01
Cr < 5	Bi < 2	U _{total} (%)	87,5 ± 0,01
Ni 4	Va < 3	área de superf. específica(m ² /g)	5,2 ± 0,10
Mo < 2	Ba < 1		
Zn < 10	Al < 14		
Si 16			
Cu 21			

A figura 18 mostra as partículas de UO₂ de formas irregulares com elevada porosidade. Estas formas de partículas apresentam baixa taxa de escoabilidade do pó dificultando a etapa de compactação.

Na figura 19 apresentamos o difratograma de raios x do pó de UO₂ evidenciando a fase cúbica do dióxido de urânio.



FIGURA 18 : MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PÓ DE UO₂

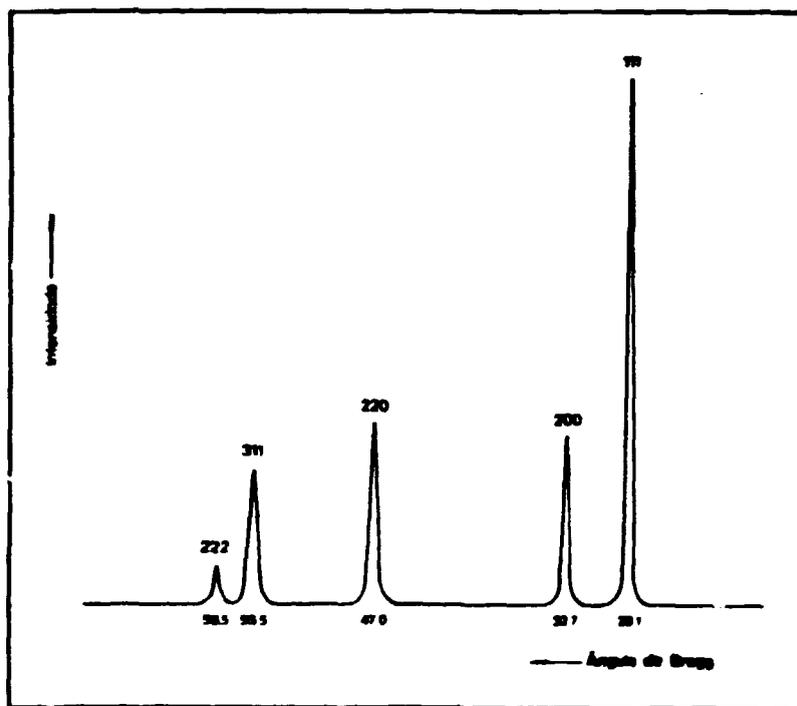


FIGURA 19 : DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PÓ DE UO₂

5.2 - Obtenção das Pastilhas de UO_2

Esta etapa consiste basicamente da compactação do pó de UO_2 em pastilhas cilíndricas e, posteriormente, da sinterização visando a densificação dos compactos.

O pó de UO_2 foi compactado unidirecionalmente numa prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante lubrificada com óleo.

A figura 20 apresenta a densificação do pó para diferentes pressões, 196, 294, 392, 490 e 583 MPa. Pressões maiores não são interessantes, pois acarretam um desgaste acentuado da matriz. Após a compactação foi realizado um controle dimensional das pastilhas determinando-se geometricamente as densidades através da medida da altura, diâmetro e da massa.

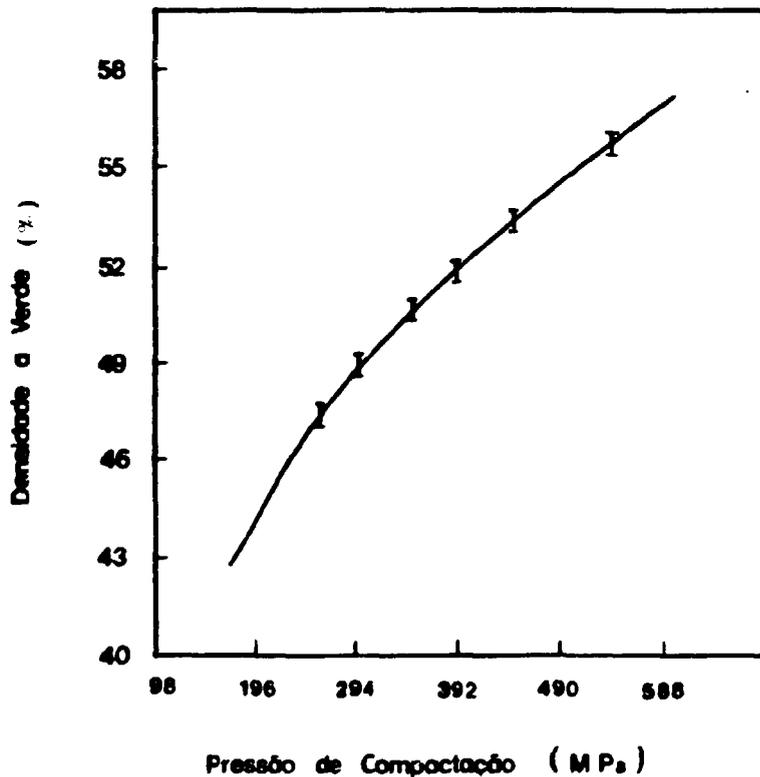


FIGURA 20 : VARIAÇÃO DA DENSIDADE DAS PASTILHAS COM A PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO

Analisando a curva observamos que a densidade aumenta rapidamente com a pressão de compactação e que, a partir de 392 MPa existe uma tendência à estabilização da densidade da pastilha.

Para a etapa de sinterização utilizou-se o forno ASTRO com resistência de grafite e mufla de alumina (Al_2O_3) (fig 21). O controle de temperatura foi realizado por um termopar (Pt-Pt10%Rh) localizado na parte superior da mufla.

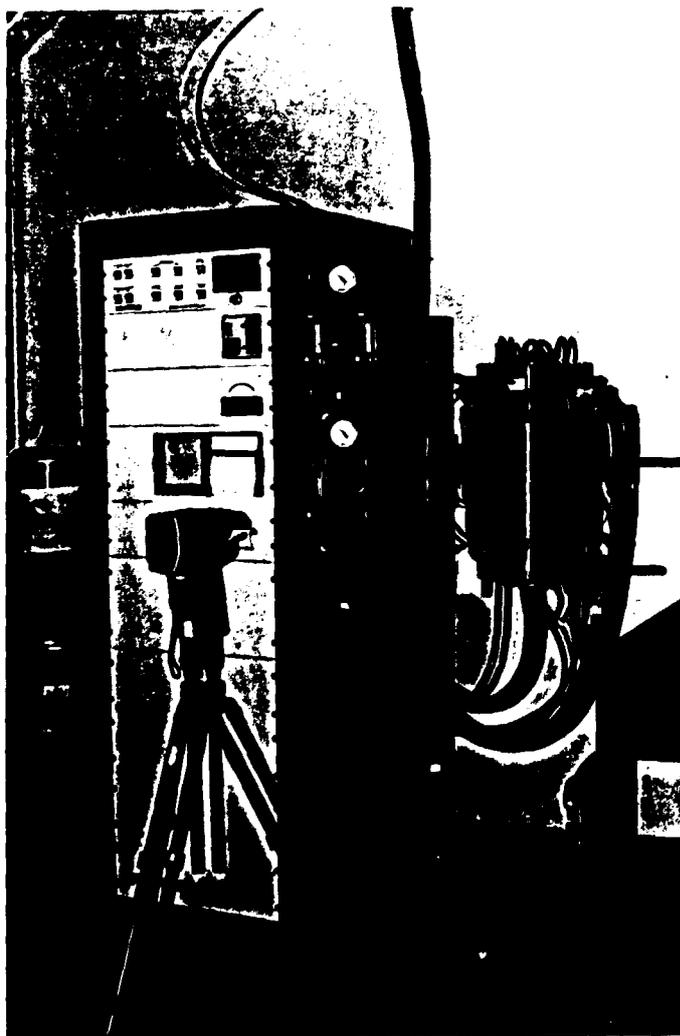


FIGURA 21 : VISTA DO PAINEL DE CONTROLE E DO FORNO

Antes da realização de cada ciclo de sinterização executou-se uma purga no forno com argônio e, em seguida, efetuou-se vácuo até atingir uma pressão de 100 militorr no interior da mufla. Como gás oxidante utilizou-se CO_2 comercial e como gás redutor uma mistura de H_2 /argônio (8% H_2 /92% argônio). A vazão dos gases utilizada foi de 0,5 l/min com uma pressão de entrada de 0,5 kPa. O aquecimento foi realizado sob atmosfera oxidante numa velocidade de 300°C/h e o resfriamento na mesma velocidade em hidrogênio. O ciclo da sinterização apresenta-se ilustrado na figura 22.

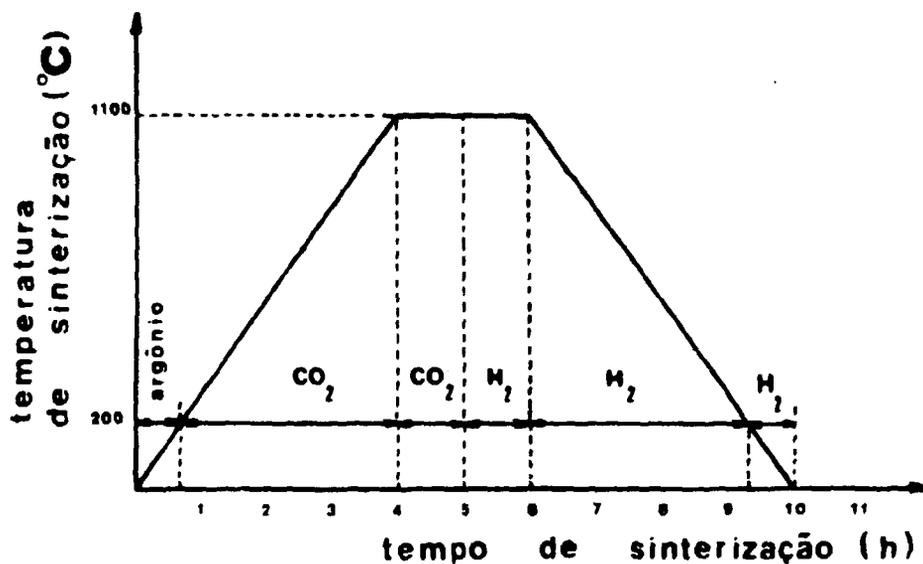
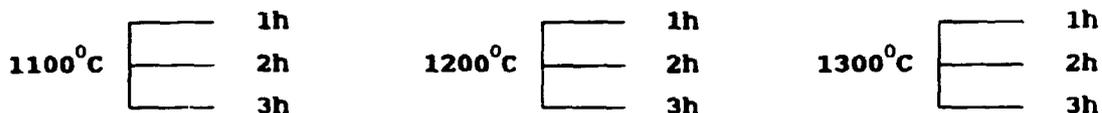


FIGURA 22 : CICLO DE SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERA OXIDANTE

Nove condições de sinterização foram utilizadas para o presente estudo :



Os resultados do programa de sinterização sob atmosfera oxidante encontram-se na figura 23, evidenciando a variação da densidade sinterizada em função da densidade a verde da pastilha para cada temperatura e tempo de sinterização.

Considerando a figura 23, as pastilhas de UO₂ sinterizadas a 1100⁰C apresentaram uma maior densificação, enquanto que, para as temperaturas maiores, 1200 e 1300⁰C, a densidade sinterizada decaiu.

O que pode estar provocando a queda da densidade sinterizada é que a velocidade do movimento dos contornos de grão é superior à velocidade de movimento dos poros, ou seja, a aniquilação de poros diminui com o aumento da temperatura já que o caminho médio a ser percorrido por estes poros torna-se maior, provocando para altas temperaturas que os poros pequenos migrem para o centro dos grãos originando poros grandes. Este processo é denominado de coalescência de poros.

Os poros pequenos são instáveis enquanto que os poros grandes são estáveis, pois a pressão interna (P) dos poros fechados está em equilíbrio com a tensão superficial (γ) que é dada por $P = 2\gamma/r$.

Analisando agora o efeito do tempo de sinterização sobre a densidade das pastilhas sinterizadas verificamos que, para a temperatura de 1100⁰C, este efeito é desprezível.

Observa-se uma estrutura de poros e grãos homogêneos.

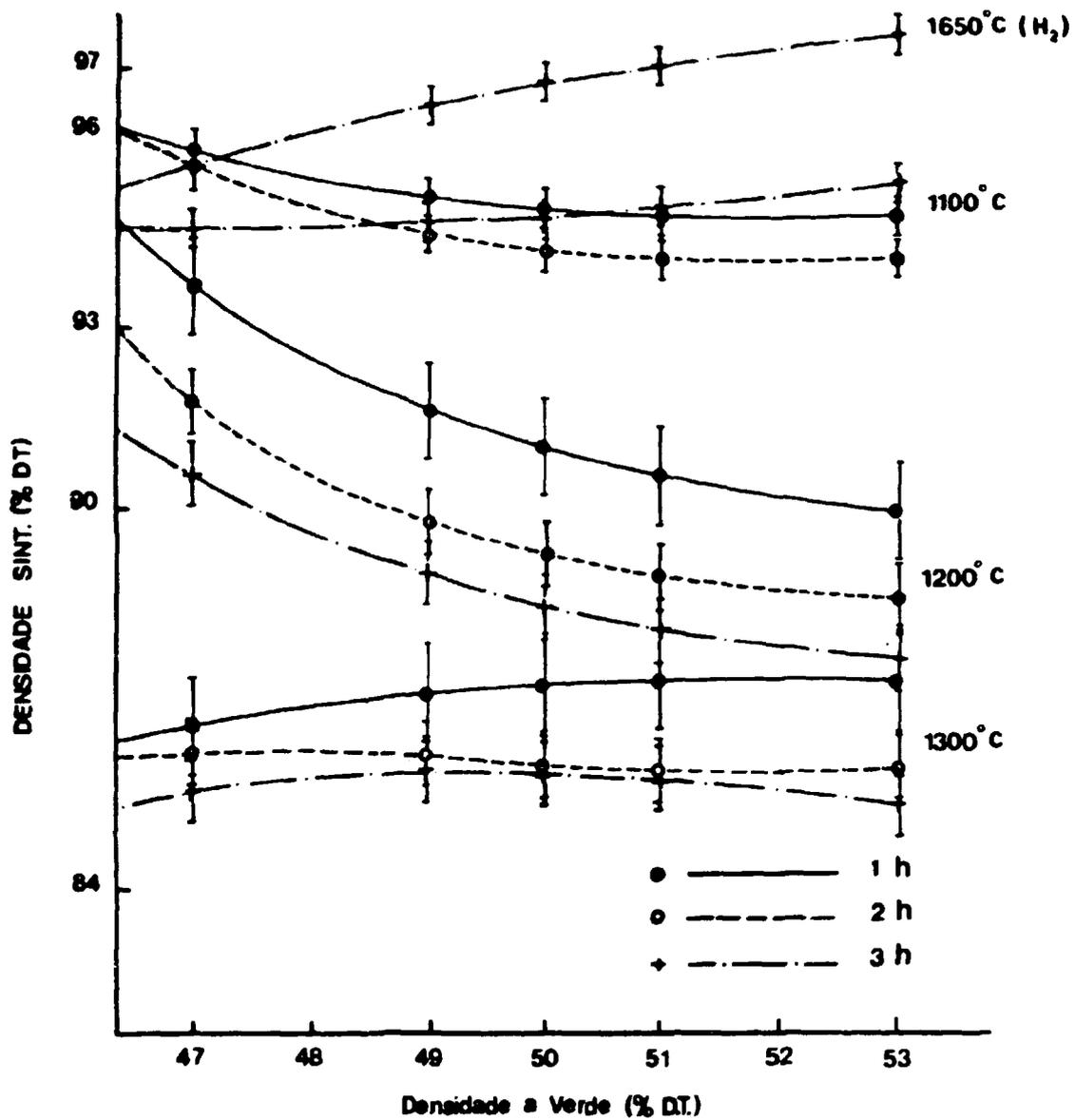
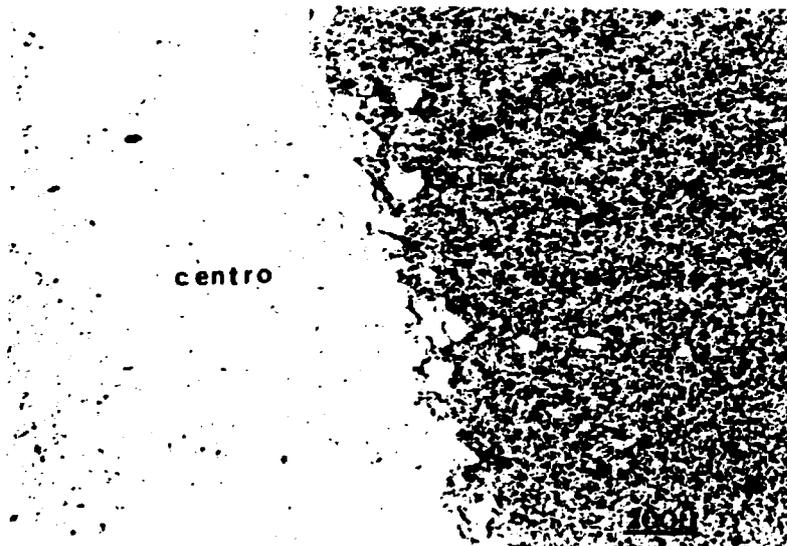


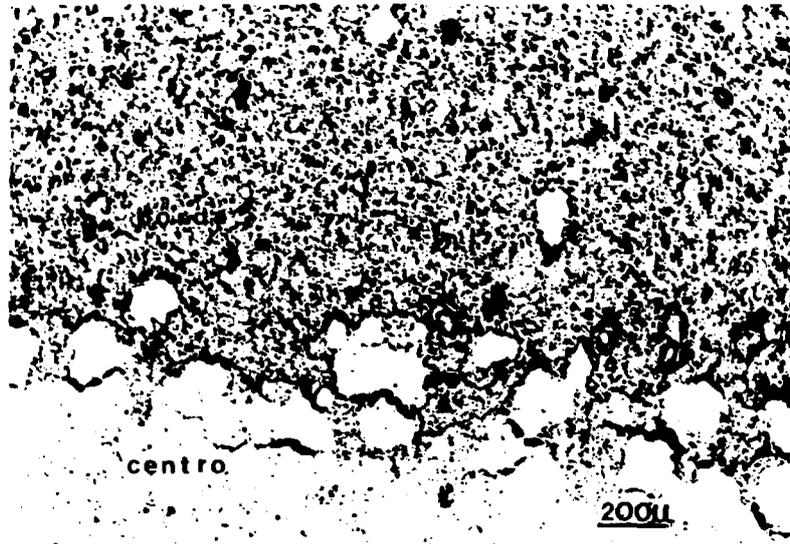
FIGURA 23 : VARIAÇÃO DA DENSIDADE DAS PASTILHAS SINTERIZADAS COM A DENSIDADE A VERDE

Para as temperaturas de 1200 e 1300°C a densidade sinterizada diminui com o aumento do tempo de sinterização, porque a estrutura de poros torna-se heterogênea do centro para a borda das pastilhas.

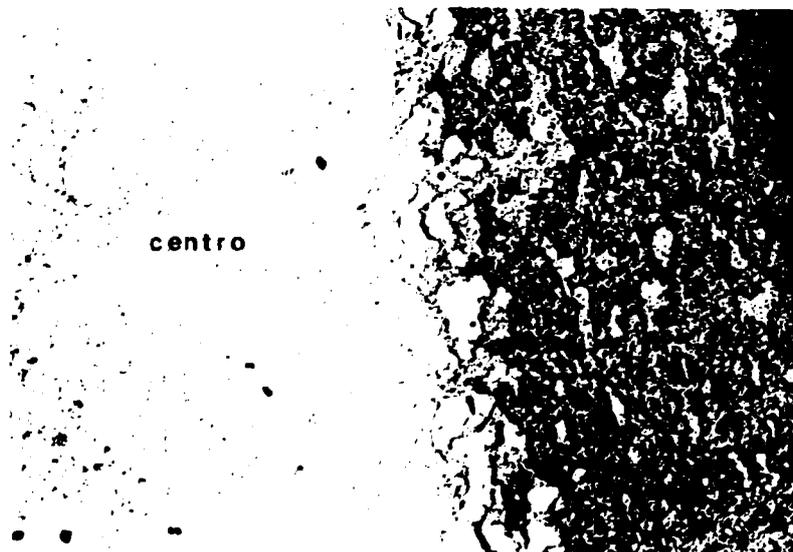
Com o aumento do tempo de sinterização observa-se um crescimento exagerado do tamanho de grão além, do aparecimento de microtrincas na interface das duas estruturas de poros (figuras 24, 25 e 26) evidenciando a diminuição das densidades sinterizadas.



**FIGURA 24 : ESTRUTURA DE POROS DA PASTILHA SINTERIZADA
A 1300°C (1h CO₂/1h H₂)**



**FIGURA 25 : ESTRUTURA DE POROS DA PASTILHA SINTERIZADA
A 1300°C (2h CO₂/1h H₂)**



**FIGURA 26 : ESTRUTURA DE POROS DA PASTILHA SINTERIZADA
A 1300°C (3h CO₂/1h H₂)**

Ainda na figura 23, é representada a curva de sinterização em atmosfera redutora (H_2) na temperatura de $1650^{\circ}C$ por 3 horas onde verificamos a ocorrência de uma maior densificação. Este ensaio foi realizado com o intuito de mostrar que conseguíamos, na atmosfera oxidante, densidades próximas às do processo convencional.

Paralelamente à sinterização no forno ASTRO realizaram-se ensaios de dilatométrica objetivando analisar a retração linear das pastilhas de UO_2 .

Para este ensaio utilizou-se um dilatômetro tipo HARROP, modelo TDA-H1 que opera até $1500^{\circ}C$ em diferentes atmosferas de sinterização /70/, pertencente ao CDTN.

O ensaio foi realizado na temperatura de $1100^{\circ}C$ utilizando-se atmosferas de CO_2 e H_2 , cujos resultados encontram-se na figura 27.

Pode-se observar que, no caso da amostra sinterizada em atmosfera oxidante, a densificação iniciou em uma temperatura de $\sim 600^{\circ}C$ e estava praticamente completa na temperatura de $1100^{\circ}C$ atingindo uma retração linear de $\sim 16\%$, enquanto que em atmosfera redutora a densificação iniciou em uma temperatura mais alta ($\sim 800^{\circ}C$) e não se completou pois a máxima retração que o material atingiu foi de $\sim 10\%$.

5.3 - Análise microestrutural das pastilhas de UO_2 sinterizadas

Considerando a figura 23, as pastilhas de UO_2 sinterizadas a $1100^{\circ}C$ apresentaram uma maior densificação. Observou-se que, com o aumento do tempo de sinterização, ocorreu um pequeno alargamento na distribuição do tamanho de grãos mas a estrutura permaneceu monomodal. As figuras 28, 29 e 30 apresentam, respectivamente, a distribuição de tamanho de grãos para a temperatura de $1100^{\circ}C$ nos patamares de CO_2 de 1h, 2h e 3h com respectiva redução em hidrogênio por 1h.

CURVA DE SINTERIZAÇÃO

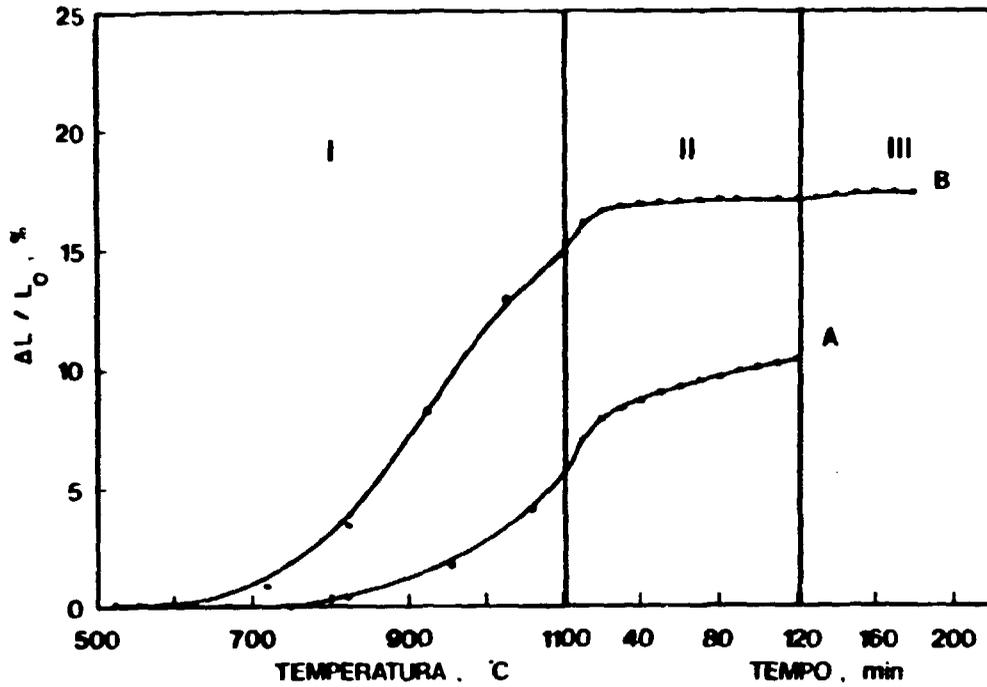


FIGURA 27 : ENSAIO DE DILATOMETRIA PARA O UO_2
CURVA A = ATMOSFERA REDUTORA
CURVA B = ATMOSFERA OXIDANTE

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \text{RETRAÇÃO LINEAR}$$

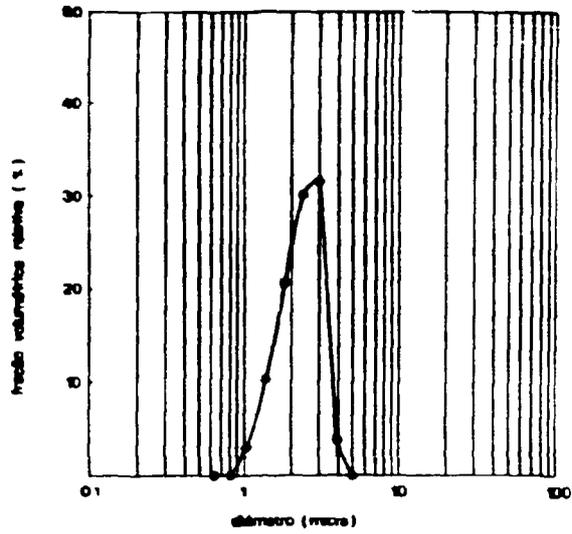


FIGURA 28 : DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS
1100°C (1h CO₂/1h H₂)

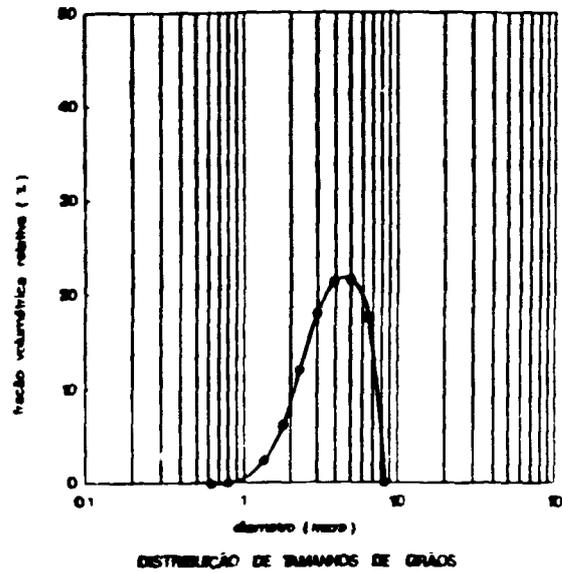
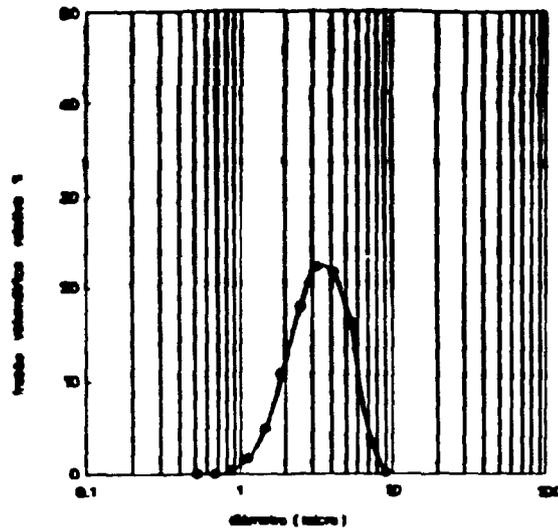
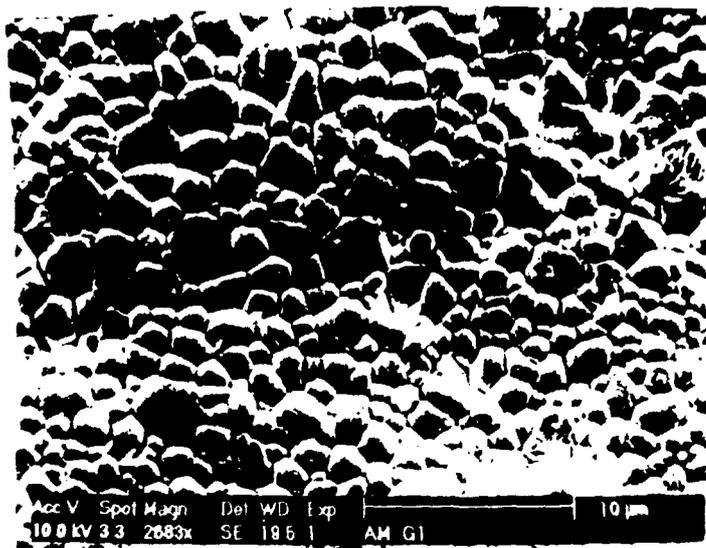


FIGURA 29 : DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS
1100°C (2h CO₂/1h H₂)



**FIGURA 30 : DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS
1100°C (3h CO₂/1h H₂)**

As figuras 31, 32 e 33 apresentam as estruturas monomodal de grãos para os diferentes tempos de sinterização, onde se observou que a estrutura é homogênea em toda pastilha. Portanto, o tempo de sinterização não afeta a forma da distribuição de grãos.



**FIGURA 31 : PASTILHAS DE UO₂ ATACADAS TERMICAMENTE A
1100°C (1h CO₂/1h H₂)**

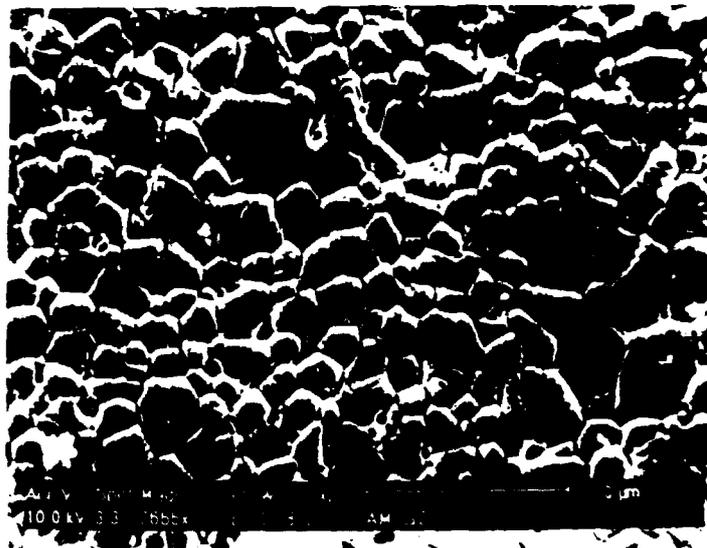


FIGURA 32 : PASTILHAS DE UO₂ ATACADAS TERMICAMENTE A 1100°C (2h CO₂/1h H₂)

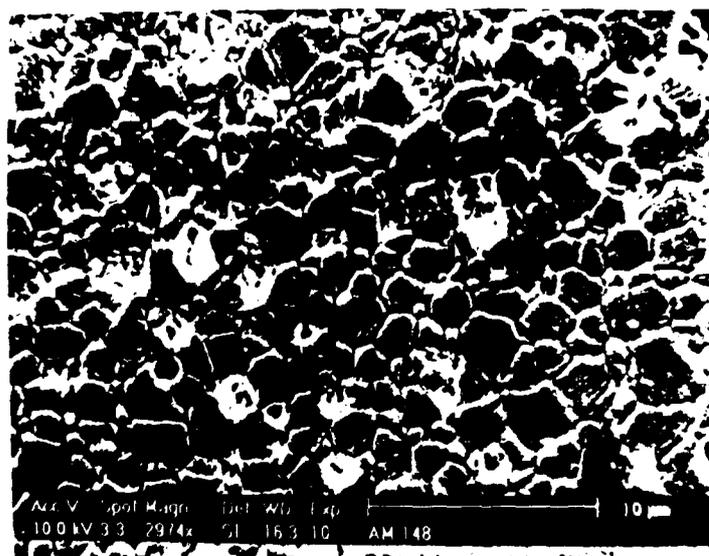


FIGURA 33 : PASTILHAS DE UO₂ ATACADAS TERMICAMENTE A 1100°C (3h CO₂/1h H₂)

Considerando ainda a figura 23 observamos que, para a temperatura de 1100°C , 1h a taxa de densificação é maior. Sendo assim, as figuras 34, 35 e 36 apresentam a distribuição de tamanho de grãos das pastilhas sinterizadas a 1100°C (1h), 1200°C (1h) e 1300°C (1h). Observou-se um alargamento pronunciado da distribuição com tendência a uma estrutura bimodal. Este tipo de estrutura é importante pois, de acordo com os exames ceramográficos de pós-irradiação, comprovou-se que a estrutura bimodal depois da irradiação persiste /71/. A estrutura bimodal consiste de grãos grandes rodeados por grãos pequenos.

Durante o primeiro ciclo do reator, essa menor fração de tamanho de grãos sofre um aumento e se estabiliza sendo que o burnup não causa mudanças consideráveis no tamanho de grão, ou seja, a estrutura bimodal é estável e está representada pela figura 37.

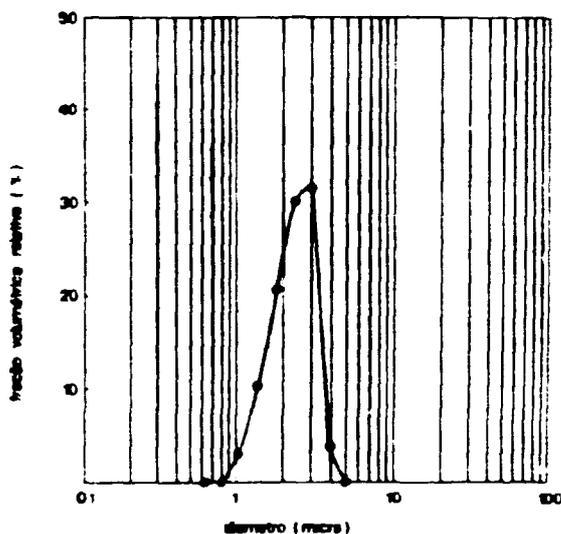


FIGURA 34 : DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS A 1100°C (1h CO_2 /1h H_2)

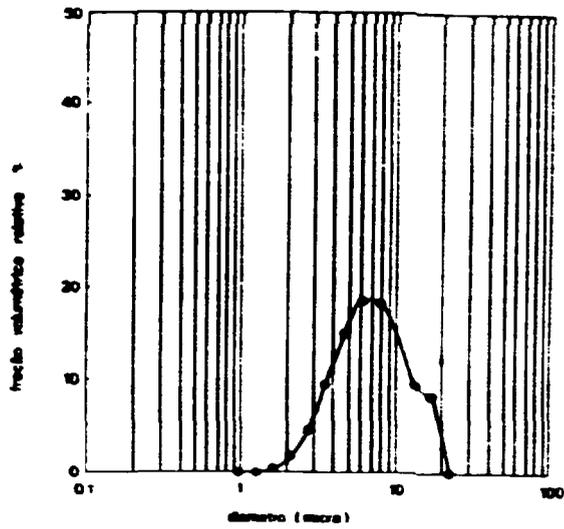


FIGURA 35 : DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS A 1200°C (1h CO₂/1h H₂)

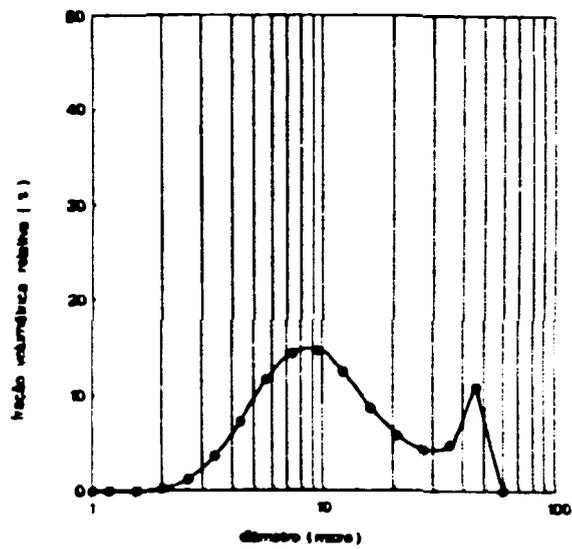


FIGURA 36 : DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃOS A 1300°C (1h CO₂/1h H₂)

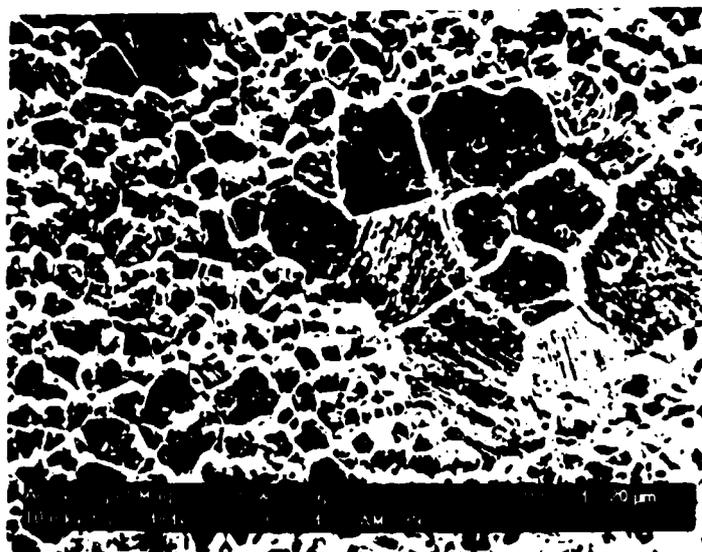


FIGURA 37 : PASTILHAS DE UO_2 ATACADAS TERMICAMENTE A $1200^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2)

As pastilhas de UO_2 sinterizadas em atmosfera de CO_2 apresentaram uma estrutura de poros heterogênea entre a borda e o centro. No caso de $1100^{\circ}C$ este efeito foi insignificante mas, para as temperaturas maiores, 1200 e $1300^{\circ}C$, observou-se uma maior densificação no centro das pastilhas (figura 38).

Provavelmente, isto ocorre devido a gradientes de temperatura que existem durante a sinterização, ou seja, a temperatura entre o centro da pastilha e a borda são diferentes.

A velocidade de difusão para temperaturas mais elevadas é extremamente rápida, provocando nas bordas, a coalescência dos poros que sendo estáveis provocam a queda da densidade (figura 39), enquanto que no centro da pastilha, onde a temperatura é um pouco menor, a velocidade de difusão diminui, proporcionando assim a eliminação dos poros pequenos, já que há tempo para tanto, ocorrendo uma maior densificação (figura 40).

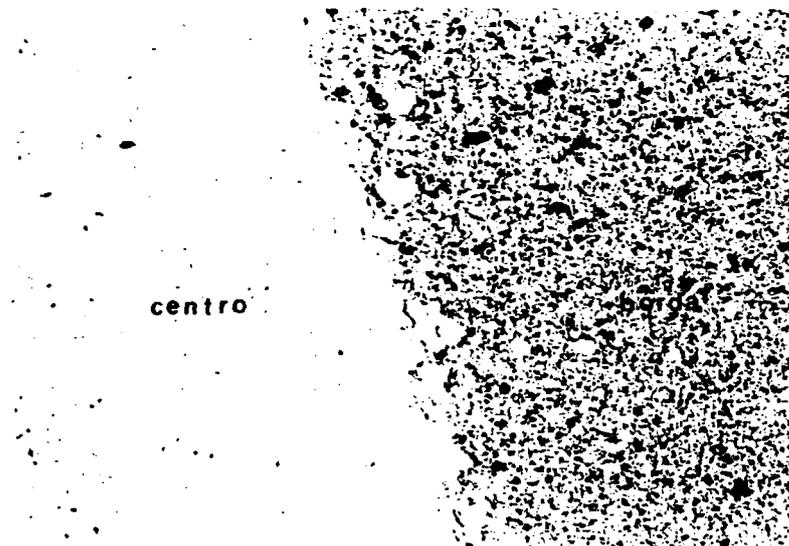


FIGURA N^o38 : HETEROGENEIDADE DA PASTILHA SINTERIZADA A 1300^oC

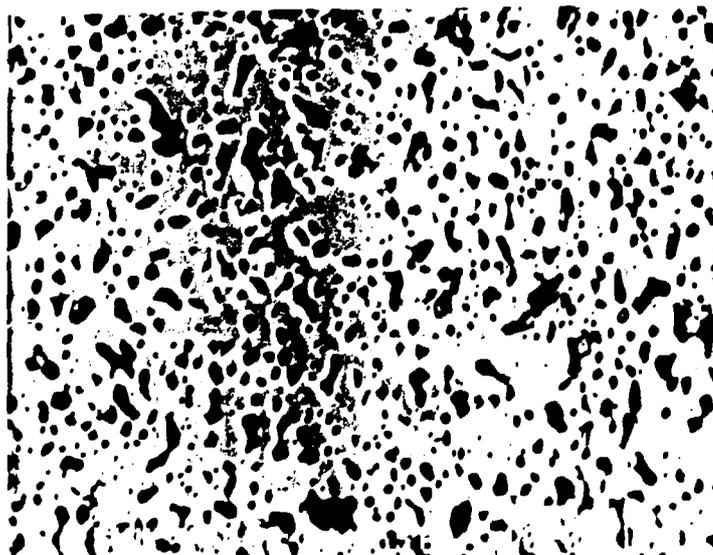


FIGURA N^o39 : POROSIDADE NA BORDA DA PASTILHA (1300^oC)

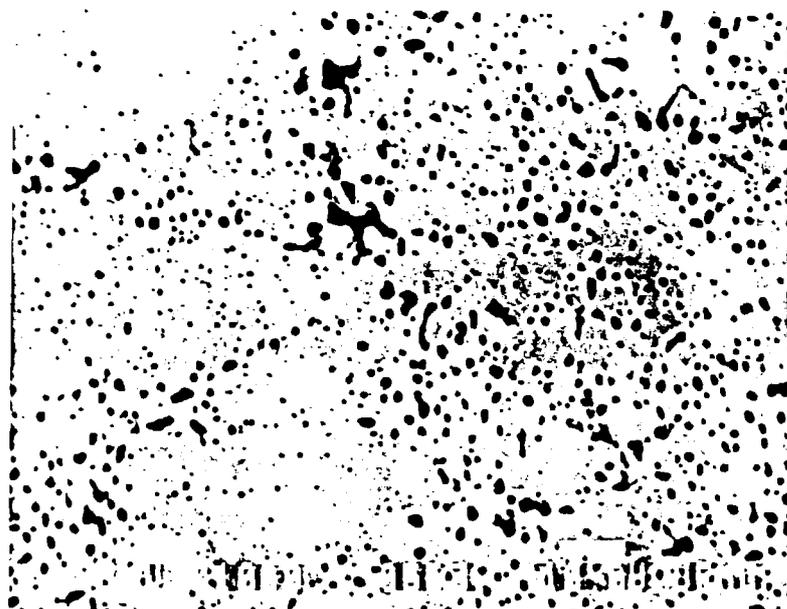
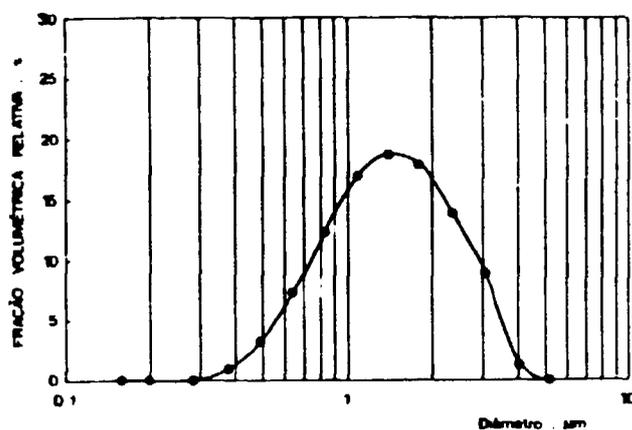


FIGURA Nº 40 : POROSIDADE NO CENTRO DA PASTILHA (1300°C)

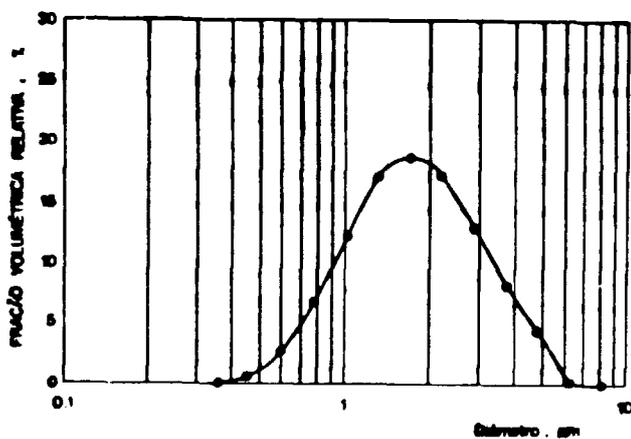
Para explicar o efeito da porosidade da pastilha de UO_2 sinterizada escolheu-se o centro por ser esta a faixa mais representativa da pastilha, já que a faixa que representa a borda é pequena, ~10 % volume da pastilha.

As figuras 41, 42 e 43 apresentam a distribuição de poros na temperatura de 1100°C para os tempos de sinterização de 1h, 2h e 3h, respectivamente. Observa-se que ocorreu um deslocamento desprezível das curvas já que o valor médio para as três condições encontra-se entre 1 μ m - 2 μ m.

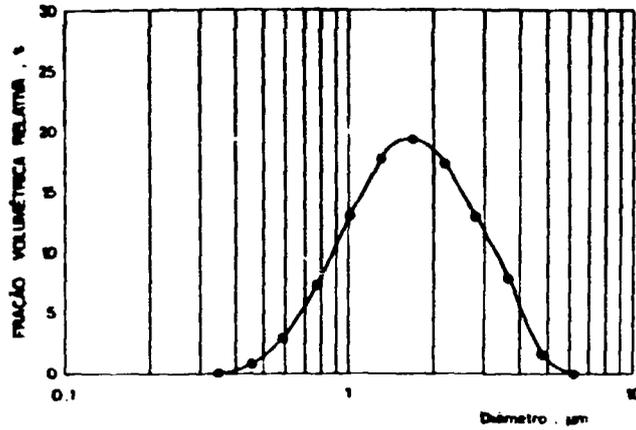
No entanto, para temperaturas de sinterização diferentes, ocorre uma sensível mudança desta porosidade. À medida que a temperatura aumenta a curva de distribuição de poros tem um deslocamento acentuado para a direita significando que há uma quantidade maior de poros grandes. O tamanho médio de poros para as condições de 1100°C (1h CO_2 /1h H_2), 1200°C (1h CO_2 /1h H_2) e 1300°C (1h CO_2 /1h H_2) encontram-se respectivamente nas seguintes faixas : 1 μ m-2 μ m; 1 μ m-2 μ m e 2 μ m-3 μ m (figs.44, 45 e 46).



**FIGURA 41 : DISTRIBUIÇÃO DE POROS A
1100^oC (1h CO₂/1h H₂)**

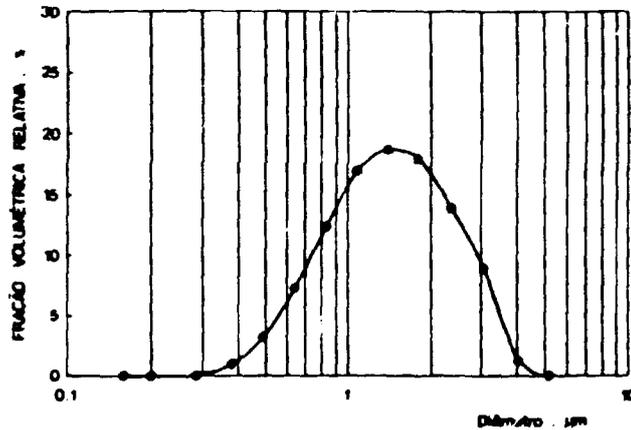


**FIGURA 42 : DISTRIBUIÇÃO DE POROS A
1100^oC (2h CO₂/1h H₂)**

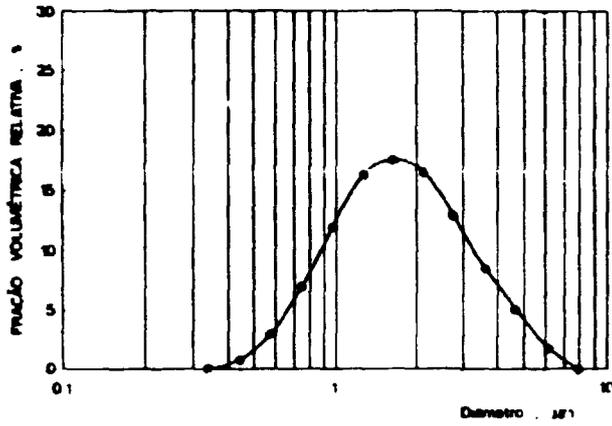


**FIGURA 43 : DISTRIBUIÇÃO DE POROS A
1100°C (3h CO₂/1h H₂)**

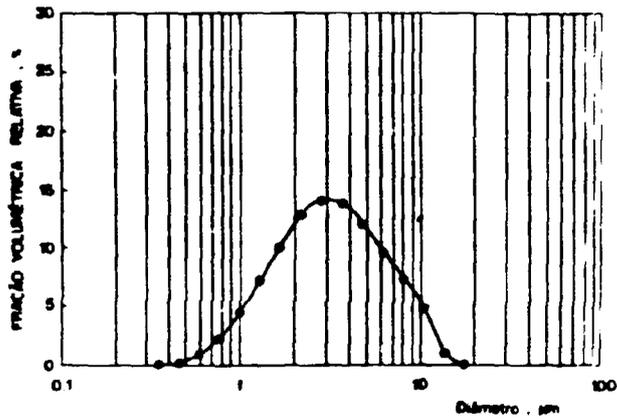
O fato de existir uma quantidade de poros com diâmetros maiores evidencia a tese proposta anteriormente, ou seja, coalescência de poros. Isto poderá ser verificado pelas fotos apresentadas a seguir (figs. 47, 48 e 49).



**FIGURA 44 : DISTRIBUIÇÃO DE POROS A
1100°C (1h CO₂/1h H₂)**



**FIGURA 45 : DISTRIBUIÇÃO DE POROS A
1200°C (1h CO₂/1h H₂)**



**FIGURA 46 : DISTRIBUIÇÃO DE POROS A
1300°C (1h CO₂/1h H₂)**



FIGURA 47 : 1100^oC (1h CO₂/1h H₂)

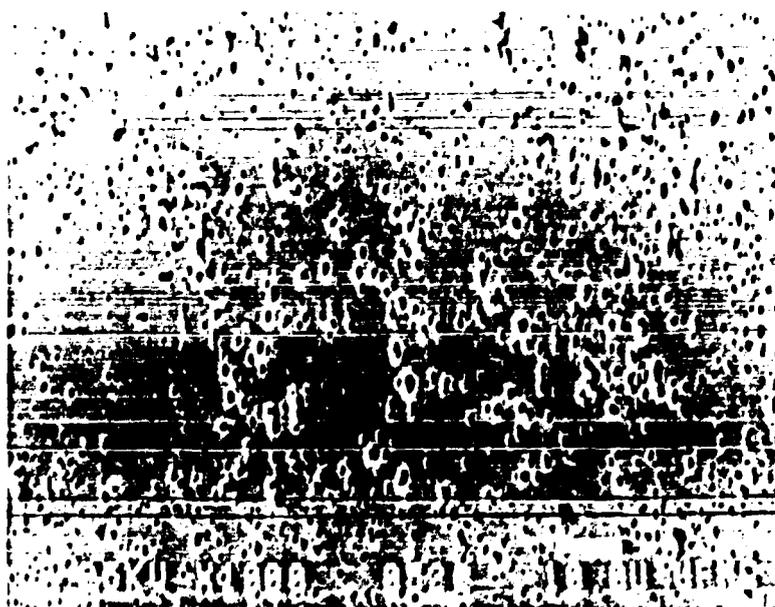


FIGURA 48 : 1200^oC (1h CO₂/1h H₂)



FIGURA 49 : 1300°C (1h CO₂/1h H₂)

As figuras 50 e 51 apresentam a distribuição do tamanho de grãos para uma pastilha sinterizada a 1100°C (1h CO₂/1h H₂) e 1650°C (3h H₂), respectivamente.

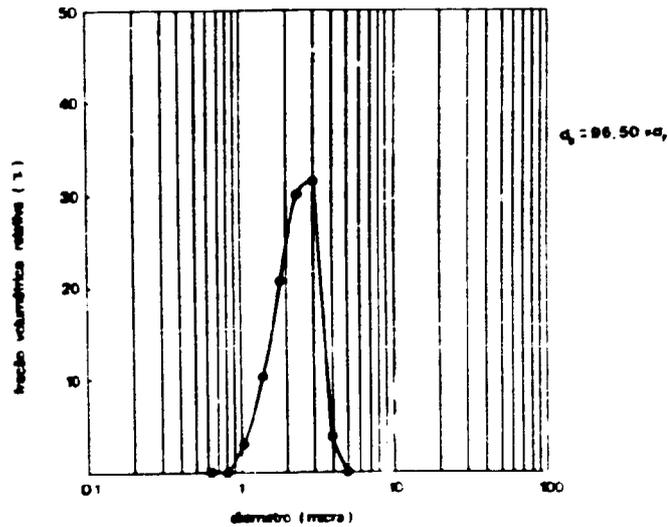


FIGURA 50 : DISTRIBUIÇÃO DE GRÃOS NA ATMOSFERA OXIDANTE A 1100°C (1h CO₂/1h H₂)

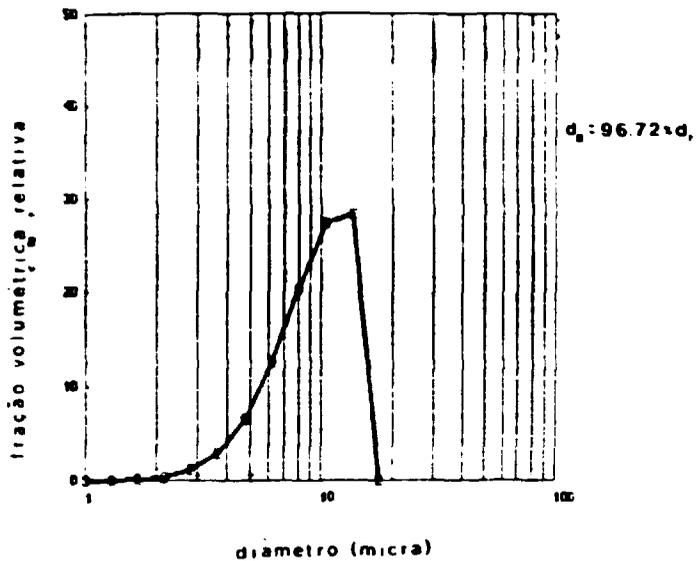


FIGURA 51 : DISTRIBUIÇÃO DE GRÃOS NA ATMOSFERA REDUTORA A 1650°C (3h)

Embora as pastilhas apresentem densidades próximas, a atmosfera redutora provoca um crescimento maior dos grãos, isto ocorre primeiro porque a temperatura de sinterização é muito maior do que a do processo em atmosfera oxidante ; segundo, porque o tempo de sinterização também é maior o que proporciona o crescimento dos grãos.

Em atmosfera oxidante a cinética do processo é extremamente rápida; o material densifica em uma temperatura e tempo menores de maneira que não há tempo suficiente para o crescimento destes grãos.

Na atmosfera oxidante encontramos grãos na faixa de $2\mu m-3\mu m$ enquanto que, na atmosfera redutora, esta faixa está entre $5\mu m-15\mu m$.

5.4 - Estequiometria

O ciclo de sinterização em atmosfera oxidante consiste em duas etapas: sinterização em atmosfera de CO_2 e redução da relação O/U em atmosfera redutora (H_2).

De acordo com a figura 15 o processo em questão primeiramente densifica as pastilhas de UO_2 reduzindo-as posteriormente.

O desvio da estequiometria do UO_{2+x} é mantido durante a sinterização. Para comprovar este fato, realizaram-se ensaios nas três temperaturas, 1100, 1200 e 1300°C utilizando só CO_2 para verificar qual era a relação O/U atingida. Os resultados encontram-se na tabela 6.

TABELA 6 : RELAÇÃO O/U UTILIZANDO SÓ CO_2

TEMPERATURA	RELAÇÃO O/U
1100°C	2,20 ± 0,01
1200°C	2,20 ± 0,01
1300°C	2,20 ± 0,01

Em seguida, partiu-se para a análise da estequiometria das pastilhas de UO_2 sinterizadas em atmosfera oxidante. Os resultados encontram-se na tabela 7.

Verificou-se que para as temperaturas superiores a 1200°C foram obtidos valores de $2,00 \pm 0,01$ e, para a temperatura de 1100°C, encontraram-se valores elevados. A provável causa disto pode ter sido a alta densificação (fig. 15), ou seja, a velocidade de densificação é extremamente alta provocando que a

superfície externa densifique de tal maneira que causa o fechamento da maioria dos poros, o que dificulta a redução do material já que praticamente não existem caminhos pelos quais o gás redutor (H_2) possa difundir. Deve-se salientar que o H_2 é utilizado apenas com a finalidade de reduzir o UO_{2+x} para UO_2 estequiométrico. Esse problema pode ser solucionado pela adição de formador de porosidade que provavelmente reduzirá a taxa de densificação facilitando a redução do material.

TABELA 7 : ESTEQUIOMETRIA DAS PASTILHAS SINTERIZADAS EM ATMOSFERA OXIDANTE

CONDIÇÃO	ESTEQUIOMETRIA (O/U)
1100 ^o C (1hCO ₂ /1hH ₂)	2,09 ± 0,01
1100 ^o C (2hCO ₂ /1hH ₂)	2,15 ± 0,01
1100 ^o C (3hCO ₂ /1hH ₂)	2,15 ± 0,01
1200 ^o C (1hCO ₂ /1hH ₂)	2,01 ± 0,01
1200 ^o C (2hCO ₂ /1hH ₂)	2,01 ± 0,01
1200 ^o C (3hCO ₂ /1hH ₂)	2,01 ± 0,01
1300 ^o C (1hCO ₂ /1hH ₂)	2,01 ± 0,01
1300 ^o C (2hCO ₂ /1hH ₂)	2,01 ± 0,01
1300 ^o C (3hCO ₂ /1hH ₂)	2,01 ± 0,01

5.5 - Conclusões

A faixa de distribuição de grãos para pastilhas de UO_2 encontrada na literatura situa-se entre 3-30 μm /6, 36, 37/. Neste trabalho obtivemos para a temperatura de 1100 $^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2) ; 1100 $^{\circ}C$ (2h CO_2 /1h H_2) e 1100 $^{\circ}C$ (3h CO_2 /1h H_2) uma distribuição de tamanho de grão monomodal com tamanho médio entre 2-3 μm ; 4-5 μm e 3-4 μm , respectivamente.

No caso de 1100 $^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2) este valor médio está abaixo do indicado mas isto não desqualifica o combustível pois, este problema pode ser solucionado aumentando-se o tempo de sinterização nesta temperatura, o que provocará o processo de solarização ou seja, o crescimento dos grãos.

Para o caso das temperaturas mais elevadas, 1200 $^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2) e 1300 $^{\circ}C$ (1h CO_2 /1h H_2), além do tamanho médio de grão estar dentro da faixa indicada passamos a ter uma estrutura bimodal. De acordo com Assman /71/ a formação das diferentes estruturas depende do grau de oxidação do urânio onde o crescimento de grão começa.

A vantagem da estrutura bimodal é a de que os grãos pequenos aumentam a plasticidade do UO_2 enquanto que os grãos maiores proporcionam estabilidade a estrutura.

Outro aspecto importante que determina a performance da pastilha é a porosidade, no que diz respeito a forma e a distribuição.

A análise da distribuição de poros foi realizada utilizando-se o método Saltikovy /72/ onde verificamos que para 1100 $^{\circ}C$ o tamanho médio de poro encontra-se entre 1-2 μm , dentro da faixa recomendada (1-10 μm). No entanto a medida que a temperatura aumenta a faixa da distribuição aumenta, o que indica o aparecimento de poros maiores responsáveis pela queda da densidade provocada pelo fenômeno de coalescência.

Analisando o que acontece com o tamanho de grão na atmosfera oxidante e na redutora, verificamos que, na primeira estamos com um tamanho médio de grão muito pequeno (2-3 μm) quando comparado com a atmosfera redutora (5-15 μm).

Como foi dito anteriormente, isto acontece porque na atmosfera oxidante a densificação é extremamente rápida não havendo tempo suficiente para o crescimento dos grãos, enquanto que no processo convencional além da temperatura ser extremamente alta o tempo de sinterização também é alto proporcionando assim o crescimento dos grãos.

As densidades sinterizadas obtidas na temperatura escolhida (1100 $^{\circ}\text{C}$) também se apresentaram elevadas. Este fato pode ser minimizado pela utilização de formador de porosidade (U_3O_8) que fará com que a densidade sinterizada diminua.

Sendo assim, o processo torna-se viável já que os parâmetros recomendados para o bom desempenho do combustível foram alcançados.

O processo utiliza um gás mais barato (CO_2) do que o do processo convencional (H_2).

O ciclo de sinterização cai em ~ 50%, acarretando uma redução do consumo de energia, além de proporcionar uma maior produção de pastilhas de UO_2 .

5.6 - Sugestões

Continuação do trabalho utilizando U_3O_8 e comparando os resultados com os deste trabalho, tanto do ponto de vista da densidade quanto da estequiometria.

Utilização da técnica de dilatométrica para o estudo das etapas de difusão do processo.

Estudar a influência da velocidade de aquecimento sobre o processo de sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ MANDIL, I.H. & SCOTT, R.G. Uranium dioxide and its application to nuclear power reactors. In: BELLE, J. ed. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington, D.C., USAEC, 1961. p. 1-32.
- /2/ KAPLAN, I. Física Nuclear. 2. ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1978, p. 525 - 555.
- /3/ SIMNAD, M.T. A Brief History of Power Reactor Fuels. *J. Nucl. Mater.*, 100 : 93-107, 1988.
- /4/ SAUTERON, J. *Les Combustibles Nucléaires*. Paris, Hermann, 1965. p. 65-74. (*Les Actualités scientifiques et industrielles*, 1322).
- /5/ PERROTA, J. A. *Engenharia do Núcleo de Reatores*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1987. (Curso de introdução à energia nuclear).
- /6/ AMBRÓZIO, F. F.^o ; FOGAÇA, N. F.^o ; DERZ, H. *Exame de Pós-Irradiação de uma Vareta Combustível Experimental tipo PWR*. Julich, Kernforschungsanlage, 1980. (KFA-ZBB-TN-41/80).
- /7/ SANTOS, T.D.S. Combustíveis cerâmicos e grafita. Rio de Janeiro, CNEN, 1961. (Série engenharia nuclear). p. 7-11.
- /8/ NISHIOKA, I. *Caracterização de Pós de UO₂ para Sinterização*. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).

- /9/ CINTRA, S.H.L.; GENTILLE E.F.; NISHIOKA I.; ABRÃO M.A.S.; AMBRÓSIO F.F.º Análise de Variáveis de Processo de Fabricação de Placas com Núcleo de Dispersões Al-U₃O₈. *Rev. Ass. Bras. Metal.*, 146(26): 31-44, 1970.
- /10/ CAMERON, I.R. *Nuclear Fission Reactors*. New York, Plenum, 1992.
- /11/ LEITÃO, C.B.Jr. *Estudo dos Parâmetros de Processo de Redução do Tricarbonato de Amônio e Uranilo a Dióxido de Urânio em Forno de Leito Fluidizado*. São Paulo, 1992 (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- /12/ KUMMERER, K. *Werkstoffe der Kerntechnik*, Karlsruhe, Braun, 1980.
- /13/ ASSMAN, H. & BAIRIOT, H. Process and product control of oxide Powder and pellets for reactor fuel application. In : INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel*. Vienna, 1983. (Technical Report Series, 221).
- /14/ BRANDBERG, S.G. The Conversion of UF₆ to UO₂. *Nucl. Tech.*, 18: 177-184, 1972.
- /15/ ASSMAN, H. & BECKER, M. Technology of UO₂ Fuel Fabrication by AUC Powder Process. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 31:147-152, 1979.
- /16/ KONDAL, R.N.; KATIYAR, S.H.C.; SINHA, K.K.; GUPTA, U.C.; RAJENDRAM, R.; PATRO, J.B.; CHANDRAMOULI, V.A.; KRISHNAU, T.S. Technological Aspects of UO₂ Fuels - Characterisation and Quality Control. *J. Nucl. Mater.*, 81: 171-176, 1979.

- /17/ VOLLATH, D. Production of uranium dioxide pellets and other shapes. In: GMELIN INSTITUT FUER ANORGANISCHEMIE. *Gmelin handbook of inorganic chemistry*. 8. ed. Berlin, Springer, 1984. p. 75-95.
- /18/ SANTOS, L.R. *Unidade Piloto de Obtenção do Tricarbonato de Amônio e Uranilo*. São Paulo, 1989. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- /19/ FREITAS, C.T. & SANTOS, T.D.S. *Sinterização em Atmosfera Redutora e Retificação de Pastilhas de Óxidos de Urânio no IPEN*. São Paulo. (Publicação IPEN)
- /20/ FREITAS, C.T. *Uranium Dioxide Sintering Kinetics and Mechanisms under Controlled Oxygen Potentials*. São Paulo, junho, 1980. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica). (IEA-141).
- /21/ RIELLA, H.G.; FOGAÇA, N.F⁰.; LAINETTI, P.E.O. *Análise da Influência da Temperatura e Atmosfera no Processo de Redução do Tricarbonato de Amônio Uranilo - TCAU*. In : UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, CBECIMAT; *Anais do 7º Congresso realizado em Florianópolis, dez. 1986*. Florianópolis, 1986.
- /22/ MING, Y.P.; BAO, M.C.; HSU, N.N. The Conversion of UO₂ via AUC Study of Precipitation, Chemical Variation and Powder Properties. *J. Nucl. Mater.*, 99: 135-147, 1981.
- /23/ CHOI, C.S.; PARK, J.H.; KIM, E.H.; SHIN, H.S. and CHANG, J.S. The Influence of AUC Powder Characteristics on UO₂ Pellets. *J. Nucl. Mater.*, 153: 148-155, 1988.
- /24/ ASSMAN, H. & STEHLE, H. Oxide fuel for LWR: a standardized industrial product. In : *Modern Ceramics Technology: 4 th International Meeting on Modern Ceramics Technology, held in Saint Vincent, Italy, May, 28-31, 1979*. s.l., s.c.p. s.d..

- /25/ SILVA, A.T. & NETO, A.M. Utilização do Código Frapcon-1 na Especificação de Parâmetros de Projeto de Pastilhas de UO_2 de PWRs. In :ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. *Energia nuclear : Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, 24 - 29 abril de 1988.* Rio de Janeiro, 1988. v.1, p. 297-303.
- /26/ VARELA, J.A. & LONGO, E. Princípios de Sinterização em Estado Sólido - Parte II - Sinterização de Compactos Reais. *Cerâmica*, 30(172), 1984.
- /27/ BELLE, J. ed. *Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications.* Washington D. C., USAEC, 1961.
- /28/ GÖTZMANN, O. & HEUVEL, H.J. Einfluss von Verunreinigungen auf die hüllinnenkorrosion von stahlumhüllten Oxidischen Brennstäben. *J.Nucl. Mater*, 81: 231-239, 1979.
- /29/ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Specification for Sintered Uranium Dioxide Pellets.* April,27,1979 (ASTM-C776-79). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 45 : Nuclear standard, p.543-547.
- /30/ CLAYTON, J.C. Characterization of uranium dioxide. In: BELLE, J. ed. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications.* Washington, 1961. p. 91.
- /31/ VOLLATH, D.; ELBEL, H.; MANIKA, E. Fabrication, characterization and quality control of nuclear fuel ceramics.In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel.* Vienna, 1983. (Technical Report Series, 221).
- /32/ RIELLA, H.G.; MARTINEZ, L.G.; IMAKUMA, K. Determination of Crystallite Size in UO_{2+x} Powder by D-R. *J. Nucl. Mater.*, 153: 71-75, 1988.

- /33/ GLODEANU, F.; SPINZI, M.; BALAU, V. Correlation Between UO_2 Powder and Pellet Quality in PWR Fuel Manufacturing. *J. Nucl. Mater.*, 153: 156-159, 1988.
- /34/ RIELLA, H.G. Noções Básicas sobre Metalurgia do Pó. São Paulo, 1985. (IPEN, CNEN/SP).
- /35/ PEEHS, M.; ASSMAN, H.; MANZEL, R. Progress in oxidative sintering of UO_2 - fuels pellets. (NIKUSI). In : INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *Improvements in water reactor fuel technology and utilization : proceedings of international symposium on ... , held in Stockholm, Sept. 15-19, 1986.* Vienna, 1987. p. 15-19.
- /36/ MAIER, G.; ASSMAN, H.; DORR, W. Resinter Testing in Relation to in-pile Densification. *J. Nucl. Mater.*, 153: 213-220, 1988.
- /37/ ASSMAN, H.; DORR, W.; PEEHS, M. Control of UO_2 Microstructure by Oxidative Sintering. *J. Nucl. Mater.*, 140 : 1-6, 1986.
- /38/ THÜMLER, F.; THOMNA, W. The Sintering Process. *Metallurgical Reviews.*, 115: 69-103, 1967.
- /39/ ROSA, C.S. *Influência do Grau de Homogeneização nas Propriedades Mecânicas de Ligas Fe-Mo Sinterizadas.* Santa Catarina (Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina).
- /40/ MASUDA, Y. & WATANABE, R. Ostwald ripening processes in the sintering of metal powders In: KUCZYNSKI, G.C. ed. *Sintering processes.* New York, Plenum, 1980. (Materials Science Research, 13). p. 39-50.

- /41/ SHAW, N.J. Densification and Coarsening During Solid State of Ceramics: A Review of the Models. I - Densification. *Powder Metall. Int.* 21(3): 16-21, 1989.
- /42/ JOHNSON, J. R. & SOWMAN, H.G. Sintering of uranium dioxide. In: BELLE, J. ed. *Uranium dioxide: properties and nuclear applications*. Washington, 1961. p. 91.
- /43/ KLEIN, A.N. Apostila da Disciplina de Metalurgia do Pó e Cerâmicos - Pós Graduação - Universidade Federal de Santa Catarina, 1985.
- /44/ KUCZYNSKI, G.C. Theory of solid state sintering. In: LESZYNSKI, W. ed. *Powder metallurgy: proceedings of the international conference, held in New York, June 13-15, 1960*. New York, Interscience, 1961. p. 11-30.
- /45/ FOGAÇA, N.F.^o Estudo da Sinterização de Pós de U_3O_8 por Dilatometria., São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- /46/ ASHBY, M.F. A First Report on Sintering Diagrams. *Acta Metall.*, 22: 275-289, 1975.
- /47/ BROOK, R.J. *Sintering of Ceramics Powders*. Department of Ceramics - University of Leeds - Class Notes.
- /48/ PASK, J.A. & HOGE, C.E. *Thermodynamics Aspects of Solid State Sintering*.
- /49/ SUGISAKI, M.; SATO, S.; FURUYA, H. Solid Phase Thermal Diffusion as a Mechanism for Oxygen Redistribution in UO_{2+x} and $(U,Pu)O_{2+x}$. *J. Nucl. Mater.*, 97: 79-87, 1981.
- /50/ EADIE, R.L.; WILKINSON, D.S.; WEATHERLEY, G.C. The rate of Shrinkage During the Initial Stage of Sintering. *Acta Metall.*, 22: 1185-1192, 1974.

- /51/ BLENDALL, J.E. & HANDWERKER, C.A. Effect of Chemical Composition on Sintering of Ceramics. *J. of Crystal Growth*. 75:138-160, 1986.
- /52/ COBLENTZ, W.S.; DYNYS, J.M.; CANNON, R.M.; COBLE, R.L. In: Sintering Process, In : KUCZYNSKI, G.C., ed. *Initial Stage Solid State Sintering Models : A Critical Analysis and Assesment*.
- /53/ COBLE, R.L. Sintering Crystalline Solids I Intermediate and Final State Diffusion Models. *J. Appl. Phys.*, 32(5): 787-792, 1961.
- /54/ BEERE, W. The Second Stage Sintering Kinetics of Powder Compacts. *Acta Metall.*, 23: 139, 1975.
- /55/ GIRIFALCO, L.A. *Atomic migration in crystals*. New York, Blaisdell, 1964. p. 42-54.
- /56/ FRENKEL, J. Viscous Flow of Cristalline Bodies under the Action of Surface Tension. *J. Physics (URSS)*, 9: 385, 1945.
- /57/ VAN VLACK, L.H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo, Edgard Bluecher, 1973.
- /58/ MUCILLO, E. *Sinterização de Materiais Cerâmicos*. São Paulo, Universidade de São Paulo, s.d. (Apostila de curso).
- /59/ STUART, W.I. & ADAMS, R.B. Effect of Sintering Atmosphere on Density of Uranium Dioxide Pellets. *J. Nucl. Mat.* 197(8):201-204.
- /60/ VOLLATH D. *Production of Uranium Dioxide Pellets and Other Shapes*. Karlsruhe, Federal Republic of Germany. (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 4, suppl.. C4). p. 75-95.

- /61/ RUNFORS, V.; SCHÖNBERG, N.; KIESSLING, R. The Sintering of Uranium Dioxide. In : UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy : proceedings of the international conference, held in Geneva, Sept.1-13, 1958, v.6.: Basic metallurgy and fabrication of fuels.* New York, 1958. p.569-589.
- /62/ WILLIAMS, J.; BARNES, E.; SCOTT, R.; HALL, A Sintering of Uranium Oxides of Compositions UO_2 to U_3O_8 in Various Atmospheres. *J. Nucl.Mater.* 1: 28-38, 1958.
- /63/ AMATO, I.; COLOMBO, R.L., PROTTI, A.M. Sintering of UO_2 in CO_2 atmosphere. Letters to the editors, 137-140.
- /64/ UNE, K. & YUDA, R. Effect of Sintering Atmosphere on the Densification of $UO_2-Gd_2O_3$ Compacts. *J. Nucl. Mater.*, 178: 193-203, 1991.
- /65/ ASSMAN, H. DÖRR; W.; PEEHS, M. Advantages of the Oxidative UO_2 Sintering Process - NIKUSI. *ENC - 4 Transactions*, 4:233, 1986.
- /66/ DÖRR, W & ASSMANN, H.. Sintering of UO_2 at low temperatures.- In : *Energy and ceramics.* Amsterdam, Elsevier, 1980. p. 913-923.
- 67/ MATZKE, H.J., In : *Plutonium and other Actinides.* BLANCK, H. & LINDENER, R. eds., p. 801-831, 1979.
- /68/ BELLE, J. Properties of uranium dioxide In: United Nations. *Peaceful uses of atomic energy : Proceedings of the international conference, held in Geneva, Sep. 1-13 1958, v. 6: Basic metallurgy and fabrication of fuels.* New York, 1958. p.569-589.
- /69/ HIRCHHORN, J.S., - *Introduction to powder metallurgy.* New York, American Powder Institute, 1969. p.205.

/70/ FERRAZ, W. B. Cinética da Sinterização de Pastilhas de (Th,5%) durante estágio inicial. Belo Horizonte s.d. (Dissertação de Mestrado - Universidade de Belo Horizonte).

/71/ ASSMAN, H., DÖRR, W and PEEHS, M. Oxide Fuels with Controlled Microstructure. *J. Am. Ceram. Society*, 67: 9, 1984.